

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

BÁRBARA DARÓS DE LELIS FERREIRA

**PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS EM CINÉTICA QUÍMICA E
RECONSTRUÇÃO DE IMAGENS**

Belo Horizonte

2016

UFMG/ICEx/ DQ. 1.169^a
T. 525^a

BÁRBARA DARÓS DE LELIS FERREIRA

**PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS EM CINÉTICA QUÍMICA E
RECONSTRUÇÃO DE IMAGENS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

Belo Horizonte

2016

F345p
2016
T

Ferreira, Bárbara Darós de Lelis
Problemas diretos e inversos em cinética química e
reconstrução de imagens [manuscrito] / Bárbara Darós
de Lelis Ferreira. 2016.
iii, 158 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga.
Coorientadora: Rita de Cássia de Oliveira
Sebastião.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

1. Físico-química - Teses 2. Problemas inversos
(Equações diferenciais) - Teses 3. Redes neurais -
Teses 4. Imagens fotográficas - Teses 5. Ressonância
magnética - Teses I. Braga, João Pedro, Orientador II.
Sebastião, Rita de Cássia de Oliveira, Co-orientadora
III. Título.

CDU 043



"Problemas Diretos e Inversos em Cinética Química e Reconstrução de Imagens"

Bárbara Darós de Lelis Ferreira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. João Pedro Braga - Orientador
UFMG


Profª. Rita de Cássia de Oliveira Sebastião - Coorientadora
UFMG


Profª. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG


Prof. Alexandre Soares Leal
CDTN


Prof. Alexandre Gurgel
UFV


Prof. Tullio Matencio
UFMG

Belo Horizonte, 01 de agosto de 2016.

AGRADECIMENTOS

Em mais uma etapa concluída, eu não poderia deixar de agradecer primeiramente a Nossa Senhora das Graças por estar sempre intercedendo junto a Deus e em conjunto por estar sempre presente em minha vida, me guardando, me iluminando e me guiando.

Aos meus pais, Elisabeth e João Lúcio, por me darem apoio nos momentos mais difíceis e por nunca medirem esforços para que eu alcançasse meus objetivos. À minha irmã Cathia pelo companheirismo em cada momento de minha vida.

Gostaria de agradecer, de uma maneira especial, aos meus pais pesquisadores, os professores João Pedro Braga e Rita de Cássia de Oliveira Sebastião, por nesses seis anos, juntamente com dois do mestrado, souberam transmitir o entusiasmo e o amor pela pesquisa. Além do conteúdo apresentado nesse trabalho, o compromisso, a ética, o comprometimento e nem deixar abater diante das dificuldades e fazer dessas um instrumento para atingir o objetivo.

Aos amigos da química e da vida sejam eles da UFV e UFMG, pelo apoio e principalmente, aos amigos do LDMA pelas discussões enriquecedoras de conhecimento sobre os trabalhos ali desenvolvidos.

As agências de fomento: FAPEMIG, CNPq, pelo apoio concedido ao longo da execução deste projeto.

RESUMO

Matematicamente os fenômenos naturais podem ser classificados como problemas diretos ou inversos. O primeiro consiste em determinar os efeitos, ou seja, as propriedades macroscópicas de um sistema; já o segundo determina as causas, ou seja, as propriedades microscópicas de um sistema. Porém, na maioria das vezes, a resolução de problemas inversos envolvem matrizes mal condicionadas, requerendo, assim, técnicas robustas e elaboradas como a Decomposição em Valores Singulares e a rede neural artificial, principalmente a *MultiLayer Perceptron* e Hopfield. Essas metodologias foram utilizadas neste trabalho na resolução de problemas diretos e inversos de cinética química e de imagem. Essa tese pode ser dividida em três momentos, sendo o primeiro dedicado a uma breve discussão desta linha de pesquisa, bem como das metodologias empregadas em sua resolução. No segundo momento, esses princípios numéricos e teóricos são aplicados na área de cinética química através de três trabalhos: 1) no estudo da decomposição de fármacos, em especial o Efavirenz e a Lamivudina presentes no coquetel anti-HIV; 2) no estudo da decomposição das espumas rígidas de poliuretanos com e sem adição de alumina proveniente de rejeito industrial, utilizadas na construção civil como retardantes de chama. Ambos os trabalhos de decomposição utilizaram dados experimentais de análise térmica. E 3) na recuperação das constantes de velocidade da combustão do metano a partir do modelo modificado de Westbrook-Dryer, além de realizar sua certificação. Finalmente, no terceiro momento, discute-se o processamento da imagem digital, particularmente a reconstrução de imagem que pode ser tratada como um problema inverso. Dessa forma, essa base teórica foi aplicada em dois trabalhos de recuperação de imagens pelo método de retroprojeção, em especial nas imagens médicas de Tomografia Computadorizada e de Ressonância Magnética Nuclear.

Palavras-chaves: Problemas Inversos Mal Condicionados, Rede Neural de Hopfield, Rede Neural MLP, Cinética Química, Combustão, Reconstrução de Imagem, Tomografia Computadorizada, Ressonância Magnética Nuclear.

DIRECT AND INVERSE PROBLEMS IN CHEMICAL KINETIC AND IMAGE RECONSTRUCTION

ABSTRACT

Natural phenomena can be mathematically classified as direct or inverse problems. Direct problems are recommended to determine the effects, that is, the macroscopic properties of the system, and inverse problems involve the causes, the microscopic properties of the system. However, on most occasions, resolution of inverse problems involve poorly conditioned matrices, thus requiring robust and elaborate techniques like Singular Value Decomposition and artificial neural network, especially MLP and Hopfield. In this study, these methodologies are used to solve direct or inverse problems of chemical kinetics and image. This thesis is divided into three steps, with the first devoted to a brief discussion of this research, as well as the methods used in its resolution. At the second step, numerical and theoretical principles are applied in the chemical kinetics area through three works: 1) study of decomposition of drugs, in particular Efavirenz and Lamivudine in anti-HIV cocktail; 2) study of decomposition of rigid polyurethanes foams, with and without addition of alumina from industrial waste, which are used in construction as flame retardants. Both decomposition studies used experimental data of thermal analysis. 3) Study on the combustion of methane to recover rate constants from the modified Westbrook –Dryer model, besides carrying out its certification. Finally, the third step discusses digital image processing, particularly image reconstruction treated as an inverse problem. Thus, this theoretical basis was applied in two image recovery work by the backprojection method, especially in CT and MRI medical imaging.

Keywords: Ill-Conditioned Inverse Problem, Hopfield Neural Network, MLP Neural Network, Chemical Kinetics, Combustion, Image Reconstruction, Computed Tomography, Magnetic Resonance Imaging.

Lista de Abreviaturas

3D	Três dimensões.
3TC	Fármaco antirretroviral Lamivudina.
A.C	Antes de Cristo.
Am ₄	Modelo cinético de Avrami-Erofeev.
Am ₂	Modelo cinético de Avrami-Erofeev.
AU	Modelo cinético de Avrami-Erofeev.
BF	Algoritmo de retroprojeção sem filtro, do inglês <i>backprojection</i> .
BFP	Algoritmo de retroprojeção com filtro, do inglês <i>filter backprojection</i> .
Cap	Capítulo.
CEEC-TAC3	3 rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry.
Cond	condicionamento de uma matriz.
CSF	Fluído cérebro-espinhal, do inglês <i>cerebrospinal fluid</i> .
D ₁	Modelo cinético de difusão em uma dimensão.
D ₂	Modelo cinético de difusão em duas dimensões.
D ₃	Modelo cinético de difusão em três dimensões.
D ₄	Modelo cinético de difusão de Ginstling-Brounshtein.
DCKM	Modelo químico cinético detalhado.
DP	Densidade protônica.
EFV	Fármaco antirretroviral Efavirenz.
EPI	Imagem eco planar, do inglês <i>echo-planar imaging</i> .
ERPU	Espumas rígidas de Poliuretano
ERPU-0%Al ₂ O ₃	Espumas rígidas de Poliuretano sem adição de alumina.
ERPU-10%Al ₂ O ₃	Espumas rígidas de Poliuretano com adição de alumina.
F ₁	Modelo cinético.
FFT	Transformada rápida de Fourier, do inglês <i>Fast Fourier Transform</i> .

Fig	Figura.
FLAIR	Recuperação da inversão da atenuação do fluido, do inglês <i>fluid attenuation inversion recovery</i> .
fMRI	Imagem funcional de ressonância magnética, do inglês <i>Functional Magnetic Resonance Imaging</i> .
FOV	Campo de visão, do inglês <i>field of view</i> .
FUNED	Fundação Ezequiel Dias.
GRE	Sequencia de gradiente de eco, do inglês <i>gradient echo sequences</i> .
HIV	Vírus da imunodeficiência humana, do inglês <i>Human Immunodeficiency Virus</i> .
ILT	Transformada inversa de Laplace, do inglês <i>Inverse Laplace Transform</i>
MLP	Rede neural artificial de Multicamadas <i>Perceptron</i> , do inglês <i>MultiLayer Perceptron</i>
MRI	Imagem de ressonância magnética, do inglês <i>Magnetic Resonance Image</i> .
M_x	Componente da magnetização no eixo X.
M_y	Componente da magnetização no eixo Y.
M_z	Componente da magnetização no eixo Z.
NEX	Número de repetições da sequência de pulso.
PD	Problema direto.
PI	Problema inverso.
PU	Poliuretano.
Pixel	Elemento de imagem, do inglês <i>Picture elemento</i> .
rf	Radiofrequências.
R_1	Modelo cinético de contração linear.
R_2	Modelo cinético de contração superficial.
R_3	Modelo cinético de contração volumétrica.
Ram-Lak	Filtro de imagem em homenagem aos pesquisadores Ramachandran-Lakshminarayan.
RGB	Sistema de cores vermelho, verde e azul, do inglês <i>red-green-blue</i> .
RMN	Ressonância magnética nuclear.
RNA	Rede neural artificial.

RNH	Rede neural artificial de Hopfield.
Shepp-Logan	Filtro de imagem em homenagem aos pesquisadores Larry Shepp and Benjamin F. Logan.
STIR	Recuperação da inversão de tempo curto, do inglês <i>short tau inversion recovery</i> .
SVD	Decomposição em Valores Singulares, do inglês <i>singular value decomposition</i> .
T ₁	Tempo de relaxação longitudinal.
T ₂	Tempo de relaxação transversal.
Tab	Tabela.
TC	Tomografia Computadorizada.
TCP	Tris(dicloropropilfosfato).
TE	Tempo de eco.
Temp	Temperatura.
TG	Termogravimetria, do inglês <i>thermo gravimetry analysis</i> .
TR	Tempo de repetição.
TSE	Eco spin turbo, do inglês <i>turbo spin echo</i> .
Voxel	Elemento de volume, do inglês <i>volume element</i> .
WD	Modelo de Westbrook-Dryer
WD-modificado	Modelo modificado de Westbrook-Dryer

Lista de Figuras

Figura 2.01 – Representação esquemática dos problemas: Direto e Inverso.	7
Figura 2.02 – Comparação entre os neurônios: artificial e biológico.	14
Figura 2.03 – Esquema de rede neural artificial <i>MultiLayer Perceptron</i> .	16
Figura 2.04 – Esquema da rede neural artificial de Hopfield.	17
Figura 3.01 – Representação das estruturas químicas das substâncias a) Efavirenz, b) Lamivudina e c) do monômero de poliuretano, respectivamente.	21
Figura 3.02 – Esquema do algoritmo da rede neural MLP aplicada à decomposição de sólidos.	25
Figura 3.03 – Curva de TG para amostras dos fármacos anti-HIV: a) Efavirenz e b) Lamivudina, respectivamente.	28
Figura 3.04 – Isotermas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras do Efavirenz nas temperaturas a) 172°C, b) 173°C, c) 174°C, d) 175°C e e) 178°C, respectivamente.	29
Figura 3.05 – Isotermas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras da Lamivudina nas temperaturas: a) 215°C, b)220°C, c)223°C, d)225°C, e)228°C, f)230°C, g)237°C, h)240°C e i) 250°C, respectivamente.	30
Figura 3.06 – Curva de TG para amostras das espumas rígidas de poliuretano contendo glicolato a) sem adição de carga e b) com adição de 10% de alumina, respectivamente.	32
Figura 3.07 – Isotermas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras de espumas rígidas de poliuretano contendo glicolato como agente reticulador sem adição de carga (ERPU-0%Al ₂ O ₃) nas temperaturas: a)220°C, b)228°C, c)230° e d)232°C, respectivamente.	33
Figura 3.08 – Isotermas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras de espumas rígidas de poliuretano contendo glicolato como agente reticulador e adição de 10% de Alumina (ERPU-10%Al ₂ O ₃) nas temperaturas: a)220°C, b)228°C, c)230° e d)232°C, respectivamente.	34
Figura 3.09 – Valores dos erros residuais das redes neurais MLP (*) e dos modelos a) R1(O) para o Efavirenz e b) D4 (O) para a Lamivudina, respectivamente.	41
Figura 3.10 – Valores da contribuição dos modelos cinéticos D ₁ (*), D ₂ (O), D ₃ (∇), D ₄ (□), R ₁ (x), R ₂ (Δ), R ₃ (+), Am ₄ (◇), Am ₂ (☆), Au (◻) e F ₁ (▷) na rede neural MLP proposta para as amostras de a) Efavirenz e b) Lamivudina, respectivamente.	42

- Figura 3.11** – Valores das constantes de velocidades cinética em função do inverso da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para os modelos cinéticos a,b) D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (\square), R_1 (\times), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (\diamond), Am_2 (\star), Au (\square) e F_1 (\blacktriangleright) e para o modelo c) R1 e d) D4 para o Efavirenz e a Lamivudina, respectivamente. 43
- Figura 3.12** – Valores dos erros Residuais das redes neurais MLP (*) e do modelo R3 para as espuma rígida de poliuretano c) ERPU-0% Al_2O_3 (O) e d) ERPU-10% Al_2O_3 (O) respectivamente. 49
- Figura 3.13** – Valores da contribuição dos modelos cinéticos D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (\square), R_1 (\times), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (\diamond), Am_2 (\star), Au (\square) e F_1 (Δ) na rede neural MLP para as amostras de espumas rígidas de poliuretano: a) ERPU-0% Al_2O_3 e b) ERPU-10% Al_2O_3 respectivamente 50
- Figura 3.14** – Valores das constantes de velocidades cinética em função do inverso da temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para os modelos cinéticos a,b) D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (\square), R_1 (\times), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (\diamond), Am_2 (\star), Au (\square) e F_1 (\blacktriangleright) e para o modelo R3 para as espumas rígida de poliuretano c) ERPU-0% Al_2O_3 e b) ERPU-10% Al_2O_3 ,respectivamente. 51
- Figura 4.01** – Esquema Simplificado da Combustão do Metano proposto por Adžić e colaboradores. 57
- Figura 4.02** – Fração Molar das espécies (\square) O_2 , (\circ) CH_4 , (*) CO , (+) CO_2 e (Δ) H_2O em *plug-flow* para o modelo WD-modificado a partir da integração numérica das eq. (4.07-4.11). 62
- Figura 4.03** – Fração Molar das espécies (\square) O_2 , (\circ) CH_4 , (*) CO em *plug-flow* para o modelo WD-modificado apresentado por Anderson et. al 2009. 63
- Figura 4.04** – Evolução temporal dos estados dos neurônios a partir das constantes de velocidades exatas e das concentrações simuladas de a) monóxido e b) dióxido de carbono. 65
- Figura 4.05** – Erros residuais na recuperação das concentrações de CO e CO_2 ao adicionar ruídos experimentais nos dados simulados. 66
- Figura 4.06** – Curvas de sensibilidade das espécies químicas (\square) O_2 , (*) CO , (+) CO_2 e (Δ) H_2O envolvidas no modelo WD-modificado com suas respectivas constantes k_1 , k_2 e k_3 . 69
- Figura 4.07** - Comportamento das espécies (\square) O_2 , (\circ) CH_4 , (*) CO , (+) CO_2 e (Δ) H_2O presentes no Biogás descrito pelo modelo WD-modificado a partir das constantes de velocidades recuperada pela rede neural de Hopfield. 71
- Figura 5.01** – Imagem digital de a)1921, b)1929, c)2016, d) Lua, e) TC e f) fMRI. 75
- Figura 5.02** – Convenção do sistema de coordenadas em imagem digital. 76

Figura 5.03 – Representação do fenômeno de <i>aliasing</i> , sinal a ser digitalizado (-), sinal reconstruído não respeitando o limite de Nyquist (-).	77
Figura 5.04 – Efeitos da redução da resolução espacial a) 256x256, b)64x64, c)16x16, e efeitos da redução dos níveis de cinza em uma imagem 512x512 pixels d) 64, e) 16 e f)2, respectivamente.	78
Figura 5.05 – Efeitos da adaptação do sistema visual humano: a) bandas de Mach e b-c) fenômenos do contraste simultâneo.	80
Figura 5.06 – Imagem digital colorida a) no sistema RGB e decomposta nas cores b,c) vermelha, d,e) verde e f,g) azul.	81
Figura 5.07 – Imagens em 3D: a) comparação entre pixel e voxel e b) de Ressonância Magnética Nuclear.	82
Figura 5.08 – Imagem digital e seu histograma.	83
Figura 5.09 – Transformações em Imagem: a) Imagem original, b) transformação escalar, c) transformação rotacional, d) transformação translacional, e) transformação de cisalhamento vertical e f) transformação de cisalhamento horizontal, respectivamente.	84
Figura 5.09 – Reconstrução de Imagem.	86
Figura 6.01 – Esquema representativo da obtenção de imagens de TC e a correlação entre o sistema de coordenada que gira juntamente com a fonte de radiação e os detectores, (s, r) , e o sistema de coordenadas fixo (x, y) .	90
Figura 6.02 – Imagens de TC com coeficientes de absorção de tecido simulados: a,b) disposição e os valores dos pixels; c,d) escala de cinza de intensidades de pixels; e,f) cálculo das projeções da imagens 2x2 e 3x2 respectivamente.	94
Figura 6.03 – Imagens de TC 2x2 reconstruídas por a-c) retroprojeção sem e d-f) com adição de filtro Ram-Lak, g-i) SVD e j-l) rede neural de Hopfield sem e com adição de 5% e 10% de erro, respectivamente.	97
Figura 6.04 – Imagens de TC 3x2 reconstruídas por a-c) retroprojeção sem e d-f) com adição de filtro Ram-Lak, g-i) SVD e j-l) rede neural de Hopfield sem e com adição de 5% e 10% de erro, respectivamente.	98
Figura 6.05 – a) Imagem de TC 10x10, b) seu kernel e suas projeções calculadas utilizando c,d) a transformada de Radon e e,f) a representação matricial sem e com adição de 10% de erro, respectivamente.	101
Figura 6.06 – Imagens de TC 10x10 reconstruídas por: a,b) retroprojeção com adição de filtro Ram-Lak, c,d) SVD e e-l) rede neural de Hopfield com adição de 0% e 10% de erro na projeção.	103
Figura 6.07 – a) Imagem de phantom com resolução espacial 256x256, b) seu kernel e suas projeções c,d) P_{ph_Radon} sem e com adição de 10% de erro.	106

Figura 6.08 – Imagens de phantom com resolução espacial 256x256 reconstruída por a,b) retroprojeção com adição de filtro Ram-Lak, c,d) SVD e e-m) rede neural de Hopfield com adição de 0% e 10% de erro na projeção.	108
Figura 6.09 – Valores de erro residual, $\ \mathbf{AF}-\mathbf{P}\ $, em função da coluna reconstruída da imagem de phantom com resolução espacial 256x256 usando os algoritmos a,b) SVD e c-j) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção.	110
Figura 6.10 – Valores da norma da diferença entre a imagem recuperada e a imagem original de phantom com resolução espacial 256x256, $\ \mathbf{AF}_{\text{Reconstruída}}-\mathbf{P}\ $, em função da coluna reconstruída usando os algoritmos a,b) SVD e c-j) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção.	111
Figura 6.11 – Valores da norma da solução, $\ \mathbf{F}_{\text{Reconstruída}}\ $, em função da coluna reconstruída da imagem de phantom com resolução espacial 256x256 usando os algoritmos a,b) SVD e c-j) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção.	112
Figura 7.01 – Imagens de RMN obtidas pela aplicação dos gradientes de campo magnéticos nos eixos z, x e y com seus respectivos cortes: a) axial, b) sagital e c) coronal.	118
Figura 7.02 – Representação do espaço k de uma imagem de ressonância.	120
Figura 7.03 – a) Sequências de pulsos e b) suas respectivas formas de preenchimento do espaço k nas coordenadas i) cartesianas, ii) radiais e iii) espirais.	121
Figura 7.04 – Imagem de RMN e densidade de magnetização.	122
Figura 7.05 – Imagens de RMN mostrando o efeito da variação do tempo de repetição (TR) e do tempo de eco (TE) de um pulso de rf aplicado.	125
Figura 7.06 – Imagem de RMN de um cérebro a) sadio e b) com hemorragia cerebral ponderadas por T_1, T_2 e DP, respectivamente, no mesmo plano axial.	126
Figura 7.07 – Imagens de RMN ponderadas por T_1 a) sem e na b) presença de um agente de contraste químico de gadolínio em um mesmo plano axial.	127
Figura 7.08 – a) Imagem de RMN com resolução espacial 256x256, b) o seu kernel, c,d) o seu espaço k e as e,f) suas projeções $\mathbf{P}_{\text{ph-Radon}}$ sem e com a adição de 10% de erro em seus dados, respectivamente.	129
Figura 7.09 – Imagens de RMN com resolução espacial de 256x256 reconstruídas pela a,b) transformada inversa de Fourier, c,d) retroprojeção com filtro Ram-Lak, e,f) SVD e a g-l) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção da imagem.	131

Figura 7.10 – Valores dos erros residuais, $\|\mathbf{AF}-\mathbf{P}\|$, em função da coluna 133 reconstruída de uma imagem de RMN com resolução espacial 256x256 usando o algoritmo a,b) SVD e c-h) rede neural de Hopfield sem e com adição de erro nos dados da projeção da imagem.

Figura 7.11 – Valores da norma da diferença entre a imagem recuperada e a imagem 134 original de RMN com resolução espacial 256x256 $\|\mathbf{F}_{\text{Reconstruída}}-\mathbf{F}\|$ em função da coluna reconstruída usando o algoritmo a,b) SVD e c-h) rede neural de Hopfield sem e com adição de erro nos dados da projeção da imagem..

Figura 7.12 – Valores da norma da solução, $\|\mathbf{F}_{\text{Reconstruída}}\|$, em função da coluna 135 reconstruída de uma imagem de RMN com resolução espacial 256x256 usando o algoritmo a,b) SVD e c-h) rede neural de Hopfield sem e com adição de erro nos dados da projeção da imagem.

Figura 7.13 – Curvas simuladas do FID em um pixel de uma imagem de RMN para a 138 composição cerebral teórica com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta obtidas pela transformada inversa de Laplace sem (o) e com 30% (*) de erro.

Figura 7.14 – Curvas de distribuições de T_2 em um pixel de uma imagem de RMN 141 para a composição cerebral teórica com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta obtidas pela rede neural de Hopfield sem (-) e com 30% (*) de erro.

Lista de Tabelas

Tabela 3.01 – Modelos cinéticos para Decomposição Térmica.	24
Tabela 3.02 – Valores das constantes de velocidades cinética dos diversos modelos cinéticos de decomposição térmica para o antirretroviral Efavirenz nas temperaturas: 172, 173, 174, 175 e 178°C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.	36
Tabela 3.03 – Valores de constantes de velocidades dos diversos modelos cinéticos de decomposição térmica para o antirretroviral Lamivudina nas temperaturas: 215, 220, 223, 225, 228, 230, 237, 240 e 250°C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.	37
Tabela 3.04 – Valores do erro residual da rede MLP proposta para os fármacos anti-HIV Efavirenz e Lamivudina em suas respectivas temperaturas das isotermas.	38
Tabela 3.05 – Valores do erro residual de cada modelo cinético de decomposição térmica e sua contribuição individual na rede MLP proposta para as amostras de Efavirenz.	39
Tabela 3.06 – Valores do erro residual de cada modelo cinético de decomposição térmica e sua contribuição individual na rede MLP proposta para as amostras de Lamivudina.	40
Tabela 3.07 – Valores da energia de ativação e do fator de frequência para as amostras de Efavirenz e de Lamivudina determinados pela rede MLP proposta utilizando os modelos cinéticos de decomposição térmica como função de ativação.	44
Tabela 3.08 – Valores de constantes de velocidades dos diversos modelos cinéticos de decomposição térmica para ERPU-0%Al ₂ O ₃ nas temperaturas: 220°C, 228°C, 230° e 232°C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.	45
Tabela 3.09 – Valores de constantes de velocidades dos diversos modelos cinéticos de decomposição térmica para ERPU-10%Al ₂ O ₃ nas temperaturas: 220°C, 228°C, 230° e 232°C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.	45
Tabela 3.10 – Valores do erro residual da rede MLP proposta para as amostras de espumas rígidas de poliuretano ERPU-0%Al ₂ O ₃ e ERPU-10%Al ₂ O ₃ em suas respectivas temperaturas de isotermas.	46
Tabela 3.11 – Valores do erro residual de cada modelo cinético de decomposição térmica e sua contribuição individual na rede MLP proposta para as amostras de ERPU-0%Al ₂ O ₃ .	47

Tabela 3.12 – Valores do erro residual de cada modelo cinético de decomposição térmica e sua contribuição individual na rede MLP proposta para as amostras de ERPU-10%Al ₂ O ₃ .	48
Tabela 3.13 – Valores da energia de ativação e do fator de frequência para as espumas ERPU-0%Al ₂ O ₃ e ERPU-10%Al ₂ O ₃ determinados pela rede MLP proposta utilizando os modelos cinéticos de decomposição térmica como função de ativação.	52
Tabela 4.01 – Valores das constantes de velocidade e dos expoentes das taxas das reações do Modelo WD-modificado determinados por Anderson et. Al, 2009 a 1600K, $\lambda=1$, em condições de queima <i>oxy-firing</i> .	59
Tabela 4.02 – Valores das constantes de velocidade cinéticas determinadas por Simplex, Levenberg-Marquardt, rede neural de Hopfield a partir de dados simulados das concentrações de CO e CO ₂ , em separado.	63
Tabela 4.03 – Valores de constantes cinéticas de velocidade determinadas por Simplex, Levenberg-Marquardt e Rede neural de Hopfield a partir da concentração molar simulada de CO.	67
Tabela 4.04 – Valores da composição típica de biogás presente em unidades de tratamento de água.	70
Tabela 5.01 – Valores típicos de iluminância e reflectância.	76
Tabela 6.01 – Valores da norma do resíduo e da norma da solução obtidas na reconstrução da imagem de TC 2x2 por retroprojeção sem e com adição de filtro Ram-Lak, SVD e rede neural de Hopfield.	96
Tabela 6.02 – Valores da norma do resíduo e da norma da solução obtidas na reconstrução da imagem de TC 3x2 por retroprojeção sem e com adição de filtro Ram-Lak, SVD e rede neural de Hopfield.	96
Tabela 6.03 – Valores da norma do resíduo, da solução e da diferença entre a imagem reconstruída e a imagem original parcial de TC obtidos por retroprojeção com adição de filtro Ram-Lak e SVD.	102
Tabela 6.04 – Valores da norma do resíduo e da norma da diferença entre a imagem reconstruída e imagem original parcial de TC obtidos pela rede neural de Hopfield.	105
Tabela 7.01 – Processo de formação de imagens de Ressonância Magnética Nuclear.	119
Tabela 7.02 – Valores típicos dos tempos de relaxação T ₁ , T ₂ para diversos tecidos do corpo humano na presença de um campo magnético de 1,5T.	123
Tabela 7.03 – Valores típicos de TR e TE para obtenção das imagens de RMN ponderada por T ₁ , T ₂ e DP.	124
Tabela 7.04 – Parâmetros utilizados no ajuste bi exponencial das curvas simuladas do FID em um pixel de uma imagem de RMN representado na eq. (7.06).	138

Tabela 7.05 – Valores de T_2 em um pixel de uma imagem de RMN para a composição cerebral teórica com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta determinados pela transformada inversa de Laplace e pela rede neural de Hopfield. 139

Tabela 7.06 – Valores do erro residual dos dados simulados do FID em um pixel de uma imagem de RMN obtidos a partir da transformada inversa de Laplace e da rede neural de Hopfield. 140

SUMÁRIO

CAPÍTULO 01 – INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 02 – PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS E SEUS PRINCIPAIS MÉTODOS DE RESOLUÇÃO	5
2.1 – DEFINIÇÕES E CONCEITOS DE PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS	5
2.2 – CARACTERÍSTICAS MATEMÁTICAS DOS PROBLEMAS INVERSOS MAL CONDICIONADOS	8
2.3 – MÉTODOS MATEMÁTICOS DE RESOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS MAL CONDICIONADOS	11
2.3.1 – DECOMPOSIÇÃO EM VALORES SINGULARES	12
2.3.2 – REDE NEURAL ARTIFICIAL	14
2.3.2.1 – REDE NEURAL MULTICAMADAS: <i>MULTILAYER PERCEPTRON</i> - MLP	15
2.3.2.2 – REDE NEURAL DE HOPFIELD	17
CAPITULO 03 – ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE FÁRMACOS ANTI-HIV E DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO	20
3.1 – INTRODUÇÃO	20
3.2 – TEORIA DOS MODELOS CINÉTICOS	23
3.3 – REDE NEURAL MLP APLICADA À DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS	24
3.4 – PARTE EXPERIMENTAL	27
3.4.1 – FÁRMACOS	27
3.4.2 – ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO	31
3.5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
3.5.1 – FÁRMACOS	35
3.5.2 – ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO	44
3.6 – CONCLUSÃO	53

CAPÍTULO 04 – ESTUDO CINÉTICO DO FENÔMENO DA COMBUSTÃO DO METANO	55
4.1 – INTRODUÇÃO	55
4.2 – O MODELO WESTBROOK-DRYER MODIFICADO	57
4.3 – REDE NEURAL DE HOPFIELD APLICADA A MODELAGEM DE PROCESSOS QUÍMICOS	59
4.4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.4.1 – ESTUDO NUMÉRICO DA COMBUSTÃO DO METANO A PARTIR DO MODELO WD-MODIFICADO COM DADOS SIMULADOS	61
4.4.2 – ESTUDO NUMÉRICO DA COMBUSTÃO DO BIOGÁS A PARTIR DO MODELO WD-MODIFICADO COM DADOS REAIS	70
4.5 – CONCLUSÃO	72
CAPÍTULO 05 – IMAGEM	74
5.1 – DEFINIÇÕES E CONCEITOS DE IMAGEM	74
5.2 – PROCESSAMENTO DE IMAGEM	82
5.2.1 – MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE IMAGEM DE BAIXO NÍVEL	82
5.2.2 – MÉTODOS DE PROCESSAMENTO DE IMAGEM DE ALTO NÍVEL	84
5.3 – RECONSTRUÇÃO DE IMAGEM	85
CAPÍTULO 05 – RECONSTRUÇÃO DE IMAGEM DE TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA	87
6.1 – INTRODUÇÃO	87
6.2 – FORMAÇÃO DA IMAGEM DE TC	88
6.3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
6.3.1 – PROJEÇÃO, KERNEL E IMAGEM RECONSTRUÍDA A PARTIR DE UMA IMAGEM SIMULADA DE TC	92
6.3.2 – PROJEÇÃO, KERNEL E IMAGEM RECONSTRUÍDA A PARTIR DE UMA REGIÃO DE UMA IMAGEM DE TC	100
6.3.3 – PROJEÇÃO, KERNEL E IMAGEM RECONSTRUÍDA A PARTIR DE UMA IMAGEM DE TC	106
6.4 – CONCLUSÃO	114

CAPÍTULO 07 – RECONSTRUÇÃO DE IMAGEM DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	116
7.1 – INTRODUÇÃO	116
7.2 – FORMAÇÃO DE IMAGEM DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	117
7.3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	128
7.3.1 – RECONSTRUÇÃO DE UMA IMAGEM DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR A PARTIR DE PROJEÇÕES	128
7.3.2 – SIMULAÇÕES DE RECONSTRUÇÃO EM IMAGEM DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	136
7.4 – CONCLUSÃO	141
CAPÍTULO 08 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
REFERÊNCIAS	146

Capítulo 01– Introdução Geral

Os fenômenos naturais podem ser descritos matematicamente através de equações como, por exemplo, a equação integral de Fredholm. Matematicamente esses podem ser classificados como problemas diretos ou inversos. O primeiro consiste em determinar os efeitos, ou seja, as propriedades macroscópicas de um sistema, enquanto que o segundo consiste na determinação de suas causas, ou seja, as propriedades microscópicas de um sistema. Uma descrição detalhada sobre essa classificação e sua diferenciação encontra-se no segundo capítulo deste trabalho.

A área de problemas inversos é uma área multidisciplinar que cresce constantemente. Na maioria das vezes, a resolução de seus problemas envolve matrizes mal condicionadas, o que requer técnicas robustas e elaboradas como a Decomposição em Valores Singulares (SVD) e as redes neurais artificiais, principalmente a *MultiLayer Perceptron* (MLP) e Hopfield, ambas detalhadas no segundo capítulo. Essas metodologias foram utilizadas na resolução de problemas diretos e inversos de cinética química, encontrados nos capítulos três e quatro, e de imagem, no sexto e sétimo capítulos deste trabalho.

Os estudos cinéticos da decomposição térmica de dois fármacos presentes no coquetel anti-HIV, Efavirenz e Lamivudina, e de duas espumas rígidas de poliuretano utilizadas na construção civil como retardantes de chama sem e com adição de alumina, uma carga inorgânica proveniente de rejeito industrial, estão no terceiro capítulo desta tese. Dados experimentais da decomposição térmica desses materiais foram ajustados por modelos cinéticos de decomposição já conhecidos, por meio da aplicação da rede neural MLP. O impulso nervoso dessa rede é descrito pela dependência da fração da massa com o tempo, ou seja, os modelos cinéticos assumem o papel da função de ativação dos neurônios na camada intermediária da rede, e os pesos de interconexão na camada de saída são as contribuições de cada modelo utilizado na rede.

Ainda na área de cinética, o quarto capítulo aborda a recuperação de parâmetros cinéticos que descrevem a combustão do metano pelo modelo Westbrook-Dryer modificado, além da certificação do mesmo através da rede neural recorrente de Hopfield. Esse modelo foi escolhido por ser um protótipo atestado, que envolve poucas espécies e reações, facilitando,

assim, os cálculos cinéticos e reduzindo o esforço computacional. Os parâmetros cinéticos foram obtidos utilizando-se dados de concentração de CO e CO₂, escolhidos devido a sua sensibilidade com relação às constantes de velocidade da reação.

Imagens estão sendo cada vez mais utilizadas, em diversas áreas, no intuito de facilitar o mapeamento da propriedade de interesse. Porém, no momento de sua aquisição, fatores como iluminação, fonte de radiação e sistema óptico podem gerar imagens com alto nível de ruído e saturação. Para eliminá-los, são necessárias complexas técnicas de processamento da imagem digital. Uma dessas técnicas é a reconstrução de imagem, que pode ser tratada como um problema inverso. Assim, no quinto capítulo desse trabalho são discutidos esses conceitos, bem como as técnicas de processamento que serão utilizados nos capítulos seguintes.

Imagens médicas são obtidas por diferentes procedimentos e entre as mais diversas modalidades destacam-se a tomografia computadorizada (TC) e ressonância magnética nuclear (RMN) por serem técnicas não invasivas, indolores e sem danos ao paciente. A TC e a RMN devem ser vistas como procedimentos complementares. A TC favorece a visualização de tecidos densos e estruturas ósseas, e assim torna-se útil na identificação de fraturas e calcificações em diversas áreas do corpo humano. Já a imagem de RMN detecta os tecidos moles e estruturas anatômicas, inclusive diferencia a substância branca da cinzenta no cérebro, destacando as alterações morfológicas.

De maneira geral, as duas técnicas, em conjunto ou não, fornecem uma poderosa ferramenta para identificar anomalias, acidentes vasculares, riscos de derrames e áreas teciduais lesadas de difícil acesso, como o tecido hepático e estruturas cerebrais. São úteis ainda para diferenciar tumores na fase inicial e metástases, em que o tratamento se torna mais eficaz, prolongando a vida do paciente. Portanto, uma imagem de boa resolução contribui significativamente para um bom diagnóstico. Assim, nos capítulos seis e sete são apresentadas metodologias matemáticas mais robustas do que as usadas comercialmente no processo de reconstrução de imagens de TC e RMN, respectivamente, com base no método de retroprojeção.

Os objetivos principais desse trabalho são:

- ✓ Determinar a cinética do fenômeno de decomposição térmica dos fármacos presentes no coquetel anti-HIV, Efavirenz e Lamivudina, assim como determinar os parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator de

frequência, utilizando os modelos cinéticos de decomposição já conhecidos como função de ativação de uma rede neural MLP.

- ✓ Determinar a cinética do fenômeno de decomposição térmica de duas espumas rígidas de poliuretano utilizadas na construção civil como retardantes de chama sem e com adição de Al_2O_3 proveniente de rejeito industrial, assim como determinar os parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator de frequência, utilizando os modelos cinéticos de decomposição já conhecidos como função de ativação de uma rede neural MLP.
- ✓ Determinar as constantes de velocidades cinéticas do fenômeno de combustão do metano a partir das concentrações das espécies envolvidas no modelo Westbrook-Dryer modificado utilizando a rede neural de Hopfield.
- ✓ Propor uma nova metodologia de reconstrução de imagens de TC utilizando a rede neural de Hopfield baseada no método de retroprojeção a fim de melhorar a qualidade da imagem e auxiliar no diagnóstico médico.
- ✓ Propor uma nova metodologia de reconstrução de imagens de RMN utilizando a rede neural de Hopfield baseada no método de retroprojeção a fim de melhorar a qualidade da imagem e auxiliar no diagnóstico médico.

Com relação aos cinco trabalhos apresentados nessa tese, é interessante destacar que:

- 1) O trabalho sobre a combustão do metano foi publicado na forma de artigo na revista Química Nova, e encontra-se disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol36No2_262_10-AR12507.pdf acessado em 31/05/2016.
- 2) Os resultados obtidos pelos fármacos anti-HIV Efavirenz e Lamivudina já foram submetidos na forma de artigo em revista indexada, e, nesta data, encontra-se em processo de revisão.
- 3) Os resultados obtidos pelas espumas rígidas de poliuretano, com glicolato como reticulador, sem e com adição de 10% de alumina proveniente de rejeito industrial, estão em processo de redação, e oportunamente será submetido na forma de artigo a uma revista indexada.
- 4) Os resultados de decomposição dos dois trabalhos de análise térmica, fármacos anti-HIV e espumas rígidas de PU, apresentados no congresso internacional CEEC-TAC3 foram muito bem recebidos pelos pesquisadores presentes.

- 5) O trabalho referente à reconstrução de imagem de TC utilizando a metodologia proposta nessa tese está sendo submetido a revista indexada com os resultados de reconstrução de uma imagem real de um paciente.
- 6) Os resultados da reconstrução de imagens de RMN utilizando a metodologia proposta nessa tese estão em processo de redação e em breve será submetido com dados experimentais na forma de artigo a uma revista indexada.

CAPÍTULO 02 - PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS E SEUS PRINCIPAIS MÉTODOS DE RESOLUÇÃO

2.1 - DEFINIÇÕES E CONCEITOS DE PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS

Problemas inversos (PI) é uma área multidisciplinar que por meio do avanço tecnológico vem crescendo a cada dia. Seu início é dado como incerto. Para alguns pesquisadores, como Cezaro, a discussão filosófica de Platão (427-347 A.C) sobre a fonte do conhecimento humano é o primeiro indício de problemas inversos. Porém outros pesquisadores, como Groetsch, atribuem esse feito ao matemático grego Arquimedes (287 A.C. – 212 A.C) pela determinação de prata em um objeto.^[1-4] Ao longo dos anos, diversos estudiosos das mais diferentes áreas contribuíram para o desenvolvimento dos problemas inversos, dentre eles destacam-se:

- Eratóstenes (276 A.C. – 194 A.C.), contemporâneo de Arquimedes, também é apontado como um dos primeiros cientistas dessa área, pela determinação do raio da Terra por meio do desvio de um pêndulo em duas cidades diferentes com a distância e suas latitudes conhecidas.^[3]
- Johann Carl Friedrich Gauss (1777-1855), em 1800, determinou a trajetória do planetóide Ceres a partir de poucos dados observáveis com o uso e desenvolvimento do método conhecido hoje como método dos mínimos quadrados.^[1,2]
- Johann Radon (1887-1956), em 1917, determinou uma função que define um plano a partir de dados pontuais, função hoje conhecida como a Transformada de Radon.^[5]
- Niels Henrik Abel (1802-1829), em 1823, determinou uma função que determina a forma de uma curva a partir de dados de tempo e altura, função hoje conhecida como a Transformada de Abel.^[6]
- Jacques Salomon Hadamard (1865-1963), em 1923, classificou pela primeira vez matematicamente os problemas inversos como problemas mal colocados. Essa classificação é adotada até os dias atuais.^[7]

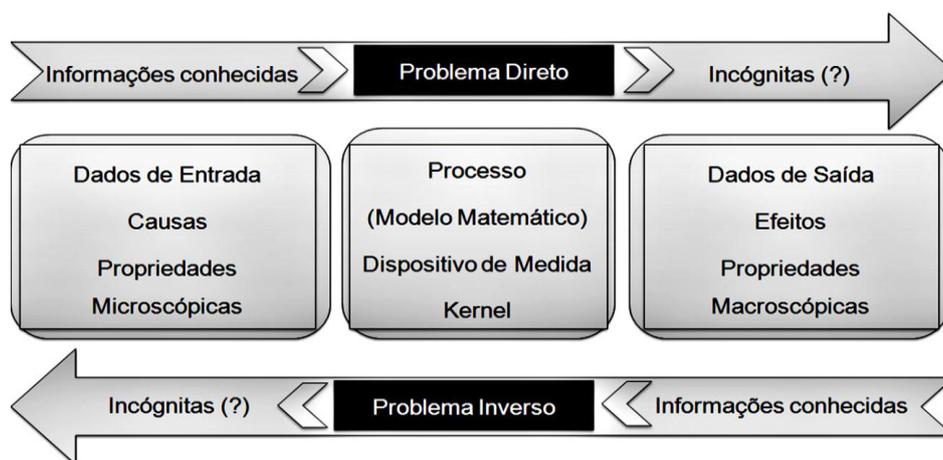
- Oleg Mikailivitch Alifanov (1941-) definiu que “a solução de um problema inverso consiste em determinar causas baseado na observação dos seus efeitos”.^[8]
- Viktor Amazaspovich Ambartsumian (1908-1996), em 1929, examinando o inverso do problema de Sturm-Liouville determinou as equações de uma corda vibrante, e definiu pela primeira vez a expressão “problema inverso”.^[9]

Segundo Hadamard, um problema bem posto ou bem colocado é definido como aquele em que se cumprem três condições: existência, unicidade da solução e dependência contínua de sua projeção.^[7] Dessa forma, um problema mal posto ou mal condicionado é aquele que não satisfaz pelo menos uma dessas três condições. Para contornar a falta de solução, soluções múltiplas ou a descontinuidade da solução em uma das variáveis utilizadas, faz-se o uso de técnicas matemáticas que adicionam informações ao problema mal posto transformando-o em um problema bem colocado. Em geral, nenhuma das condições de Hadamard é satisfeita em um problema inverso ao utilizar dados experimentais devido aos ruídos inerentes nas medidas.^[10]

O conceito introduzido por Hadamard ficou restrito aos interesses acadêmicos por cerca de 20 anos, por acreditar que os problemas inversos não possuíam nenhum significado físico. Porém com o uso de radares e sonares durante a Segunda Guerra Mundial, um exemplo prático de problema inverso de espalhamento, o significado físico e a importância do estudo desse tipo de problema foram evidenciados e o interesse foi retomado.^[3] Desde então, com o avanço tecnológico é possível encontrar problemas inversos na oceanografia, meteorologia, geofísica, bioengenharia, biomedicina, física, química, finanças e em muitas outras áreas.^[1,2,10]

Segundo Alifanov, a resolução de um problema direto consiste na determinação completa e precisa dos efeitos a partir de causas pré-determinadas. Já em um problema inverso, a resolução consiste em mapear as condições desconhecidas partindo de características manifestadas.^[8] Diferente de Hadamard, a distinção entre um problema direto e um problema inverso de Alifanov é puramente subjetiva, podendo assim gerar controvérsias uma vez que envolve a interpretação da causa e do efeito do fenômeno estudado.^[7,8] Um paralelo entre as definições de problema direto e problema inverso de Alifanov e de Hadamard para a química é esquematizado na fig.(2.01).

Figura 2.01 – Representação esquemática dos Problemas: Direto e Inverso.



Fonte: Ferreira, 2012. ^[11]

Uma discussão minuciosa sobre a melhor definição de problema inverso não é o objetivo desse trabalho, mas é possível fazer um paralelo entre a definição de Alifanov e o modelo de Hadamard para a aplicação na química, fig.(2.01). Dessa forma, *as causas* são os dados de entrada, as condições iniciais e de contorno, as propriedades microscópicas do sistema/material, como a energia potencial ou o tempo de relaxação do próton de uma molécula. Já os *efeitos* são os dados de saída, as propriedades macroscópicas calculadas a partir de um modelo direto, como a concentração de partículas ou dados do trem de eco de spin em RMN. ^[11]

É interessante ressaltar que nos problemas inversos é necessário uma maior precisão nos dados, quando comparados com os problemas diretos, visto que na maioria das vezes os dados utilizados na resolução de seus problemas estão contaminados por ruídos gerados, comumente, por erros em medidas experimentais. ^[10] Diante dessas características peculiares dos problemas inversos, inúmeros métodos são usados em sua resolução. Dentre eles, destacam-se: a Inversão Direta, Decomposição em Valores Singulares (SVD), Métodos de Regularização como a Regularização de Tikhonov e a Regularização Entrópica, as Técnicas de Otimização como os Algoritmos Genéricos, Simplex e Levenberg-Marquardt, além das Redes Neurais Artificiais (RNA). ^[2,10,12-14] Um estudo mais detalhado das técnicas SVD e RNA será apresentado na seção 2.3 deste capítulo.

Diante de muitas opções de metodologias, a escolha do método mais adequado para a resolução do problema baseia-se em um estudo prévio das informações matemáticas do problema em questão. Uma vez que, através deste conjunto de informações é possível

determinar as condições iniciais do problema, bem como o índice de condicionamento da matriz, pode-se, assim, determinar o método para resolução de problemas inversos que melhor/mais bem se enquadra nas características do sistema em estudo.

2.2 - CARACTERÍSTICAS MATEMÁTICAS DOS PROBLEMAS INVERSOS MAL CONDICIONADOS

Representar matematicamente os problemas físicos, mesmo com poucas variáveis, envolve técnicas complexas. No entanto, é possível simplificar essa complexidade ao reformular esses problemas na forma de equações integrais simples. A equação integral de Fredholm, mostrada na eq.(2.01), é uma das diversas equações integrais que são usadas para representar os problemas físicos por meio da matemática.^[10]

$$g(x) = \int_a^b K(x,y)f(y)dy \quad \text{Eq. 2.01}$$

Sendo $g(x)$ as causas ou as informações macroscópicas, $f(y)$ os efeitos ou as informações microscópicas e $K(x,y)$ o kernel, um dispositivo de medida que conecta $g(x)$ e $f(y)$, podendo esse ser linear ou não-linear. Desta forma, um problema cujo objetivo é obter $g(x)$ a partir de $K(x,y)$ e $f(y)$ é classificado como um problema direto. Por outro lado, um problema cujo objetivo é a obtenção de $f(y)$ a partir de $g(x)$ e $K(x,y)$ ou a obtenção de $K(x,y)$ a partir de $f(y)$ e $g(x)$ esses são caracterizadas como problemas inversos.^[10]

Independentemente do tipo de problema a ser abordado, problema direto ou inverso, a resolução precisa da eq.(2.01) é realizada pelo método de Fredholm, que consiste na resolução de equações lineares através da discretização em uma base da equação linear de Fredholm quando o operador integral inverso não é conhecido. Dessa forma é possível determinar a solução numérica com maior precisão através da escolha de pesos, w_j , e dos pontos discretos, x_i , para descrever o problema físico por meio de um somatório de termos, como mostrado a seguir.^[10,15-17] Escrevendo a eq.(2.01) para diversos pontos discretos, x_i , tem-se a eq.(2.02).

$$\int_a^b K(x_i, y) f(y) dy = \sum_{j=1}^n w_j K(x_i, y_j) f_j = g(x_n) \quad \text{Eq. 2.02}$$

Ou ainda, de forma simplificada, é possível incorporar os pesos, w_j , da eq.(2.02) na matriz do Kernel como mostra a eq.(2.03).

$$\sum_{j=1}^n K_{ij} f_j = g_i \quad \text{Eq. 2.03}$$

Portanto, a equação integral de Fredholm é descrita na forma matricial como mostra a eq.(2.04).

$$\mathbf{Kf} = \mathbf{g} \quad \text{Eq. 2.04}$$

em que: $\mathbf{g} = (g(x_1)g(x_2)g(x_3) \dots g(x_m))^T$, $\mathbf{f} = (f(x_1)f(x_2)f(x_3) \dots f(x_n))^T$ e

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} w_1 K(x_1, y_1) & w_2 K(x_1, y_2) & w_3 K(x_1, y_3) & \dots & w_n K(x_1, y_n) \\ w_1 K(x_2, y_1) & w_2 K(x_2, y_2) & w_3 K(x_2, y_3) & \dots & w_n K(x_2, y_n) \\ w_1 K(x_3, y_1) & w_2 K(x_3, y_2) & w_3 K(x_3, y_3) & \dots & w_n K(x_3, y_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ w_1 K(x_m, y_1) & w_2 K(x_m, y_2) & w_3 K(x_m, y_3) & \dots & w_n K(x_m, y_n) \end{pmatrix}.$$

Sendo $(\dots)^T$ as matrizes transpostas, m o número de dados de entrada ou o número de pontos experimentais, n o tamanho da base e w_j o peso adequado em cada método de integração. É interessante ressaltar que a escolha da base no somatório deve representar adequadamente a integral do problema em questão com o menor número de pontos, fornecendo erros mínimos.^[10,15-17]

O processo de discretização da equação integral de Fredholm consiste na resolução do sistema de equações lineares $m \times n$, representado pela eq.(2.04) sendo $\mathbf{K} \in \mathfrak{R}^{m \times n}$, $\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n$ e $\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m$. Os espaços \mathfrak{R}^n e \mathfrak{R}^m representam, respectivamente, o tamanho da base e os dados experimentais utilizados no processo de discretização. A solução desse procedimento é uma transformação linear de \mathbf{K} entre os espaços \mathfrak{R}^n e \mathfrak{R}^m , que podem ser subdivididos em quatro subespaços fundamentais - $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$, $\mathfrak{N}(\mathbf{K})$, $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $\mathfrak{N}(\mathbf{K}^T)$ - definidos como:^[11,16,17]

- $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ é o *range* ou o núcleo de \mathbf{K} definido como um conjunto \mathbf{g} tal que $\mathbf{Kf} = \mathbf{g}$:
 $\mathfrak{R}(\mathbf{K}) = \{\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m | \mathbf{Kf} = \mathbf{g}, \mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n\}$;
- $\mathfrak{N}(\mathbf{K})$ é o espaço nulo de \mathbf{K} definido como um conjunto \mathbf{f} tal que $\mathbf{Kf} = \mathbf{0}$: $\mathfrak{N}(\mathbf{K}) = \{\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n | \mathbf{Kf} = \mathbf{0}\}$;

- $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ é o *range* ou o núcleo de \mathbf{K}^T definido como um conjunto \mathbf{f} tal que $\mathbf{K}^T \mathbf{g} = \mathbf{f}$:
 $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T) = \{\mathbf{f} \in \mathfrak{R}^n | \mathbf{K}^T \mathbf{g} = \mathbf{f}, \mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m\}$;
- $N(\mathbf{K}^T)$ é o espaço nulo de \mathbf{K}^T definido como um conjunto \mathbf{g} tal que $\mathbf{K} \mathbf{f} = \mathbf{0}$: $N(\mathbf{K}^T) = \{\mathbf{g} \in \mathfrak{R}^m | \mathbf{K}^T \mathbf{g} = \mathbf{0}\}$.
- Os conjuntos de vetores, \mathbf{f} e \mathbf{g} , pertencentes a aos subespaços $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $N(\mathbf{K}^T)$ são, obrigatoriamente, aqueles que não pertencem aos subespaços $N(\mathbf{K})$ ou $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$, respectivamente.

É interessante ressaltar que os subespaços núcleos, $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ e $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$, são conhecidos como espaço coluna de \mathbf{K} e \mathbf{K}^T , respectivamente, e estão relacionados com a existência da solução do problema. Já os subespaços nulos, $N(\mathbf{K})$ e $N(\mathbf{K}^T)$, são conhecidos como kernel de \mathbf{K} e \mathbf{K}^T , nessa ordem, e estão relacionados com a unicidade da solução do sistema.^[10,15-17] Se o subespaço nulo for um espaço não vazio, diversas soluções para o problema aparecerão, sendo assim classificado como um problema mal condicionado segundo Hadamard.^[1,10]

As propriedades algébricas ortogonalidade – $\mathfrak{R}(\mathbf{K}) \perp N(\mathbf{K}^T)$ e $N(\mathbf{K}) \perp \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ – e complementaridade – $\mathfrak{R}^n = N(\mathbf{K}) \cup \mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $\mathfrak{R}^m = N(\mathbf{K}^T) \cup \mathfrak{R}(\mathbf{K})$ – dos subespaços devem ser ressaltadas, visto que favorecem a identificação dos dados de entrada, além de identificarem as dimensões dos espaços envolvidos: $\dim(\mathfrak{R}^n) = \dim(N(\mathbf{K})) + \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)) = n$ e $\dim(\mathfrak{R}^m) = \dim(N(\mathbf{K}^T)) + \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K})) = m$. Uma vez conhecidas as dimensões dos espaços envolvidos na discretização, é possível determinar o posto da matriz \mathbf{K} , como representado na eq.(2.05), que fornece a dependência linear entre as colunas ou linhas dessa matriz, além de informar sobre a diagonalização de qualquer operador presente em um espaço vetorial de dimensão n .^[10,11,17]

$$\text{Posto de } (\mathbf{K}) = \dim(\mathfrak{R}(\mathbf{K})) \quad \text{Eq. 2.05}$$

Dessa maneira, é definida como uma matriz de posto completo a matriz que não apresentar dependência linear entre suas colunas ou linhas. Por outro lado, se for estabelecida a dependência linear da matriz \mathbf{K} , essa é conhecida como matriz deficiente de posto, uma vez que possui posto inferior às suas dimensões m ou n e, conseqüentemente, não é uma matriz diagonalizável. A matriz mal condicionada, por possuir uma dependência quase linear entre suas linhas e colunas, é classificada como matriz de posto incompleto, uma vez que origina determinantes próximos de zero e ao inverter essas matrizes, seus valores são bem maiores

que os valores da matriz original. Desta forma, ao inverter a matriz de um conjunto de dados experimentais com ruídos inerentes, seus valores serão amplificados e a solução não será satisfatória.^[10,11,15,17]

Outra propriedade matricial importante em uma matriz mal condicionada é o seu índice de condicionamento, definido pela eq.(2.06), que mede a sensibilidade de uma solução ao inserir perturbações em seus dados.^[10,11,15,17]

$$\text{cond}(\mathbf{K}) = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} \quad \text{Eq. 2.06}$$

Se, por exemplo, o índice de condicionamento da matriz \mathbf{K} for baixo, ou seja, se a razão entre o seu maior e o seu menor autovalor tiver como resultado um valor pequeno, a matriz \mathbf{K} é classificada como bem condicionada uma vez que pequenas perturbações inseridas em seus dados não geram variações nos dados da matriz invertida \mathbf{K}^{-1} . Já se o índice de condicionamento da matriz \mathbf{K} for alto, a matriz \mathbf{K} é classificada como mal condicionada e a solução para a eq.(2.04): $\mathbf{f} = \mathbf{K}^{-1}\mathbf{g}$ torna-se inaceitável, uma vez que pequenas perturbações relativas, produzidas por erros experimentais de arredondamento ou de medição nos valores iniciais na matriz de coeficientes $\mathbf{K}^{-1}\mathbf{g}$ induzem grandes variações relativas na solução do sistema \mathbf{f} .^[10,11,15,17]

Nesta seção fica claro que, sem o conhecimento das características matemáticas do problema, pode haver interpretações inconsistentes com o fenômeno físico em questão ao aplicar o operador inverso em um conjunto de dados de saída. Desta forma, reforça-se a importância da qualidade das informações matemáticas como o posto e o índice de condicionamento da matriz \mathbf{K} , para a aplicação do método mais adequado para o estudo de problemas inversos.

2.3 – MÉTODOS MATEMÁTICOS DE RESOLUÇÃO DOS PROBLEMAS DIRETOS E INVERSOS MAL CONDICIONADOS

Como dito nas seções anteriores, as informações matemáticas dos problemas inversos mal condicionados são de extrema importância não apenas para sua caracterização, mas para a escolha da metodologia de resolução mais apropriada. Inúmeros métodos são utilizados na resolução desses problemas, porém nesta seção as metodologias “Decomposição em Valores

Singulares” (SVD) e as redes neurais artificiais *Multilayer Perceptron* (MLP) e Hopfield serão detalhadas. Esses métodos foram escolhidos por apresentarem características matemáticas semelhantes aos problemas estudados nos capítulos posteriores dessa tese.

2.3.1 – DECOMPOSIÇÃO EM VALORES SINGULARES

O método “Decomposição em Valores Singulares” (SVD) foi desenvolvido entre 1873 e 1874 por Eugenio Beltrami (1835-1899) e Camille Jordan (1838-1921) e tem como objetivo decompor a matriz $\mathbf{K} \in R^{m \times n}$ com $m \geq n$, em três outras matrizes: $\mathbf{U} \in R^{m \times m}$, $\mathbf{\Sigma} \in R^{m \times n}$ e $\mathbf{V} \in R^{n \times n}$, como mostra a eq.(2.07).^[10,17,18]

$$\mathbf{K} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T \quad \text{Eq. 2.07}$$

As matrizes \mathbf{U} e \mathbf{V} são ortogonais, formadas pelos autovalores de $\mathbf{K}\mathbf{K}^T$ e $\mathbf{K}^T\mathbf{K}$, respectivamente; já a matriz $\mathbf{\Sigma}$ é uma matriz diagonal com elementos σ_i positivos únicos e ordenados de forma decrescente. Vale ressaltar que uma matriz ortogonal obedece à condição $\mathbf{V}^T\mathbf{V} = \mathbf{I}$, sendo \mathbf{I} a matriz identidade. Dessa forma, a matriz ortogonal admite inversão e nesse processo os erros ou ruídos embutidos nos dados do problema não são ampliados, o que a torna mais vantajosa em cálculos computacionais que as matrizes singulares.^[10,17]

A eq.(2.08) traz uma representação das matrizes \mathbf{U} , $\mathbf{\Sigma}$ e \mathbf{V} , em que a dimensão das matrizes \mathbf{U} e \mathbf{V} são obtidas pelo posto da matriz \mathbf{K} , $\text{rank}(\mathbf{K}) = k$, que na verdade é o número de elementos da diagonal não-nula da matriz $\mathbf{\Sigma}$.^[10,18]

$$\mathbf{U} = [u_1 \quad u_2 \quad \dots \quad u_k \quad u_{k+1} \quad u_{k+2} \quad \dots \quad u_n] \quad \text{Eq. 2.08a}$$

$$\mathbf{V} = [v_1 \quad v_2 \quad \dots \quad v_k \quad v_{k+1} \quad v_{k+2} \quad \dots \quad v_n] \quad \text{Eq. 2.08b}$$

$$\Sigma_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ \sigma_i, & \text{se } i = j \end{cases}$$

$$\mathbf{\Sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_2 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_n \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 2.08c}$$

As colunas de \mathbf{U} formadas pelos vetores (u_1, u_2, \dots, u_k) e $(u_{k+1}, u_{k+2}, \dots, u_n)$ são chamadas de vetores singulares à esquerda da matriz \mathbf{K} e constituem as bases ortonormais para os subespaços $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$ e $\mathfrak{N}(\mathbf{K}^T)$, respectivamente. Já os valores de σ_n , elementos da matriz $\mathbf{\Sigma}$,

são chamados de valores singulares de \mathbf{K} e dependem do produto interno dos espaços \mathfrak{R}^n e \mathfrak{R}^m . Os vetores (v_1, v_2, \dots, v_k) e $(v_{k+1}, v_{k+2}, \dots, v_n)$, que formam as colunas de \mathbf{V} , também são chamados de vetores singulares à direita da matriz \mathbf{K} e constituem as bases ortonormais para os subespaços $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $\mathfrak{N}(\mathbf{K})$, respectivamente. Desta forma os quatro espaços fundamentais $\mathfrak{R}(\mathbf{K})$, $\mathfrak{N}(\mathbf{K})$, $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$ e $\mathfrak{N}(\mathbf{K}^T)$, discutidos anteriormente, são descritos em suas dimensões e bases apropriadas.^[10,17,18]

A matriz \mathbf{K} decomposta, eq.(2.07), pode ser substituída na eq.(2.04) no intuito de resolver o sistema linear ali representado, e a solução é apresentada na eq.(2.09).

$$\begin{aligned}\mathbf{Kf} &= \mathbf{g} \\ \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T\mathbf{f} &= \mathbf{g} \\ \mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T\mathbf{f} &= \mathbf{U}^T\mathbf{g}\end{aligned}\tag{Eq. 2.09}$$

A eq.(2.09) também pode ser escrita como combinações lineares dos vetores \mathbf{v}_j da matriz \mathbf{V} , pertencentes ao subespaço $\mathfrak{R}(\mathbf{K}^T)$, no qual seus coeficientes a_p com $p = 1, 2, \dots, k$ são determinados a partir do truncamento da solução posto da matriz \mathbf{K} , ou seja, no $\text{rank}(\mathbf{K}) = k$. Assim, a eq.(2.09) pode ser reescrita como a eq.(2.10), ou de uma forma mais elegante como a eq.(2.11), se apenas os valores diferentes de zero forem considerados.

$$\mathbf{f} = \mathbf{V}\mathbf{\Sigma}^{-1}\mathbf{U}^T\mathbf{g}\tag{Eq. 2.10}$$

$$\mathbf{f} = \sum_{j=1}^k \frac{\mathbf{u}_j^T \mathbf{g}}{\sigma_j} \mathbf{v}_j\tag{Eq. 2.11}$$

onde j é a coluna da matriz e k , seu posto.

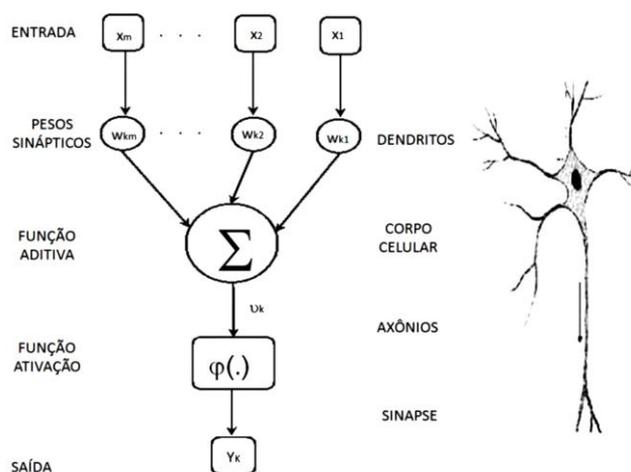
A eq.(2.11) minimiza o erro residual da solução, $\|\mathbf{Kf} - \mathbf{g}\|_2^2 = \sum_{i=k+1}^n (\mathbf{u}_i^T \mathbf{b})^2$, além de descrever a norma mínima da solução do sistema linear discretizado representado pela eq.(2.04) quando houver outras soluções possíveis. Dessa forma o método SVD possui duas propriedades que o tornam muito aplicável nas mais diferentes áreas, como nos problemas de físico-química ou em reconstruções de imagens, em especial imagens de tomografia computadorizada e de ressonância magnética nuclear, discutidas respectivamente nos capítulos 06 e 07 deste trabalho.

2.3.2 – REDE NEURAL ARTIFICIAL

A rede neural artificial (RNA) é uma poderosa ferramenta matemática baseada no modelo de comunicação biológico para resolver problemas lineares e não lineares em diversas áreas da ciência e tem como unidade de processamento o neurônio artificial.^[19] Essas unidades estão dispostas em paralelo em uma ou mais camadas e se comunicam unidirecionalmente entre si através das conexões sinápticas, através dos quais os seus pesos associados são modificados de forma ordenada pela função de ativação no intuito de armazenar o conhecimento da rede feito pelo processo de aprendizagem.^[20] Durante a aprendizagem as informações explícitas e, principalmente, as implícitas fornecidas à rede são generalizadas e, assim, tem-se a resposta da rede. Portanto, pode-se dizer que a rede aprende através de exemplos.^[21] Essa arquitetura da rede mostra sua superioridade frente aos modelos matemáticos convencionais.

A fig.(2.02) traz uma comparação entre um neurônio artificial e um neurônio biológico. No modelo artificial, os pesos sinápticos assumem a função dos dendritos de receber os impulsos nervosos (informações) dos neurônios vizinhos e transmiti-los para o corpo celular. A função aditiva, em conjunto com a função ativação, assume a função do corpo celular, local responsável pelo processamento das informações recebidas anteriormente pelos pesos sinápticos. Como consequência, novos impulsos são gerados e transmitidos para as camadas sucessivas até gerarem a saída da rede, a sinapse artificial.

Figura 2.02 – Comparação entre os neurônios: artificial e biológico.



Fonte: Ferreira, 2012.^[11]

O modelo artificial foi proposto pela primeira vez em 1943 pelo neurofisiologista Warren Sturgis McCulloch (1898–1969) e pelo matemático Walter Harry Pitts Junior (1923–1969) no qual os dados de entrada x_m juntamente com os pesos sinápticos w_{km} são combinados linearmente (v_k) e ativados pela função ativação φ , gerando assim os dados de saída y_k .^[20,22] A eq.(2.12) mostra a combinação linear v_k dos dados de entrada da rede e a eq.(2.13) mostra os dados de saída y_k ativados pela função ativação φ .

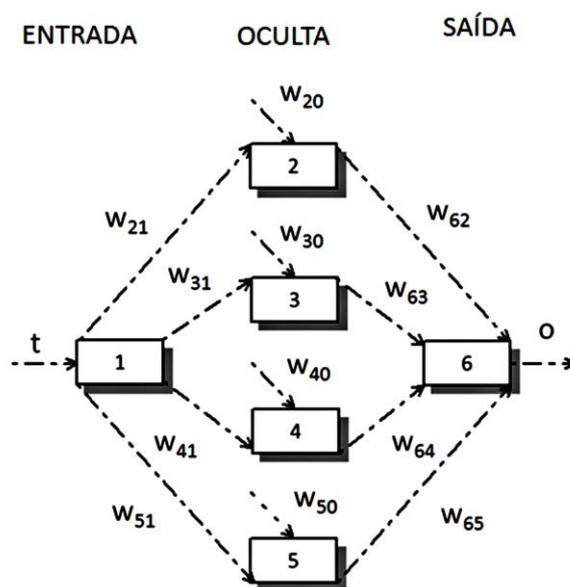
$$v_k = f \left(\sum_{j=0}^m w_{kj} x_j \right) \quad \text{Eq. 2.12}$$

$$y_k = \varphi (v_k + b_k) \quad \text{Eq. 2.13}$$

O termo b_k da eq.(2.13) é o *bias*, um conjunto de parâmetros externos positivos ou negativos específico para cada rede com o intuito de aumentar ou diminuir o efeito da função ativação. A função ativação φ na eq.(2.13) pode assumir diversas funções matemáticas dependendo do problema em questão. No entanto, a tangente hiperbólica é a mais utilizada, por se tratar de uma sigmoide, representando assim um balanço adequado para o comportamento linear e não linear dos dados de entrada da rede.^[19-21] Há diversos modelos de RNA, uma vez que a arquitetura é variável e pode ser otimizada de acordo com as características do problema em estudo. Neste trabalho optou-se pelo uso das redes *Multilayer Perceptron* (MLP) e a de Hopfield, que são explicadas a seguir e serão abordadas nos problemas de cinética e de reconstrução de imagens em seus respectivos capítulos.

2.3.2.1 – REDE NEURAL MULTICAMADAS: *MULTILAYER PERCEPTRON* - MLP

A rede *Multilayer Perceptron* (MLP) é uma rede de múltiplas camadas do tipo *perceptron*, ou seja, é uma rede de classificação com maior potencial na resolução de problemas complexos através de sua estrutura com camadas sucessivas de neurônios. Estes encontram-se fortemente interligados por conexões *feedforward* além de incorporar funções de ativações não lineares. A fig.(2.03) esquematiza uma rede MLP com três camadas consecutivas, entrada, oculta e saída, na qual cada camada possui características próprias.^[20,23]

Figura 2.03 - Esquema de rede neural *MultiLayer Perceptron*.

Fonte: Ferreira, 2012. ^[11]

A camada de entrada, a primeira camada da rede MLP esquematizada na fig.(2.03), tem como objetivo reconhecer um padrão de treinamento nos dados iniciais da rede. Após essa identificação, os neurônios presentes na segunda camada da rede MLP esquematizada na fig.(2.03) são ativados pela função ativação de acordo com cada problema. Essa camada é chamada de oculta ou intermediária e pode conter um conjunto unitário ou múltiplo de neurônios. Em seguida, a resposta da rede MLP, que é uma combinação dos dados dos neurônios das camadas anteriores, é fornecida pelos neurônios que compõem a camada de saída, terceira camada da rede MLP esquematizada na fig.(2.03). ^[19,20,23]

O algoritmo *backpropagation* é o algoritmo de treinamento supervisionado mais usado para treinar a rede MLP e foi criado em 1986 por Rumelhart e McClelland. ^[24] Esse método é baseado na regra Widrow-Hoff ou regra delta, que minimiza o erro na camada de saída através da atualização dos pesos das conexões das camadas antecedentes. Para isso as funções usadas na ativação dos neurônios da rede devem ser contínuas e diferenciáveis. ^[20,24] A função erro E a ser minimizada e a atualização dos pesos das conexões da rede Δw_{ji} são mostradas nas eq.(2.14 e 2.15), respectivamente.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=0}^k (d_i - y_i)^2 \quad \text{Eq. 2.14}$$

$$\Delta w_{ji} = -\eta \frac{\partial E}{\partial w_{ji}} \quad \text{Eq. 2.15}$$

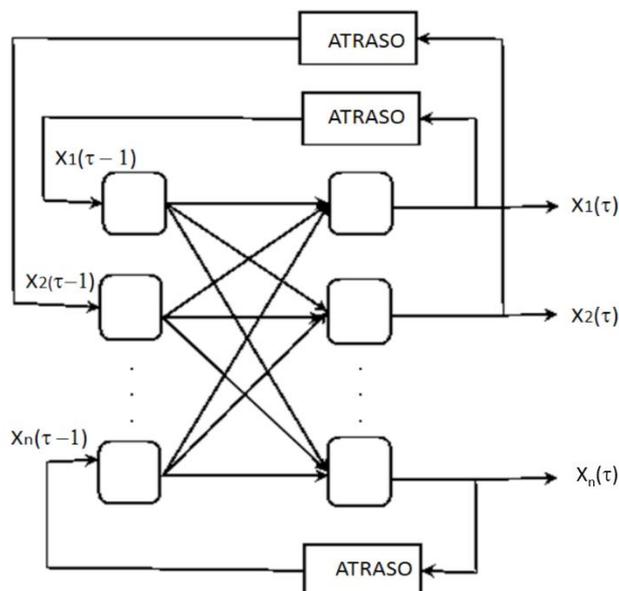
Onde k é o número de neurônios de saída da rede; d_j a saída desejada; y_j a saída calculada pela rede no tempo t ; Δw_{ji} é o peso da conexão entre os neurônios i e j atualizado; e η é a taxa de aprendizado. Quando a função erro mostrada na eq.(2.14) apresentar um valor mínimo, esta será a resposta da rede aceitável.

A rede MLP é uma rede neural com estrutura simples, por isso é muito usada nas mais diversas áreas como verificação de digitais e assinaturas, cálculos estruturais de engenharia e/ou em análise de decomposições térmicas.^[24-28] A utilização da rede MLP em decomposição térmica do materiais sólidos será observada no cap.(03) desta tese.

2.3.2.2 – REDE NEURAL DE HOPFIELD

A rede neural de Hopfield (RNH) é um tipo de rede neural artificial que consiste em um modelo matricial não-linear recorrente de camada única no qual todos os neurônios estão completamente conectados e avaliados pelos seus pesos das interconexões, conhecidos como o fator T_{ij} .^[29] A fig.(2.04) esquematiza uma rede de Hopfield.

Figura 2.04 - Esquema da rede neural de Hopfield.



Fonte: Ferreira, 2012.^[11]

O estado de um neurônio u_i é calculado pelas contribuições de outros neurônios através de um somatório ponderado de suas entradas como mostra a eq.(2.16).^[30] Porém essa contribuição só é válida se a função de ativação f_j for do tipo sigmoide ou tangente hiperbólica, ou seja, funções monotônicas e crescentes, com o intuito de que durante o tempo de aprendizagem τ as informações fornecidas à rede possam ser propagadas.^[31] Para manter a estabilidade da rede e evitar a realimentação positiva, os elementos da diagonal da matriz simétrica T_{ij} são nulos.

$$u_i(\tau) = \sum_{j=1}^n \int_0^{\tau} [T_{ij} f_j(u_j(\tau)) + I_i(\tau)] d\tau \quad \text{Eq. 2.16}$$

Na eq.(2.16), o fator $I_i(\tau)$ representa um estímulo externo ao neurônio, n é a quantidade de neurônios presentes na rede e $f_j(u_j(\tau))$ representa o estado ativado do neurônio.

A função energia associada a cada estado da rede é dado pela eq.(2.17).

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m (C_{calc,j} - C_{exp,j})^2 \quad \text{Eq. 2.17}$$

Em que $C_{calc,j}$ é a propriedade calculada, m é o número de dados experimentais e $C_{exp,j}$ é a propriedade experimental que pode ser representada pela solução que minimiza o erro da rede. A função erro expressa pela eq.(2.17) pode ser derivada com relação ao tempo de aprendizagem τ , como mostra a eq.(2.18).^[31,32]

$$\frac{dE}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(e_j \frac{\partial(C_{calc})_j}{\partial f_i} \frac{\partial f_i}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right) = \vec{\nabla} E \cdot \frac{d\vec{f}}{d\tau} \quad \text{Eq. 2.18}$$

Onde $e_j = C_{calc,j} - C_{exp,j}$, n é o número de pontos utilizados para representar o problema em análise e f_i é uma função dos estados dos neurônios.

A eq.(2.18) mostra que a solução que minimiza o erro da rede, ou seja, a evolução temporal da energia da rede, é dada pelo vetor gradiente de energia em função da derivada da função do estado do neurônio no tempo de aprendizagem τ .

Para que o critério da convergência da rede seja sempre obedecido, é possível reescrever a eq.(2.18) como a eq.(2.19), uma vez que $\frac{du_i}{d\tau} = -\frac{\partial E}{\partial f}$ sendo a função energia da rede sempre decrescente $\frac{dE}{d\tau} < 0$ e a função de ativação sempre crescente $\frac{\partial f}{\partial u} > 0$.^[31,32]

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial(C_{calc})_j}{\partial f_i} e_j \right) \quad \text{Eq. 2.19}$$

Outra forma de escrever a eq.(2.19) é dada pela eq.(2.20).

$$\frac{dE}{d\tau} = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_i}{\partial u_i} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \tau} \right)^2 \right) \quad \text{Eq. 2.20}$$

A integração da eq. (2.19) por métodos numéricos, por exemplo através do método de Runge-Kutta de quarta ordem, fornece os estados dos neurônios até estabelecer um equilíbrio, chegando assim à solução do problema em questão.^[31,32] A rede neural de Hopfield é uma ferramenta poderosa e pode ser aplicada nas mais diferentes áreas como na cinética de combustão do metano e nas reconstruções de imagens, em especial nas imagens de tomografia computadorizada e ressonância magnética nuclear, exemplificadas nos capítulos 04, 06 e 07, respectivamente.

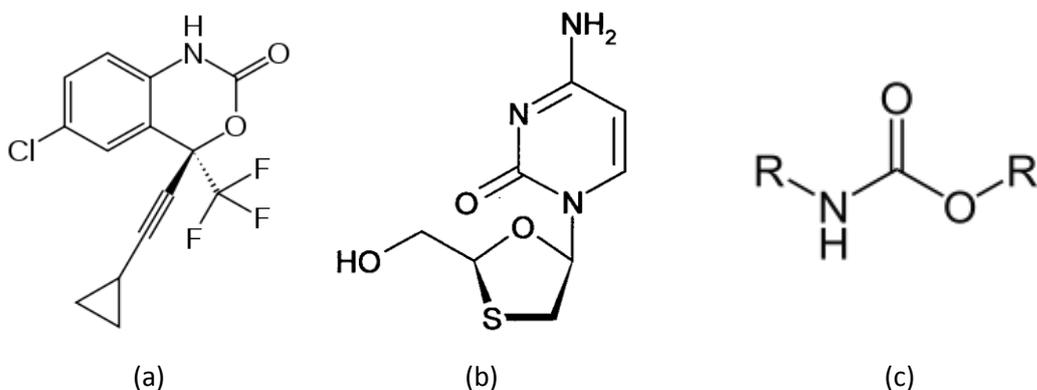
CAPITULO 03 – ESTUDO CINÉTICO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE FÁRMACOS ANTI-HIV E ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

3.1 – INTRODUÇÃO

O estudo cinético de decomposição térmica de materiais no estado sólido é de extrema importância, uma vez que as indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de materiais investem em torno de 15% do total do seu faturamento em pesquisa e desenvolvimento de novos produtos.^[33] Diversas técnicas termoanalíticas são usadas para estudar as propriedades físico-químicas das substâncias de interesse, dentre as quais destaca-se a termogravimetria (TG). A TG possibilita a determinação do mecanismo que rege o processo de decomposição térmica dos sólidos, assim como os parâmetros cinéticos envolvidos através do ajuste dos dados da fração decomposta α pelo tempo.^[34] Os resultados obtidos pela análise térmica são usados, por exemplo, na indústria farmacêutica no controle de qualidade dos produtos finais além de auxiliar na rota sintética de novas drogas.^[35,36]

No entanto, em alguns casos, os ajustes dos dados experimentais obtidos pela TG aos modelos cinéticos reportados na literatura apresentam erros inaceitáveis, o que pode gerar gastos indevidos e prejuízo às indústrias envolvidas. Para contornar esse problema de ajuste, esse capítulo apresenta uma metodologia mais eficaz, que faz uso da rede neural artificial de múltiplas camadas (MLP) no estudo cinético de decomposição térmica dos fármacos Efavirenz e Lamivudina e das espumas rígidas de poliuretano, com glicolato como reticulador, sem e com adição de alumina. A representação de suas respectivas estruturas químicas é apresentada na fig.(3.01).

Figura 3.01 – Representação das estruturas químicas das substâncias a) Efavirenz, b) Lamivudina e c) do monômero de poliuretano, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016

Os fármacos Efavirenz (EFV) e a Lamivudina (3TC) são agentes antirretrovirais inibidores nucleosídeo-nucleotídeo e não-nucleosídeo-nucleotídeo, respectivamente, da transcriptase reversa. Essas substâncias estão presentes no coquetel anti-HIV e são responsáveis pela diminuição da multiplicação do vírus através de uma recodificação genética por ação enzimática. Dessa forma, o vírus HIV fica inativo e evita a imunossupressão do paciente. Apesar dos excelentes resultados alcançados com a utilização dessas drogas nos últimos anos, há relatos de resistência e efeitos colaterais; por isso, tem crescido a busca por análogos menos prejudiciais à saúde do paciente. Fatores como a qualidade e a estabilidade do produto devem ser conhecidos, uma vez que, são de extrema importância para garantir uma sobrevida ao paciente.^[35-38]

Já as espumas rígidas de poliuretano (ERPU) consistem numa das diversas formas em que se encontra o poliuretano (PU), um polímero formado essencialmente pela reação de adição de um isocianato com um poliol, no qual a dispersão de um gás, causado pelo aquecimento de um agente de espumação durante o processo de polimerização, origina uma estrutura tridimensional altamente reticulada de alta resistência e de baixa densidade. A ERPU pode ser usada em ampla faixa de temperatura, de -200°C a +150°C, por possuir alto ponto de amolecimento além de ser resistente a produtos químicos e apresentar um baixo coeficiente de condutividade térmica do gás. Por isso é um dos mais eficientes isolantes térmicos usados na construção civil. Sua desvantagem é ser altamente inflamável, mas isso pode ser

contornado com a adição de substâncias que retardam a chama, como dibromo propanol e o tris(dicloropropilfostato), conhecido como TCPP. [39-45]

Em geral, os aditivos retardantes de chama são substâncias químicas que, quando adicionadas aos polímeros, em caso de exposição ao fogo ou a altas temperaturas interferirão nas condições da combustão. Essas substâncias podem ser classificadas de acordo com sua composição química como retardantes orgânicos reativos ou não reativos e os inorgânicos. Os dois primeiros apresentam compostos de fósforo e de halogênios, em especial cloro e bromo, e se diferenciam apenas pela presença ou não desses grupos funcionais presos quimicamente à cadeia polimérica, nessa ordem. Já os retardantes de chamas inorgânicos representam cerca de 50% do consumo, e o hidróxido de alumínio ou alumina trihidratada é um dos seus principais representantes. Por ser um material inerte de alta estabilidade e ser facilmente encontrada em rejeitos industriais, a alumina é preferível frente aos compostos contendo halogênio e fósforo, que são extremamente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. [45-51]

A rede neural artificial de múltiplas camadas (MLP), utilizada no estudo da decomposição térmica dos fármacos Efavirenz (EFV) e a Lamivudina (3TC) e das espumas rígidas de poliuretano sem adição (ERPU-0%Al₂O₃) e com adição de cerca de 10% de alumina (10%Al₂O₃), emprega um algoritmo que fixa os pesos na camada de entrada de acordo com as constantes de velocidade, determinadas pelo ajuste dos dados experimentais pelos modelos cinéticos. A linearização da rede garante o uso de modelos cinéticos como funções ativação dos neurônios na camada intermediária, e os pesos de interconexão entre esta camada intermediária e a camada de saída determinam a contribuição de cada modelo ao ajuste global dos dados experimentais. [27,28]

A rede MLP proposta é um método matemático robusto no estudo de decomposição térmica, pois, além de considerar a contribuição de diversos modelos no processo, também apresenta uma redução significativa do erro residual nos ajustes dos dados experimentais. [27,28] Esta melhoria no ajuste possibilita o estudo físico detalhado do processo de decomposição térmica e conseqüentemente o cálculo preciso dos parâmetros cinéticos.

3.2 – TEORIA DOS MODELOS CINÉTICOS

A cinética da decomposição térmica de materiais sólidos é baseada na nucleação e no crescimento dos núcleos ativos presentes, principalmente na interface entre o reagente e o produto da decomposição.^[52] A existência de pontos reativos separados, relacionados com as imperfeições dos materiais sólidos, provoca um aumento da energia de Gibbs do sistema e, conseqüentemente, a sua reatividade.^[53] Diversos modelos físicos são utilizados para descrever a fração decomposta α em função do tempo de decomposição, sendo α definida como a quantidade de perda de massa no tempo t normalizado para a massa total perdida.^[54] Os modelos físicos estão apresentados na tab. (3.01), e, em geral, são classificados de acordo a forma da curva de decomposição em função do tempo, $\alpha = f(t)$, e com o tempo de aceleração e desaceleração.^[55] Os valores de k e k_0 são as constantes de velocidades de cada modelo descritos na tab. (3.01).

As reações de decomposição, nas quais a etapa dominante é a etapa de aceleração, se caracterizam por apresentar apenas o fenômeno de nucleação. Nessas reações a formação de núcleos pode ocorrer de forma instantânea ou com velocidade de nucleação constante e o modelo exponencial é satisfatório para descrever o evento.^[52,55] Já para as reações nas quais se observa uma nucleação caótica seguida do crescimento desses núcleos, os modelos de Avrami-Erofeev ou Prout-Tompkins são adequados para descrever esse processo.^[56]

Nas reações onde há apenas o crescimento dos núcleos, as curvas de desaceleração são mais apropriadas para descrever o processo e dois fenômenos são responsáveis pela cinética dessas decomposições: a contração e a difusão. A contração é responsável pelo desenvolvimento rápido de núcleo em toda a extensão das superfícies de cristal. Já a difusão é responsável pelo controle da taxa de reação, uma vez que a continuidade da reação requer o transporte dos reagentes para a camada de produto.^[52-56]

A determinação do modelo físico no processo de decomposição de materiais é crucial para o estudo da cinética das reações e pode ser feita por análise de microscopia ou através de *softwares* comerciais, que empregam no máximo três modelos para ajustar os dados experimentais obtidos.^[57] Esses ajustes nem sempre produzem erros aceitáveis, uma vez que em algumas regiões da decomposição térmica das substâncias mais de um modelo pode ser usado para descrever o processo.

Tabela 3.01 - Modelos Cinéticos para Decomposição Térmica.

Modelos	Símbolos	Equações Cinéticas
Aceleração		
Lei Potencial	P_n	$\alpha^{1/n} = kt + k_0 \quad n = 2, 3, 4, \dots$
Sigmoide		
Avrami-Erofeev	A_m	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/m} = kt + k_0$ $m = 2, 3, 4, \dots$
Avrami-Erofeev	A_u	$\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} = kt + k_0$
Prout-Tompkins	A_x	$\ln \frac{\alpha}{1 - \alpha} = k \ln t + k_0 \quad k > 1$
Desaceleração		
Modelo geométrico - contração		
Contração Linear	R_1	$1 - (1 - \alpha) = kt + k_0$
Contração Superficial	R_2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt + k_0$
Contração Volumétrica	R_3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt + k_0$
Modelo de Difusão		
Uma Dimensão	D_1	$\alpha^2 = kt + k_0$
Duas Dimensões	D_2	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt + k_0$
Três Dimensões	D_3	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2 = kt + k_0$
Ginstling-Brounshtein	D_4	$1 - \frac{2\alpha}{3} - (1 - \alpha)^{2/3} = kt + k_0$

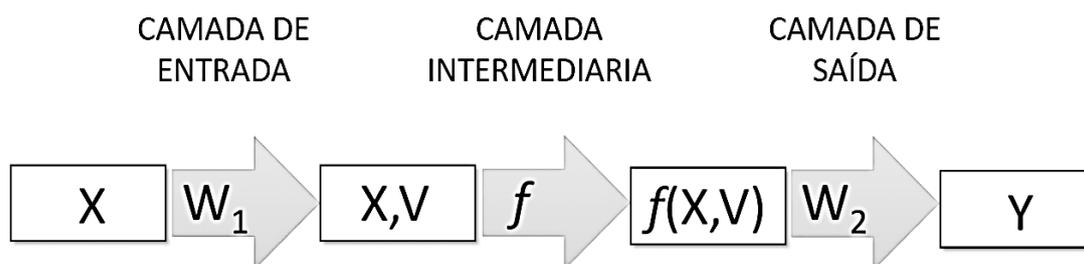
Fonte: Ferreira, 2012 e Tompkins, 1983. ^[11,55]

3.3 – REDE NEURAL MLP APLICADA À DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE SÓLIDOS

A teoria geral da rede neural artificial de múltiplas camadas (MLP) utilizada no estudo da decomposição térmica dos fármacos EFV e 3TC e das espumas de poliuretano ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ está detalhada no cap.(02) desta tese. Porém, esta seção é reservada a uma explicação sobre a rede neural MLP aplicada à decomposição térmica de

sólidos. Tal metodologia emprega um algoritmo proposto originalmente por Sebastião e colaboradores nos anos de 2003 e 2004 para o estudo da decomposição térmica do acetato de ródio(I) e acetato de ródio(II), respectivamente, e possui três etapas, conforme apresentado na fig. (3.02).^[27,28]

Figura 3.02 – Esquema da rede neural MLP aplicada à decomposição de sólidos.



Fonte: Ferreira, 2016.

A primeira etapa do algoritmo consiste em fixar os pesos de interconexão dos neurônios da camada de entrada e o *bias*, \mathbf{W}_1 , através de uma transformação linear entre as constantes cinéticas de velocidade V , e o tempo da fração decomposta das substâncias em análise, X , como mostra a eq.(3.01).^[27,28]

$$\mathbf{W}_1 \mathbf{X} = \begin{pmatrix} w_{21} * t + w_{20} \\ w_{31} * t + w_{30} \\ w_{41} * t + w_{40} \\ w_{51} * t + w_{50} \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 3.01}$$

Os valores w_{i1} e w_{i0} correspondem aos valores das constantes k e k_0 para os modelos cinéticos, nessa ordem. Essas constantes de velocidade são obtidas pelo ajuste dos dados experimentais da decomposição térmica dos sólidos.^[27,28] Essa etapa é importante para que não ocorra perda de informação química ao longo do processo, além de garantir que os modelos mostrados na tab.(3.01), possam ser usados como função de ativação para cada neurônio dessa rede.

Já na segunda etapa do algoritmo, é realizada uma transformação não-linear na qual cada neurônio intermediário (X_j, V_j) é ativado por uma função de ativação, f , e como resultado tem-se o vetor \mathbf{B} que corresponde aos estados dos neurônios ativados, como mostra a eq.(3.02).^[27,28]

$$\mathbf{B} = f(\mathbf{W}_1 \mathbf{i}) \quad \text{Eq. 3.02}$$

As funções matemáticas utilizadas para ativar os neurônios são os modelos cinéticos, descritos na tab.(3.01), uma vez que essas são adequadas para serem utilizadas como funções ativação da rede neural por satisfazerem todos os critérios exigidos para esse fim, conforme discutido no cap.(02) desta tese. Dessa forma, os estados de neurônios intermediários da rede MLP proposta são representados na eq.(3.03). Vale ressaltar que essa estrutura de rede não é rígida, podendo assim adicionar outros modelos cinéticos, assim como excluir alguns modelos da camada intermediária dependendo do sistema em estudo.^[11]

$$f(\mathbf{W}_1 \mathbf{i}) = \begin{pmatrix} D_1(w_{21}t + w_{20}) \\ D_2(w_{31}t + w_{30}) \\ D_3(w_{41}t + w_{40}) \\ D_4(w_{51}t + w_{50}) \\ R_1(w_{61}t + w_{60}) \\ R_2(w_{71}t + w_{70}) \\ R_3(w_{81}t + w_{80}) \\ Am_4(w_{91}t + w_{90}) \\ Am_2(w_{101}t + w_{100}) \\ AU(w_{111}t + w_{110}) \\ F_1(w_{121}t + w_{120}) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 3.03}$$

Cada neurônio intermediário é importante nesta camada, uma vez que esses são ponderados pelos pesos na camada de saída \mathbf{W}_2 . O vetor \mathbf{W}_2 pode ser exemplificado como apresenta a eq.(3.04).

$$\mathbf{W}_2 = (w_{62} \quad w_{63} \quad w_{64} \quad w_{65})_{1 \times 4} \quad \text{Eq. (3.04)}$$

Na terceira e última etapa ocorre uma transformação linear entre a resposta da segunda etapa, $f(X_j, V_j)$, e o peso de interconexão dos neurônios da camada intermediária e a camada de saída, \mathbf{W}_2 , resultando assim no vetor \mathbf{Y} , que é a resposta da rede, sendo representado pela eq.(3.05).^[27,28]

$$\mathbf{Y} = \mathbf{W}_2 f(\mathbf{W}_1 \mathbf{i}) \quad \text{Eq. (3.05)}$$

Assim, o erro da rede MLP proposta para o estudo da decomposição térmica de sólidos pode ser calculado pela diferença entre os vetores das frações decompostas das substâncias envolvidas na análise calculado pela rede e do obtido experimentalmente, conforme mostra a eq.(3.06).

$$E = \|\mathbf{Y}_{cal} - \mathbf{Y}_{exp}\|_2^2, \text{ sendo } \mathbf{Y}_{cal} = \mathbf{W}_2 \mathbf{f}(\mathbf{XV}) \quad \text{Eq. (3.06)}$$

Com essa estrutura de rede é possível calcular a contribuição dos diversos modelos cinéticos utilizados no processo através da otimização de Levenberg-Marquart apresentada na eq.(3.07).

$$\mathbf{W}_2 = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{Y}_{cal}, \text{ sendo } \mathbf{B} = \mathbf{f}(\mathbf{XV}) \quad \text{Eq. (3.07)}$$

É interessante ressaltar que esse algoritmo se destaca dos demais por ser um método matemático robusto no estudo de decomposição térmica, pois utiliza as constantes de velocidade como pesos fixos da rede possibilitando a convergência da rede para um resultado físico coerente, além de considerar a contribuição de diversos modelos no processo. Portanto, esse algoritmo torna-se uma ferramenta útil no estudo de decomposição térmica não somente dos sistemas estudados mas a qualquer sistema de interesse.

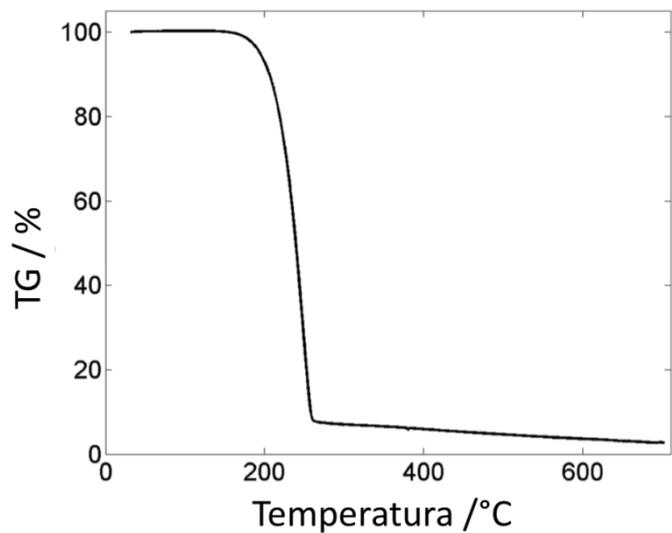
3.4 – PARTE EXPERIMENTAL

3.4.1 – FÁRMACOS

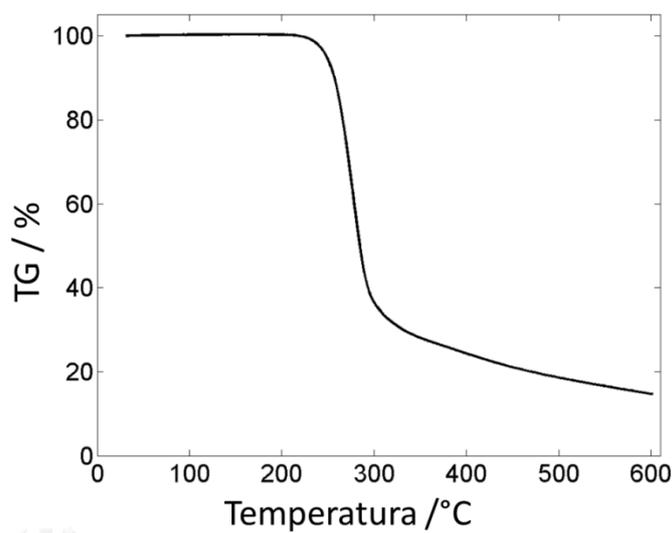
As amostras dos fármacos anti-HIV Efavirenz e Lamivudina utilizadas neste trabalho, cujas estruturas químicas são apresentadas na fig.(3.01a-b), foram cedidas pela Fundação Ezequiel Dias – FUNED, e foram submetidas à decomposição térmica com o intuito de obter suas curvas TG mostradas na fig.(3.03). As curvas de TG foram obtidas em uma balança térmica TGA-50H SHIMADZU em cadinho de alumina em fluxo de atmosfera de N_2 a $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e com taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pela fig.(3.03) observa-se uma perda de massa referente à etapa de decomposição térmica dos fármacos que iniciou-se em 175°C para o Efavirenz e 225°C para a Lamivudina. Assim, a partir da temperatura inicial do processo de decomposição térmica dos fármacos, cinco curvas isotérmicas $172, 173, 174, 175$ e 178°C para EFV e nove curvas isotérmicas $215, 220, 223, 225, 228, 230, 237, 240$ e 250°C para 3TC foram obtidas aleatoriamente nas mesmas condições da TG, e são mostradas nas fig.(3.04 e 3.05). Essas curvas isotérmicas foram usadas nesse trabalho para investigar a cinética de decomposição dessas substâncias.

Figura 3.03 – Curva de TG para amostras dos fármacos anti-HIV: a) Efavirenz e b) Lamivudina, respectivamente.



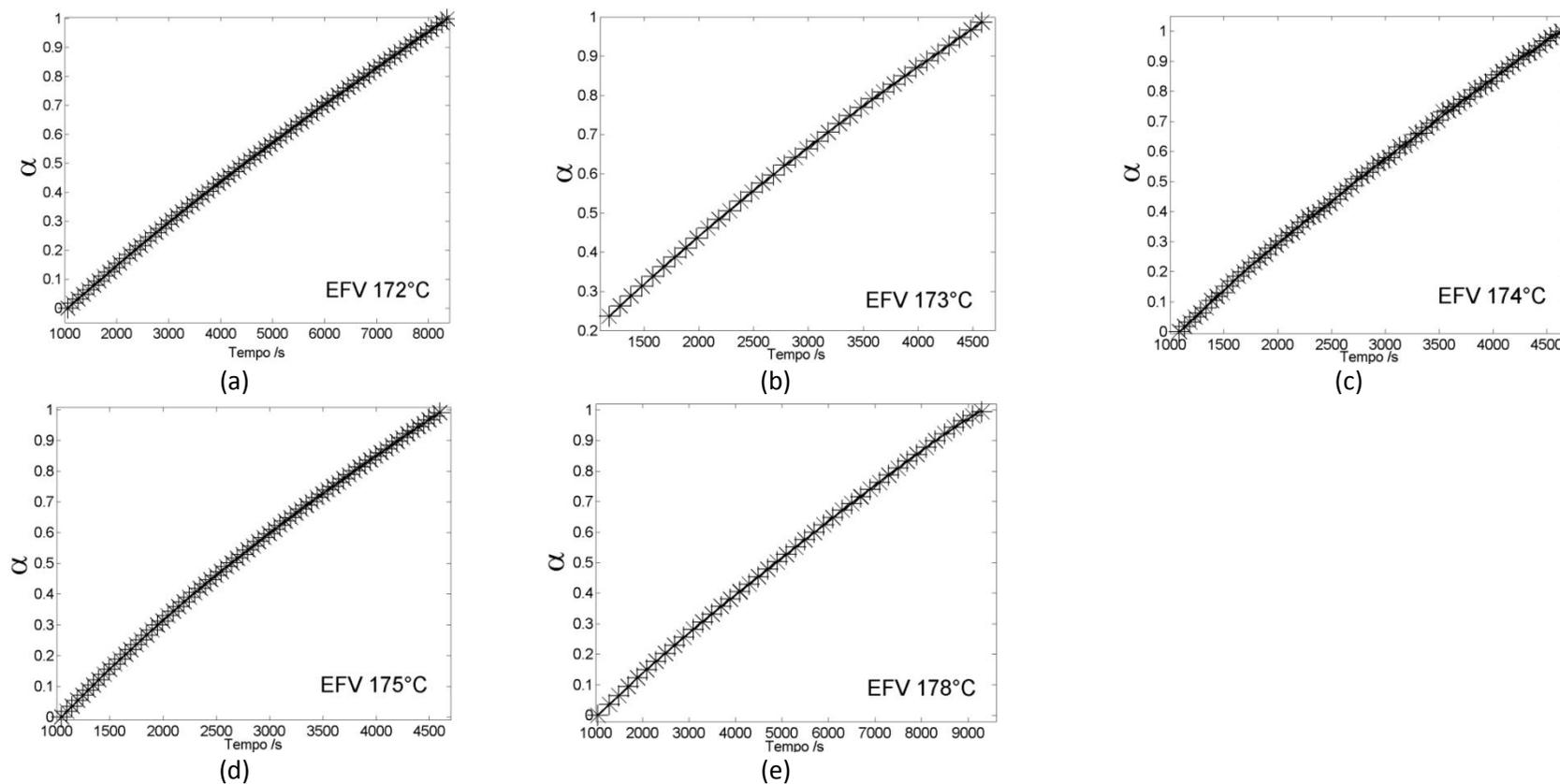
(a)



(b)

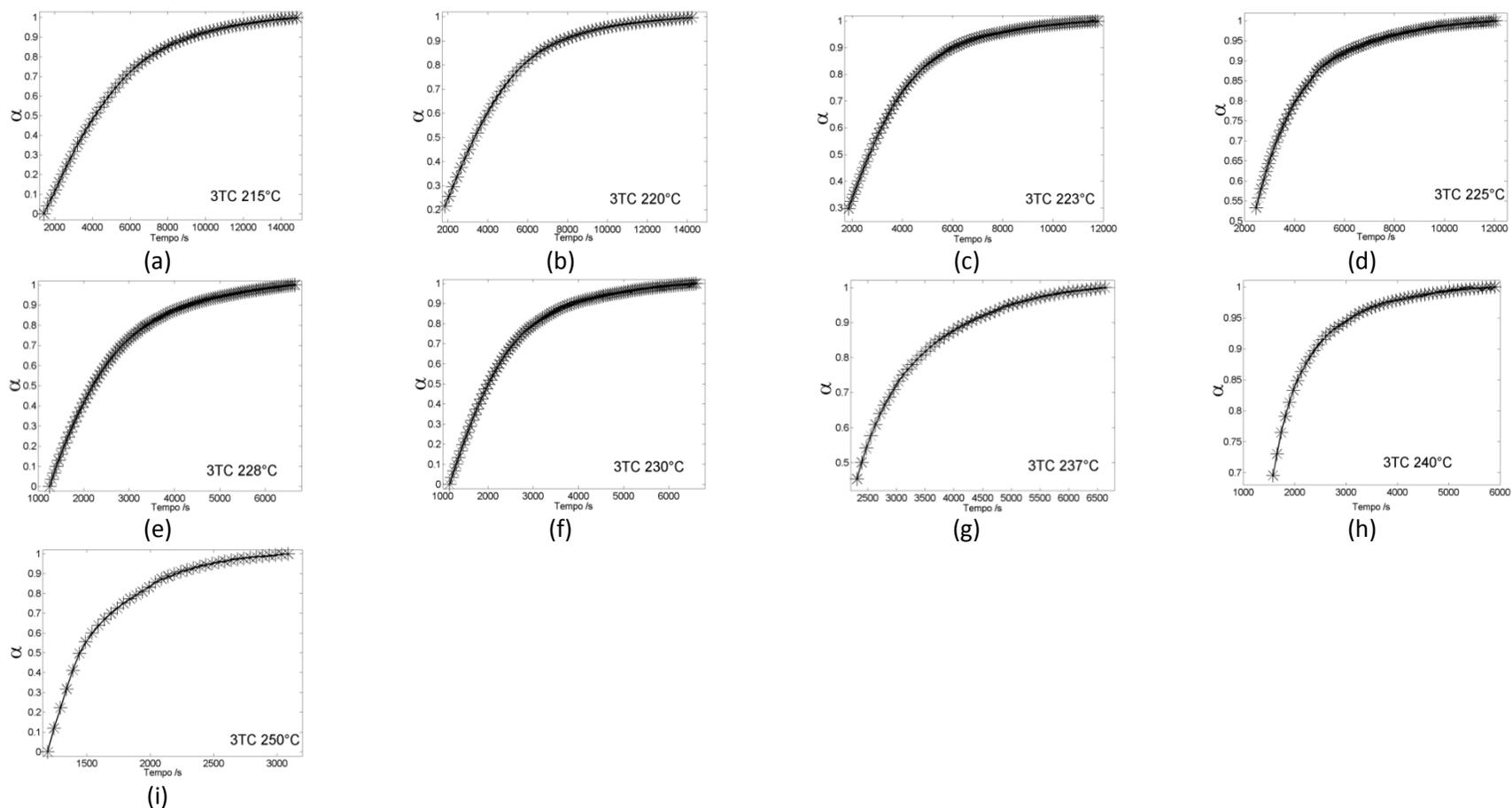
Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 3.04 – Isotermas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras do Efavirenz nas temperaturas a) 172°C, b) 173°C, c) 174°C, d) 175°C e e) 178°C, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 3.05 – Isotermas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras da Lamivudina nas temperaturas: a) 215°C, b) 220°C, c) 223°C, d) 225°C, e) 228°C, f) 230°C, g) 237°C, h) 240°C e i) 250°C, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

3.4.2 – ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

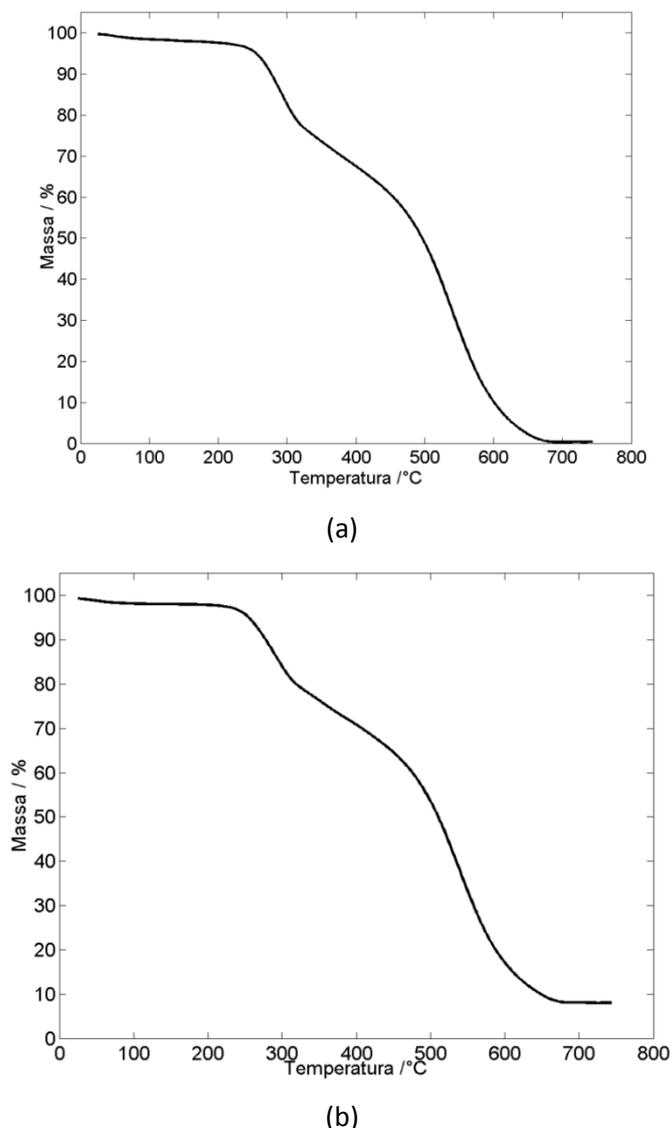
As amostras de espumas rígidas de poliuretano (ERPU) utilizadas nesse trabalho, cujo monômero é apresentado na fig.(3.01c), foram cedidas pela professora Maria Irene Yoshida do departamento de Química da UFMG. Ambas as espumas foram sintetizadas a partir do óleo de rícino, um polioli extraído de sementes de *Ricinus communis* popularmente conhecida como mamona, utilizando o glicolato como agente reticulador conforme descrito por Yoshida e colaboradores em 2012.^[58] Porém, em uma amostra não houve adição de carga enquanto que na outra houve a adição de cerca de 10% de alumina em sua síntese. Essa carga inorgânica adicionada à estrutura do polímero é proveniente do filtro eletrostático da etapa de calcinação do processo Bayer fornecido por indústrias de produção de alumínio do Estado de Minas Gerais.

Essas espumas foram submetidas à decomposição térmica com o intuito de obter as curvas de TG mostradas na fig.(3.06). As curvas TG das espumas foram obtidas em uma balança térmica TGA-50H SHIMADZU em cadinho de alumina em fluxo de atmosfera de N₂ a 100 mL.min⁻¹ e com taxa de aquecimento de 20°C.min⁻¹. As curvas TG para as amostras das espumas de poliuretano sem adição de carga (ERPU-0%Al₂O₃) e com adição de cerca de 10% de alumina proveniente de rejeito industrial (ERPU-10%Al₂O₃), apresentadas nas fig.(3.06), exibem perfis semelhantes, com dois estágios em seus processos de decomposição. A primeira etapa de perda de massa é relativa à degradação dos grupos uretanos que ocorre na faixa de 215°C a 350°C; já o segundo estágio refere-se à degradação dos resíduos da primeira decomposição que ocorre na faixa de 400°C a 620°C para ambas as espumas. Assim, como o processo de decomposição das uretanas ocorre em temperatura mais baixa, em torno de 228°C, esta foi escolhida por ser a primeira observação experimental, além de apresentar perda de massa significativa nesta temperatura para as respectivas amostras.^[48,50]

A temperatura em que o processo de decomposição se inicia para as uretanas nas espumas sem e com adição de alumina é a mesma, uma vez que a adição de carga de aproximadamente 10% não altera as propriedades térmicas, o que ocorre somente com a adição de 30%.^[50] Porém nessa proporção, devido a uma melhor distribuição e interação do rejeito com a matriz polimérica, observa-se um aumento nas propriedades retardantes de chama pela diminuição da difusão dos gases nessa rede.^[48,50] É interessante ressaltar que a utilização da alumina proveniente de rejeito industrial contribui com fator ambiental.

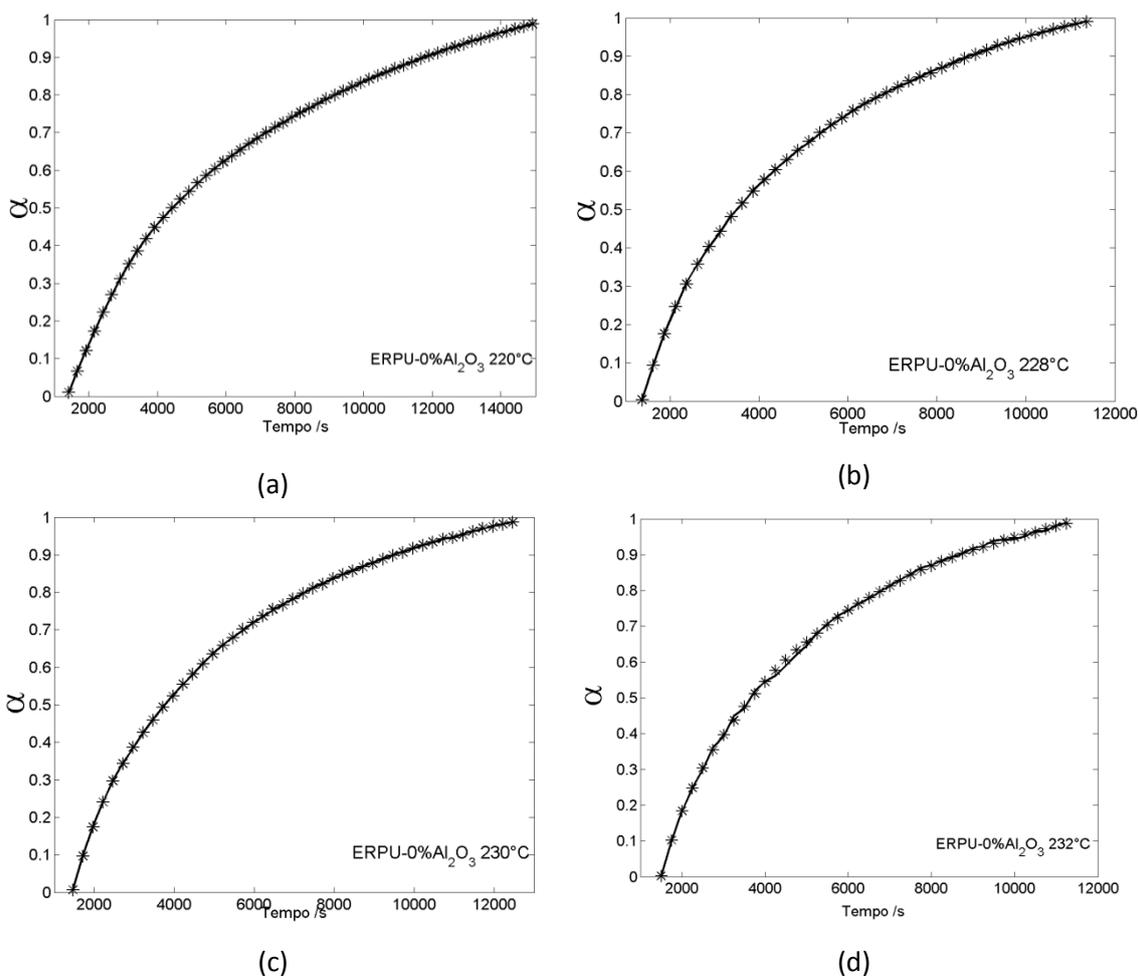
Assim, a partir da temperatura inicial do processo de decomposição térmica foram obtidas aleatoriamente quatro curvas isotérmicas nas mesmas condições da TG, nas temperaturas de 220°C, 228°C, 230° e 232°C para as amostras das espumas de poliuretano sem adição de carga (ERPU-0%Al₂O₃) e com adição de cerca de 10% de alumina (ERPU-10%Al₂O₃). As curvas isotérmicas usadas nesse trabalho para investigar a cinética de decomposição do grupo uretano presente nessas substâncias são mostradas nas fig.(3.07 e 3.08).

Figura 3.06 – Curva de TG para amostras das espumas rígidas de poliuretano contendo glicolato a) sem adição de carga e b) com adição de 10% de alumina, respectivamente.



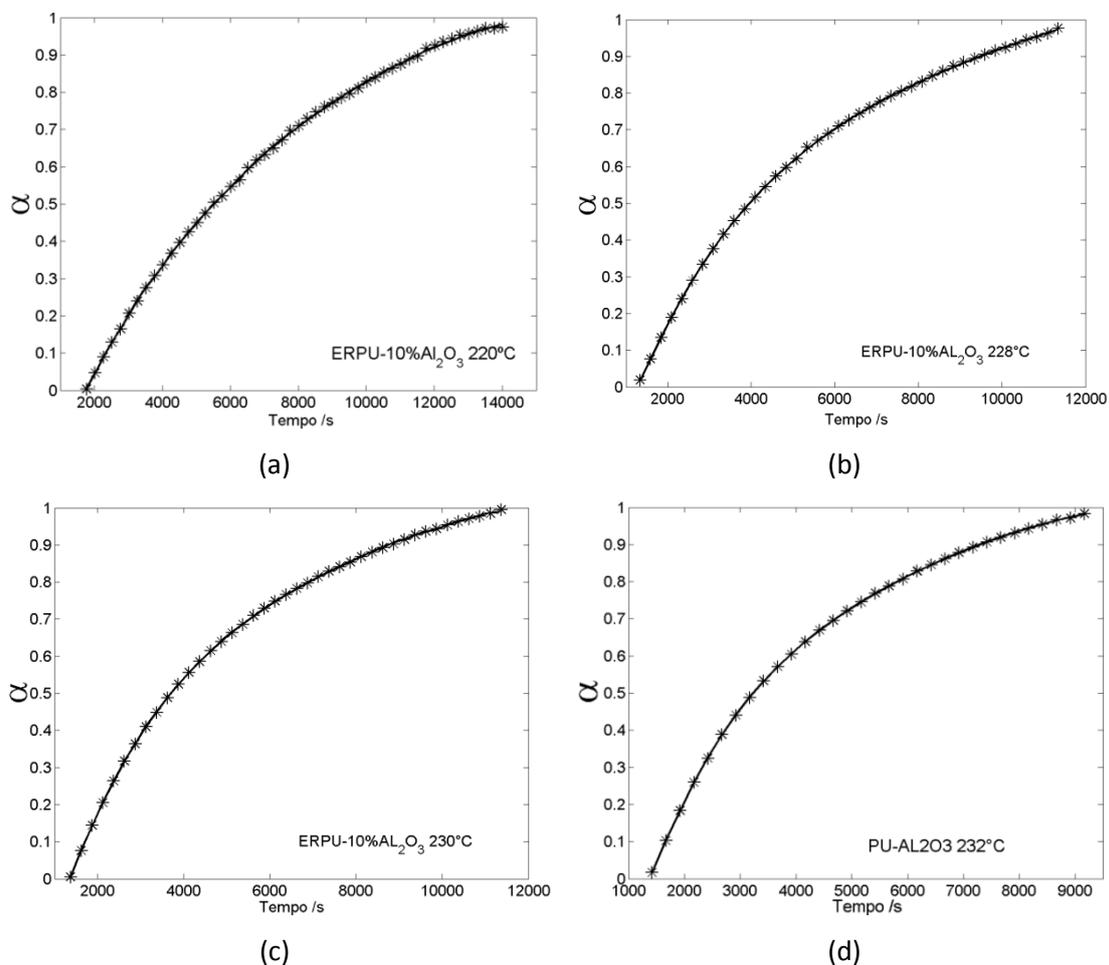
Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 3.07 – Curvas isotérmicas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras de espumas rígidas de poliuretano contendo glicolato como agente reticulador sem adição de carga (ERPU-0%Al₂O₃) nas temperaturas: a)220°C, b)228°C, c)230° e d)232°C, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 3.08 – Curvas isotérmicas experimentais de TG (*) e o ajuste fornecido pela rede (-) para as amostras de espumas rígidas de poliuretano contendo glicolato como agente reticulador e adição de 10% de Alumina (ERPU-10%Al₂O₃) nas temperaturas: a)220°C, b)228°C, c)230° e d)232°C, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

3.4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 – FÁRMACOS

No estudo de decomposição térmica do Efavirenz e da Lamivudina, uma rede MLP para cada fármaco em análise foi proposta, conforme descrito na sessão 3.2 desta tese, com o intuito de indicar a contribuição do modelo físico que melhor descreve os dados experimentais dessas espécies. Inicialmente, os dados experimentais de cada isoterma dos antirretrovirais em análise foram ajustados de acordo com cada modelo físico descrito na tab.(3.01), fornecendo assim, as constantes de velocidade k e k_0 para os medicamentos. Os resultados obtidos foram organizados na matriz \mathbf{W}_1 da rede para serem utilizados posteriormente. As constantes de velocidade k e k_0 são mostradas na tab.(3.02-3.03) para o Efavirenz e a Lamivudina, respectivamente.

As fig.(3.04-3.05) mostram uma excelente concordância entre os dados experimentais da decomposição térmica dos antirretrovirais em análise com o ajuste da rede neural considerando todos os modelos físicos nas temperaturas 172, 173, 174, 175 e 178 °C para o Efavirenz e 215, 220, 223, 225, 228, 230, 237, 240 e 250°C para a Lamivudina. No ajuste da rede MLP das fig.(3.04-3.05) todos os modelos físicos mostrados na tab.(3.01) foram usados como funções ativação na camada intermediária conforme a eq.(3.03); assim, os erros residuais obtidos por essa rede foram da ordem de 10^{-5} para ambos os fármacos nas temperaturas analisadas, conforme a tab.(3.04).

Tabela 3.02 – Valores das constantes de velocidades dos modelos cinéticos para o antirretroviral Efavirenz em: 172, 173, 174, 175 e 178 °C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.

Modelo	T=172°C		T=173°C		T=174°C		T=175°C		T=178°C	
	$k/(10^{-4})$	$k_0/(10^{-1})$	$k/(10^{-4})$	$k_0(10^{-1})$	$k/(10^{-4})$	$k_0/(10^{-1})$	$k(10^{-4})$	$k_0/(10^{-1})$	$k(10^{-4})$	$k_0/(10^{-1})$
D₁	1,3905	-2,9867	2,7305	-3,4001	2,8908	-4,6574	2,8474	-4,3866	1,2648	-2,9159
D₂	1,1789	-2,8530	2,4456	-3,6668	2,4708	-4,3164	2,4049	-4,0335	1,0949	-2,8834
D₃	0,56359	-1,5580	1,2002	-2,1262	1,2142	-2,3335	1,1032	-2,0303	0,54763	-1,6684
D₄	0,33397	-0,84785	0,70444	-1,1266	0,70442	-1,2728	0,67602	-1,1728	0,31448	-0,8735
R₁	1,3579	-1,1797	2,1952	-0,020413	2,7995	-2,7507	2,7578	-2,4677	1,2042	-0,96471
R₂	1,1120	-1,7184	2,0159	-1,5276	2,3180	-3,0659	2,2487	-2,7702	1,0136	-1,6588
R₃	0,89941	-1,5992	1,6822	-1,6427	1,8886	-2,7212	1,8047	-2,4251	0,83089	-1,5966
Am₄	1,2172	3,4894	1,7809	5,0630	2,5383	2,0125	2,4269	2,4274	1,0849	3,6908
Am₂	2,1923	-1,0937	3,6944	0,078291	4,6183	-3,8600	4,3416	-2,9642	2,0054	-0,98015
AU	9,3224	-43,694	12,337	-27,921	19,562	-55,244	18,400	-51,569	8,2830	-41,858
F₁	4,3975	-9,8353	8,4718	-11,441	9,5248	-15,990	8,4616	-13,142	4,1938	-10,362

Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 3.03 – Valores de constantes de velocidades para os modelos cinéticos para o antirretroviral Lamivudina em: 215, 220, 223, 225, 228, 230, 237, 240 e 250 °C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.

Modelo	T=215°C		T=220°C		T=223°C		T=225°C		T=228°C		T=230°C		T=237°C	
	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)	k/(10 ⁻⁵)	k/(10 ⁻⁵)	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)
D ₁	8,1819	-0,42727	16,101	-2,7835	7,8487	18,526	18,526	3,9478	19,439	-1,2642	18,526	-0,43319	16,249	0,40895
D ₂	8,2270	-1,4149	11,494	-2,1705	9,1157	19,362	19,362	1,7776	19,779	-2,3970	19,362	-1,7117	19,382	-2,0476
D ₃	5,3611	-1,7398	3,7441	-0,76461	3,0874	1,3666	1,3666	0,16877	13,045	-2,4939	1,3666	-2,3383	16,207	-3,8258
D ₄	2,5763	-0,58625	2,9190	-0,56717	7,4462	6,2123	6,2123	-1,2917	6,2208	-0,91339	6,2123	-0,73792	6,6235	-1,0477
R ₁	6,5424	2,0499	16,496	-0,64888	5,0539	14,146	14,146	6,4577	15,070	1,6164	14,146	2,3113	10,063	4,1471
R ₂	6,8283	0,10401	11,768	-1,0183	6,9969	15,792	15,792	3,1259	16,144	-0,57969	15,792	-0,029748	14,665	0,28661
R ₃	6,1504	-0,49340	8,7932	-0,88375	6,9647	14,664	14,664	1,5664	14,661	-1,1802	14,664	-0,78426	14,801	-1,0823
Am ₄	6,9491	5,6184	11,388	5,2046	6,6833	15,701	15,701	8,7387	15,758	5,2414	15,701	5,6673	14,086	6,2394
Am ₂	1,4556	1,7068	20,505	1,3775	16,495	35,015	35,015	6,1615	34,355	0,24443	35,015	0,94189	35,310	0,25888
AU	59,301	-32,766	70,189	-24,092	59,740	131,35	131,35	-11,063	127,09	-32,502	131,35	-30,636	128,89	-31,421
F ₁	38,450	-9,5788	34,067	-4,2573	52,929	99,875	99,875	-6,8405	93,367	-14,808	99,875	-14,400	116,08	-24,077
Modelo	T=240°C		T=250°C											
	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)	k/(10 ⁻⁵)	k ₀ /(10 ⁻¹)										
D ₁	8,6026	5,7137	28,330	1,6695										
D ₂	12,652	3,4117	41,872	-2,6683										
D ₃	15,512	-1,0218	47,830	-7,7211										
D ₄	4,9395	0,59692	16,087	-0,17284										
R ₁	4,7708	7,6389	15,470	5,4690										
R ₂	10,199	4,2001	32,769	0,47343										
R ₃	11,857	2,3076	37,243	-2,9465										
Am ₄	11,891	9,2581	36,066	4,3027										
Am ₂	32,540	6,8508	97,383	-6,4253										
AU	130,80	-1,583	380,24	-62,301										
F ₁	125,47	-8,9641	363,29	-57,357										

Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 3.04 – Valores dos erros residuais da Rede MLP proposta para os fármacos anti-HIV Efavirenz e Lamivudina em suas respectivas temperaturas de isotermas.

Efavirenz					
Temp. (°C)	Erro Rede/(10⁻⁵)	Temp. (°C)	Erro Rede/(10⁻⁵)	Temp. (°C)	Erro Rede/(10⁻⁵)
172	7,2477	174	72,0793	178	7,56512
173	2,77986	175	3,59147		

Lamivudina					
Temp. (°C)	Erro Rede/(10⁻⁵)	Temp. (°C)	Erro Rede/(10⁻⁵)	Temp. (°C)	Erro Rede/(10⁻⁵)
215	18,196	225	4,9161	237	1,5819
220	0,60850	228	20,487	240	12,558
223	1,2664	230	61,519	250	1,5997

Fonte: Ferreira, 2016.

Em um segundo momento, foi realizado o ajuste dos dados experimentais de cada isoterma dos fármacos anti-HIV pelos modelos cinéticos individuais, e seus erros residuais são mostrados nas tab.(3.05-3.06) para as amostras de EFV e 3TC, respectivamente.

A fig.(3.09) apresenta o erro residual de cada rede MLP proposta frente ao modelo que melhor descreve o processo físico de decomposição térmica de cada fármaco. Esses dados foram retirados das tab.(3.04-3.06). Como pode ser observado, a rede MLP proposta minimizou o erro residual em todas as temperaturas para ambos os antirretrovirais quando comparado ao erro residual do modelo de melhor ajuste individual. Dessa forma, o modelo cinético de contração linear, R1, é o modelo cinético que melhor descreve a sua decomposição térmica para o Efavirenz, já para a Lamivudina o modelo é o modelo cinético de difusão de Ginstling-Brounshtein.

Tabela 3.05 – Valores de erro residual de cada modelo cinético e sua contribuição individual para a rede para as amostras de Efavirenz.

Modelo	T=172°C		T=173°C		T=174°C		T=175°C		T=178°C	
	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂
D ₁	3,9003	0,0043513	2,1292	-0,0045945	2,5022	0,084434	2,4952	-0,016977	1,5197	-0,010291
D ₂	7,8482	-0,0089280	3,6514	0,010781	4,7891	-0,078760	5,2300	-0,0046009	3,1312	0,0091536
D ₃	11,118	0,0031939	6,8944	-0,0073528	7,8395	-0,039059	7,1922	-0,0061368	5,1211	0,022280
D ₄	7,7068	0,0070445	2,7202	0,037600	3,1706	0,064253	4,5057	-0,037169	2,5261	-0,036745
R ₁	0,094638	1,0000	0,033397	1,0000	0,080538	1,0000	0,20605	1,0000	0,050071	1,0000
R ₂	1,3782	0,28144	0,30529	0,18757	1,6228	0,40301	0,83371	0,88197	0,99839	0,17944
R ₃	7,1554	0,032980	0,82020	0,96547	19,445	-0,0059737	3,5171	-0,21743	2,6809	-0,85077
Am ₄	24,385	-0,074825	0,13000	-0,25777	27,997	-0,025679	36,982	-0,23166	24,695	-0,058278
Am ₂	1,2859	-0,027863	0,42738	-1,2698	1,4009	-0,10393	0,79779	0,070089	0,84975	0,056814
AU	9,2968(10 ⁺⁰⁸)	1,1023(10 ⁻⁰⁵)	0,38297	0,74349	3,0653(10 ⁺⁰⁸)	8,2146(10 ⁻⁰⁶)	8,7290(10 ⁺²²)	4,5323(10 ⁻⁰⁵)	8,3116(10 ⁺⁰⁸)	9,4700(10 ⁻⁰⁶)
F ₁	28,597	-0,022578	5,0257	-0,23876	30,002	-0,026513	17,691	0,014141	23,427	0,085499

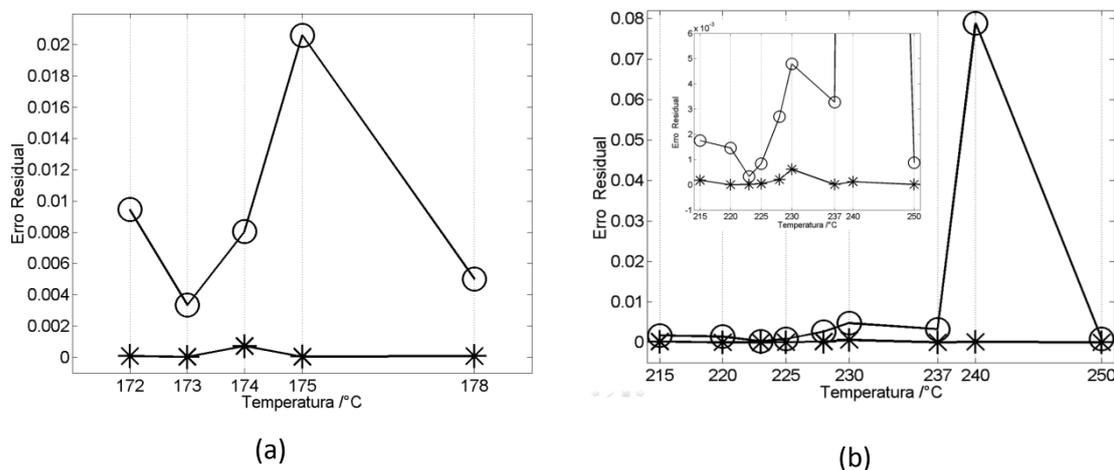
Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 3.06 - Valores de erro residual de cada modelo cinético e sua contribuição individual para a rede para as amostras de Lamivudina.

Modelo	T=215°C		T=220°C		T=223°C		T=225°C		T=228°C	
	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂
D ₁	3,1541	0,099235	8,6623	-0,35874	4,7509	0,10398	5,6300	0,097578	6,0776	-0,076464
D ₂	0,55410	0,023117	1,8425	0,11141	1,2918	0,01164	1,5627	-0,10840	2,3398	0,11632
D ₃	0,31042	-0,050424	2,1865	-0,0035124	0,049773	0,40284	0,043316	0,24657	0,22878	-0,19750
D ₄	0,017511	1,0000	0,014611	1,0000	0,0033675	1,0000	0,0083716	1,0000	0,027051	1,0000
R ₁	14,482	-0,076304	4,5354	0,37675	2,9443	-0,080521	4,2990	-0,051241	27,280	-0,0073638
R ₂	2,0352	-0,058335	1,7463	0,014565	0,93387	-0,36162	1,1797	-0,13854	7,8280	0,00092622
R ₃	0,31826	-0,091536	0,28740	0,021553	0,27900	-0,09965	0,34217	0,11220	0,73475	-0,13476
Am ₄	23,216	0,0093202	0,90609	0,0010881	0,35953	0,17441	0,74771	-0,052142	9,6586	-0,11614
Am ₂	1,4860	0,25187	0,47310	-0,0025675	0,67921	0,14802	1,5049	0,10484	7,0207	0,17907
AU	9,3971(10 ⁺⁰⁷)	-7,5230(10 ⁺⁰⁸) (-06)	0,69098	-0,020124	0,26558	-0,025782	0,90581	0,0031334	1,0100(21)	1,8086(-05)
F ₁	14,949	0,010348	0,13451	0,051401	1,4353	-0,036678	2,5999	-0,021493	6,0776	-0,017810
Modelo	T=230°C		T=237°C		T=240°C		T=250°C			
	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂		
D ₁	9,8873	0,068540	1,5225	0,271776	8,7199	-1,0059	0,32909	-0,68175		
D ₂	2,4460	-0,19158	0,45499	0,023793	3,2909	0,54610	0,11841	0,65237		
D ₃	0,089087	0,37525	0,054316	-0,048536	1,0901	-0,095015	0,083541	-0,063357		
D ₄	0,047886	1,0000	0,032728	1,0000	0,78882	1,0000	0,0087238	1,0000		
R ₁	14,517	-0,048133	5,6229	-0,15520	10,436	0,47464	0,28947	0,42798		
R ₂	2,9419	-0,055792	0,85334	-0,42502	6,3306	-0,017704	0,067763	-0,45121		
R ₃	0,68847	0,15205	0,33777	0,39165	3,1921	0,089745	0,015999	0,39288		
Am ₄	6,9674	-0,013417	2,1074	-0,044044	5,4915	-0,13848	0,034821	-0,44232		
Am ₂	10,265	0,039763	0,80278	0,0043719	5,7944	0,030036	0,090555	-0,11428		
AU	1,0741(21)	6,8277(-06)	6,1319	0,078353	8,9017	0,0062334	0,27567	0,20390		
F ₁	7,7944	-0,025135	0,78544	0,042629	1,7243	-0,036222	0,63328	0,03357		

Fonte: Ferreira, 2016.

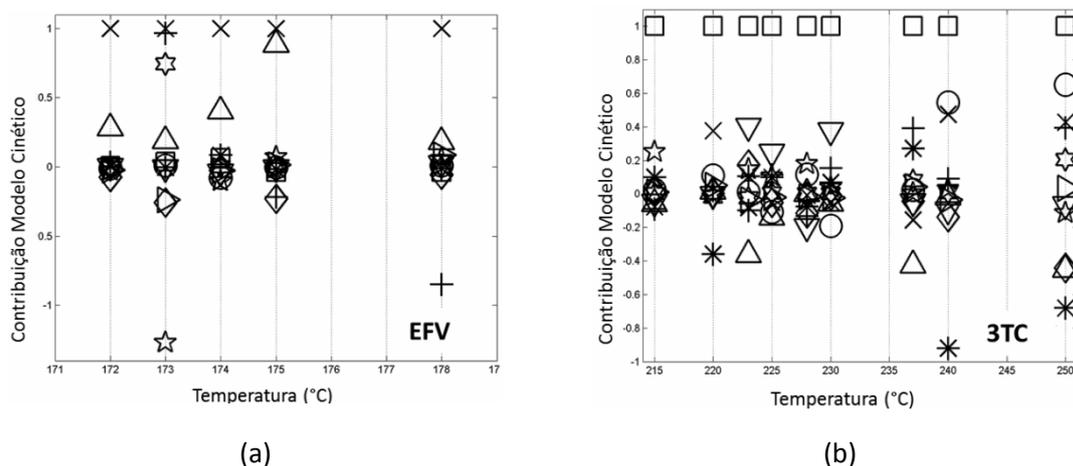
Figura 3.09 – Valores de erro residual das redes neurais MLP (*) e dos modelos a) R1(O) para o Efavirenz e b) D4 (O) para a Lamivudina, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Essa diminuição do erro residual da rede MLP proposta frente ao ajuste individual do modelo para os fármacos anti-HIV pode ser explicada com base na correção da função modelo da rede que descreve os dados experimentais. O vetor \mathbf{W}_2 representa esse fator de correção. Para um tempo muito longo de decomposição térmica, o parâmetro alfa não é mais unitário. Com isso uma maior quantidade de funções matemáticas pode ser usada para descrever o fenômeno de decomposição dos fármacos e das espumas, ocasionando um menor erro. Os valores da contribuição de cada modelo, \mathbf{W}_2 , na descrição da decomposição térmica do EFV e 3TC em cada temperatura estão representados nas tab.(3.05-3.06) e na fig.(3.10) respectivamente. Os valores apresentados estão normalizados em função da maior contribuição em cada temperatura.

Figura 3.10 – Valores da contribuição dos modelos cinéticos D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (\square), R_1 (\times), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (\diamond), Am_2 (\star), Au (\square) e F_1 (\triangleright) na rede neural MLP proposta para as amostras de a) Efavirenz e b) Lamivudina, respectivamente.

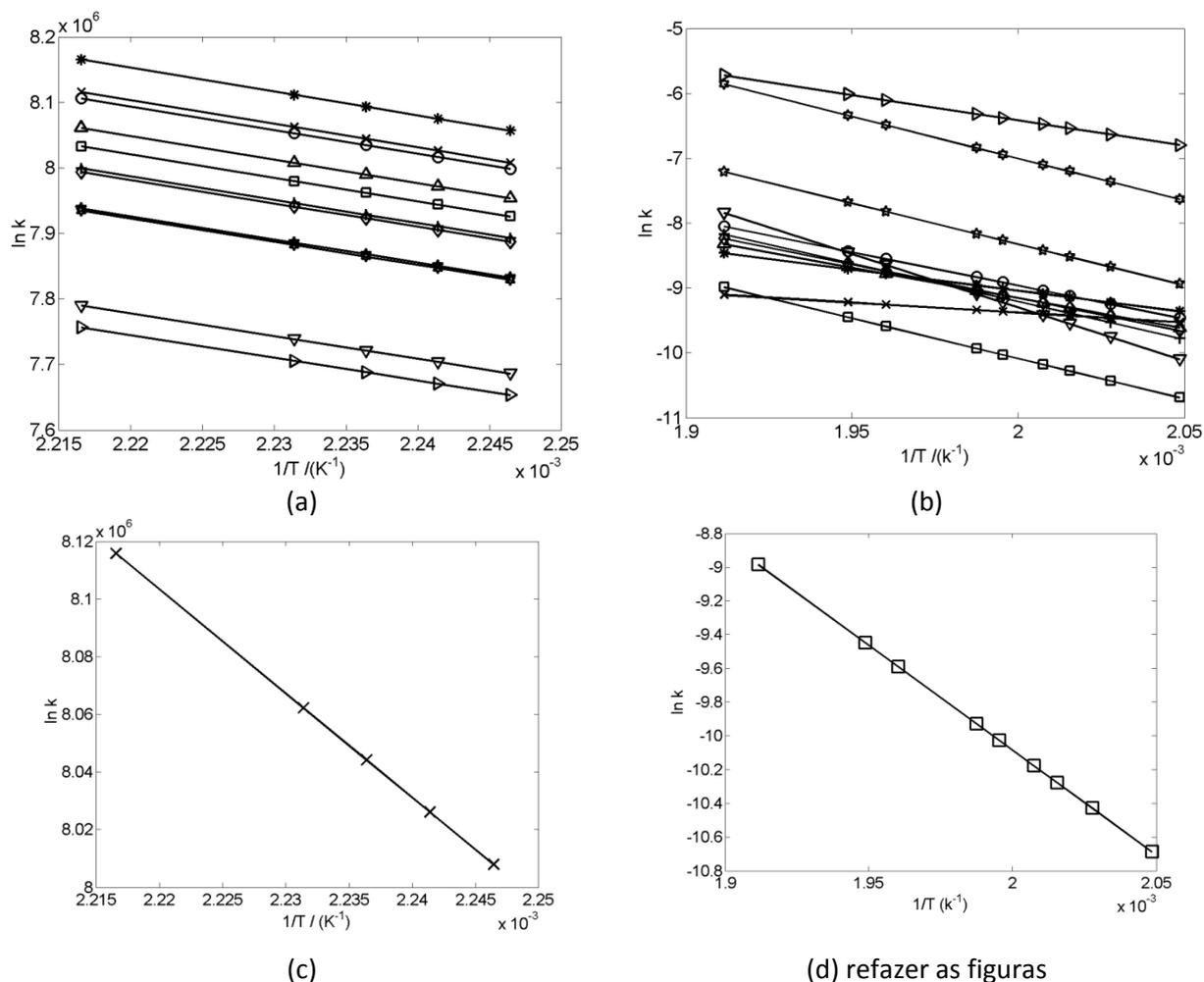


Fonte: Ferreira, 2016.

Pela fig.(3.10) conclui-se que os modelos cinéticos de contração linear (R_1) e difusão de Ginstling-Brounshtein (D_4) são os modelos que mais contribuíram em todas as temperaturas analisadas para o Efavirenz e para a Lamivudina, nesta ordem, para descrever o fenômeno físico de decomposição térmica, e conseqüentemente contribuíram para diminuir o erro residual da rede MLP proposta para os fármacos.

Os parâmetros cinéticos da decomposição térmica dos antirretrovirais, como a energia de ativação, E_a , e o fator de frequência, $\ln(A)$, também podem ser determinados a partir da rede MLP proposta, uma vez que a primeira coluna da matriz de dados representa as constantes cinéticas e a segunda representa a contribuição de cada modelo físico. Assim, considerando a teoria de Arrhenius e as contribuições de cada modelo cinético, foram determinados os valores dos parâmetros cinéticos E_a e $\ln(A)$ de cada modelo cinético para EFV e 3TC, nessa ordem, como mostra fig.(3.11).

Figura 3.11 – Valores das constantes cinética de velocidade em função do inverso da temperatura (K) para os modelos cinéticos a-b) D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (\square), R_1 (x), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (\diamond), Am_2 (\star), Au (\square) e F_1 (\triangleright) e para o modelo c) R_1 e d) D_4 para o Efavirenz e a Lamivudina, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Pela fig.(3.11a-b) pode-se determinar os valores da energia de ativação e do fator de frequência de cada modelo cinético para cada fármaco anti-HIV e estes são apresentados na tab.(3.07). É interessante ressaltar que nos cálculos dos parâmetros cinéticos apresentados na tab.(3.07) os valores de contribuição de cada modelo já foram considerados. Portanto, os valores da energia de ativação e do fator de frequência para o EFV é de $100,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $1,6119 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, já para o 3TC os valores são de $196,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $1,9309 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, nessa ordem. Os valores encontrados para os parâmetros cinéticos estão de acordo com os valores listados

em literatura para os antirretrovirais, que varia tipicamente de 85-110 kJ.mol⁻¹ para o Efavirenz e 170-205 kJ.mol⁻¹ para a Lamivudina.^[36-38]

Tabela 3.07 – Valores de energia de ativação e o fator de frequência calculados de acordo com os modelos cinéticos para Efavirenz e Lamivudina através da rede MLP proposta utilizando os modelos cinéticos de decomposição térmica como função de ativação.

Modelo Cinético	Efavirenz		Lamivudina	
	Ea /kJ mol ⁻¹	A / (10 ⁷) s ⁻¹	Ea /kJ mol ⁻¹	A / (10 ⁷)s ⁻¹
D ₁	100,65	1,6215	171,13	1,3566
D ₂	99,918	1,6098	194,21	1,5046
D ₃	96,024	1,5470	155,26	1,3807
D ₄	99,015	1,5952	196,03	1,5342
R ₁	100,06	1,6119	205,37	1,4853
R ₂	99,376	1,6009	273,47	1,8730
R ₃	98,611	1,5886	270,49	1,8816
Am ₄	98,567	1,5877	372,66	2,3549
Am ₂	97,872	1,5766	311,16	2,0848
AU	97,854	1,5761	416,73	2,5909
F ₁	95,619	1,5404	-1857,4	8,2920

Fonte: Ferreira, 2016.

3.4.2 – ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

No estudo de decomposição térmica do grupo uretano presente nas espumas rígidas de poliuretano ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ uma rede MLP para cada ERPU em análise foi proposta. Conforme descrito na sessão 3.2 desta tese, essa metodologia têm o intuito de indicar a contribuição do modelo físico que melhor descreve os dados experimentais dessa espécie. Inicialmente, os dados experimentais de cada isoterma das espumas em questão

foram ajustados de acordo com cada modelo físico descrito na tab.(3.01), fornecendo, assim, as constantes de velocidade k e k_0 para as espumas. Esses dados foram organizados na matriz W_1 da rede para serem utilizados posteriormente. Os valores das constantes cinéticas de velocidade k e k_0 são mostradas nas tab.(3.08-3.09) para as espumas rígidas de poliuretano ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃, respectivamente, para os diferentes modelos cinéticos.

Tabela 3.08 – Valores das constantes cinéticas de velocidades para os modelos cinéticos para ERPU-0%Al₂O₃ em: 220°C, 228°C, 230° e 232°C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.

Modelo	T=220°C		T=228°C		T=230°C		T=232°C	
	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$	$k/(10^{-5})$	$k_0/(10^{-01})$
D ₁	7,5427	-0,84282	0,10272	-1,0343	9,2383	-0,86267	0,10539	-1,2589
D ₂	7,0380	-1,5379	9,7565	-1,7959	8,7673	-1,6416	9,9190	-1,9583
D ₃	3,7211	-1,2635	5,3705	-1,5011	4,7682	-1,3989	5,3187	-1,5198
D ₄	2,0775	-0,54644	2,9151	-0,63923	2,6126	-0,59172	2,9421	-0,67665
R ₁	6,2131	1,7413	8,3691	1,6137	7,4708	1,8015	0,086269	1,4055
R ₂	5,8554	0,081860	8,0731	-0,11973	7,2118	0,040073	8,2173	-0,26341
R ₃	4,9664	-0,33578	6,9285	-0,54404	6,1770	-0,40683	7,0011	-0,64096
Am ₄	5,5891	6,0142	7,8516	5,6970	6,8936	5,9467	8,0175	5,5292
Am ₂	11,276	2,5213	0,15842	1,9615	0,14013	2,3525	0,15975	1,7486
AU	40,269	-22,548	0,58320	-25,978	0,50533	-23,665	0,59558	-27,396
F ₁	26,055	-5,4585	0,37462	-7,0733	0,33086	-6,2429	0,37074	-7,2099

Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 3.09 – Valores das constantes cinéticas de velocidades para os modelos cinéticos para ERPU-10%Al₂O₃ em: 220°C, 228°C, 230° e 232°C obtidos para os diferentes modelos cinéticos.

Modelo	T=220°C		T=228°C		T=230°C		T=232°C	
	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$	$k/(10^{-05})$	$k_0/(10^{-01})$
D ₁	8,7444	-2,1170	0,10089	-1,4386	1,0540	-1,3180	0,13275	-1,7334
D ₂	7,8819	-2,4624	9,0524	-1,8852	9,9550	-2,0061	0,12320	-2,3144
D ₃	3,9274	-1,5403	4,3978	-1,2391	5,5345	-1,6193	6,4362	-1,6287
D ₄	2,2836	-0,78000	2,6054	-0,61248	2,9761	-0,69833	3,6247	-0,76775
R ₁	7,6235	0,29771	8,6580	1,0275	8,7433	1,2533	0,11109	0,87646
R ₂	6,7980	-0,91784	7,7188	-0,33167	8,3493	-0,37909	0,10339	-0,63677
R ₃	5,6391	-1,0688	6,3788	-0,59225	7,1650	-0,75209	8,7256	-0,91613
Am ₄	6,7396	4,8234	7,4289	5,5768	8,2149	5,3865	9,9823	5,2418
Am ₂	0,13006	0,65718	0,14520	1,8998	0,16551	1,3856	0,19904	1,1244
AU	0,47961	-30,643	0,517480	-24,662	0,60984	-28,039	0,71509	-27,869
F ₁	0,28118	-8,0331	0,13492	-5,6571	0,39187	-8,2615	0,45199	-8,1701

Fonte: Ferreira, 2016.

As fig.(3.07 e 3.08) mostram uma excelente concordância entre os dados experimentais da decomposição térmica do grupo uretana das espumas ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ em análise com o ajuste da rede neural considerando todos os modelos físicos nas temperaturas 220, 228, 230 e 232°C para ambas as espumas. No ajuste da rede MLP das fig.(3.07 e 3.08) todos os modelos físicos mostrados na tab.(3.01) foram usados como funções ativação na camada intermediária conforme a eq.(3.03). Dessa forma, os erros residuais obtidos pela rede proposta são da ordem de 10⁻⁵ para ambas as espumas analisadas, conforme apresentado na tab.(3.10).

Tabela 3.10 – Valores de erro residual da Rede MLP proposta para as espumas rígidas de poliuretano ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ em suas respectivas temperaturas de isotermas.

	ERPU	Temp.(°C)			
		220	228	230	232
Erro Rede /(10 ⁻⁵)	0% Al ₂ O ₃	0,27001	1,1780	1,0424	13,666
	10% Al ₂ O ₃	5,7918	1,1453	0,74509	0,37268

Fonte: Ferreira, 2016.

Em um segundo momento, foi realizado o ajuste dos dados experimentais de cada isoterma da decomposição térmica do grupo uretana das espumas rígidas pelos modelos cinéticos individuais, e seus erros residuais são mostrados nas tab.(3.11-3.12) para as amostras de ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃, respectivamente.

A fig.(3.12) apresenta o erro residual de cada rede MLP proposta frente ao modelo que melhor descreve o processo físico de decomposição térmica do grupo uretana das amostras de espuma. Esses dados foram retirados das tab.(3.10-3.12).

Como pode ser observada, fig.(3.12), a rede MLP proposta minimizou o erro residual em todas as temperaturas para as espumas ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ quando comparado ao erro residual do modelo de melhor ajuste individual. Os fatores de diminuição são de 593,63 para 220°C, 105,25 para 228°C, 143,97 para 230°C e 46,01 para 232°C para espuma sem alumina e 11,04; 96,48; 148,02 e 371,96 para a espuma com 10% de alumina nas mesmas temperaturas analisadas. Portanto, o modelo cinético de contração volumétrica R3 é o modelo cinético que melhor descreve a decomposição térmica do grupo uretana presente nas espumas ERPU com e sem adição de alumina proveniente de rejeito industrial.

Tabela 3.11 – Valores do erro residual de cada modelo cinético de decomposição térmica e sua contribuição individual na rede MLP proposta para as amostras de ERPU-0%Al₂O₃.

Modelo	T=220°C		T=228°C		T=230°C		T=232°C	
	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂						
D ₁	0,86761	0,013997	1,2135	0,49729	1,6215	0,34546	3,1655	0,22886
D ₂	0,17898	-0,056659	0,62540	0,24715	0,22138	0,30264	6,1603	0,027048
D ₃	1,0821	-0,16508	5,3554	0,11016	2,9256	0,050660	92,316	-0,011573
D ₄	0,35521	-0,42442	0,34161	0,20979	0,16617	-0,26466	5,0917	0,090614
R ₁	3,5184	0,081798	2,8618	0,12775	3,4229	0,031661	3,3370	-0,053590
R ₂	0,87660	0,13710	1,0732	0,11597	1,1592	-0,051393	1,7272	-0,066088
R ₃	0,16029	1,0000	0,12398	1,0000	0,15007	1,0000	0,62883	1,0000
Am ₄	2,0872	0,12951	3,0546	-0,34778	3,3538	-0,28474	1,7167	-0,16470
Am ₂	0,97646	-0,28202	0,78987	0,96326	0,87591	0,44548	2,1931	0,26402
AU	2,0294	0,13897	2,0426	-0,62667	1,8003	-0,38303	56,368	-0,16790
F ₁	2,4294	0,019304	2,4014	0,15058	1,5292	0,38702	1,5050	0,38542

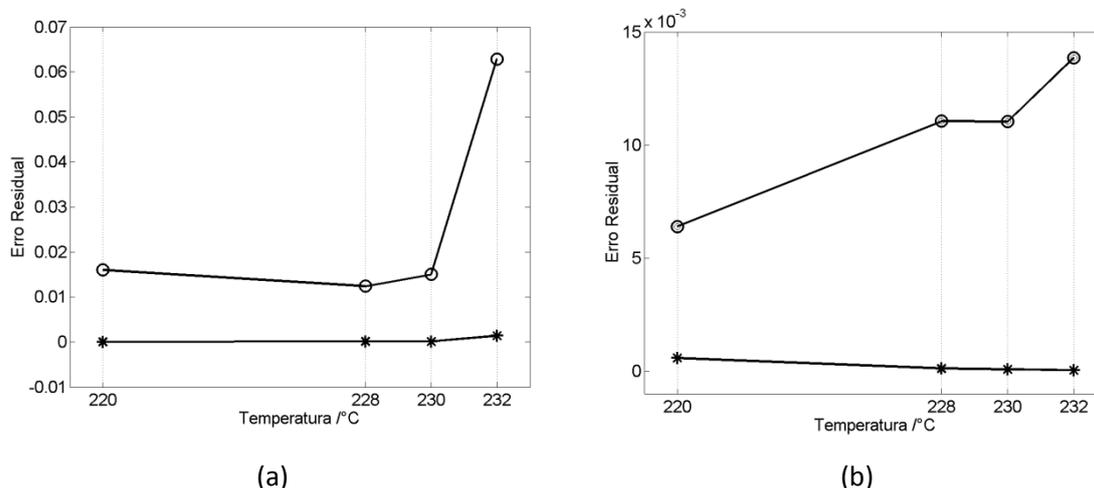
Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 3.12 – Valores do erro residual de cada modelo cinético de decomposição térmica e sua contribuição individual na rede MLP proposta para as amostras de ERPU-10%Al₂O₃.

Modelo	T=220°C		T=228°C		T=230°C		T=232°C	
	Erro Modelo /(10 ⁻⁰¹)	W ₂						
D ₁	0,48501	0,061149	0,32211	0,14945	0,50590	0,14820	0,59406	0,46115
D ₂	4,0868	0,0039267	0,45716	0,041871	0,79088	0,060291	0,31983	0,099116
D ₃	6,8758	0,014292	1,4121	-0,019819	3,0644	0,06569	1,59786	0,035466
D ₄	1,3953	-0,025319	0,21441	0,21073	0,27768	-0,05264	0,16161	0,18775
R ₁	1,8875	0,069224	2,2659	0,33314	2,8646	0,13693	2,23973	0,00029412
R ₂	0,13209	0,31717	0,44901	0,96267	0,62031	-0,06960	0,49855	0,60836
R ₃	0,063960	1,0000	0,11050	1,0000	0,11029	1,0000	0,13862	1,0000
Am ₄	1,2705	0,054318	1,4318	-0,88603	2,3262	-0,096887	1,27599	0,046238
Am ₂	0,37235	-0,30904	0,57123	-0,28644	0,67445	0,48857	0,53044	-0,66834
AU	1,6197	-0,069105	1,3230	0,22613	1,8866	-0,48363	1,20918	-0,13455
F ₁	5,1213	0,14809	1,1201	0,52535	4,0416	0,12459	1,27578	0,51953

Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 3.12 – Valores do erro Residual das redes neurais MLP (*) e do modelo R3 para as espumas rígidas de poliuretano a) ERPU-0%Al₂O₃ (O) e b) ERPU-10%Al₂O₃ (O), respectivamente.

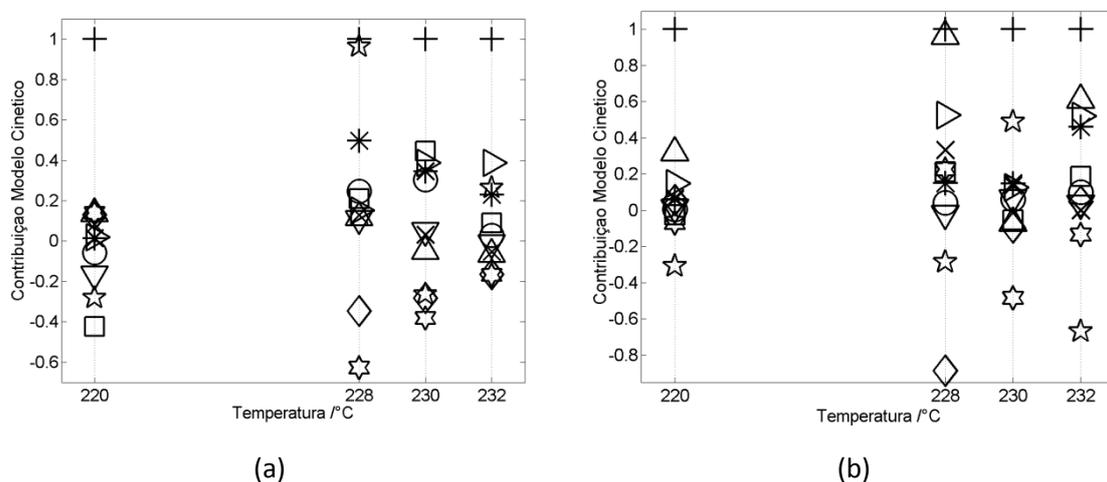


Fonte: Ferreira, 2016.

Assim como no processo de decomposição térmica dos fármacos, a diminuição do erro residual da rede MLP proposta frente ao ajuste individual do modelo para as espumas também pode ser explicada com base no fator de correção W_2 e uma maior quantidade de funções matemáticas pode ser usada para descrever o fenômeno de decomposição do grupo uretana presente nas espumas, ocasionando um menor erro. Os valores da contribuição de cada modelo W_2 na descrição da decomposição térmica do grupo uretana das espumas em cada temperatura estão apresentados nas tab.(3.11-3.12) e na fig.(3.13), respectivamente. Os valores apresentados estão normalizados em função da maior contribuição em cada temperatura.

Pela fig.(3.13) conclui-se que o modelo cinético de contração volumétrica R3 é o modelo que mais contribui em todas as temperaturas analisadas para descrever o fenômeno físico de decomposição térmica do grupo uretana e, deste modo, contribuiu para diminuir o erro residual da rede MLP proposta para as espumas. Esses resultados, a princípio, podem parecer contraditórios, mas conforme explicado anteriormente, a carga de 10% de alumina acrescida nessa espuma de poliuretano não é suficiente para modificar as propriedades térmicas desse material. Essa carga afeta somente a difusão do oxigênio presente na cadeia polimérica da espuma por meio da formação de uma barreira protetora.^[48,50]

Figura 3.13 – Valores da contribuição dos modelos cinéticos D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (\square), R_1 (\times), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (\diamond), Am_2 (\star), Au (\square) e F_1 (\triangle) na rede neural MLP para as amostras de espumas rígidas de poliuretano: a) ERPU-0% Al_2O_3 e b) ERPU-10% Al_2O_3 respectivamente.

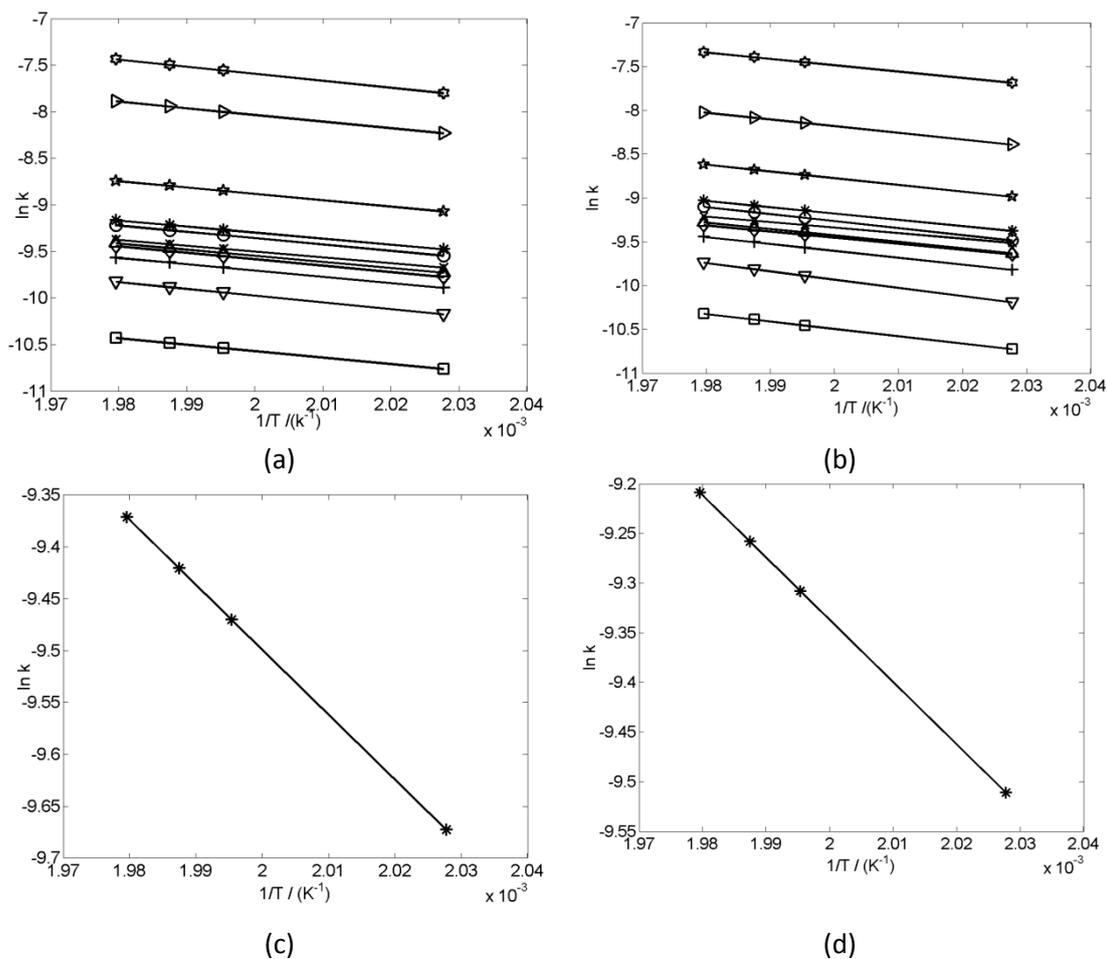


Fonte: Ferreira, 2016.

Na tentativa de investigar ainda mais o processo de decomposição térmica dos grupos uretanas presentes nas espumas ERPU-0% Al_2O_3 e ERPU-10% Al_2O_3 , determinaram-se seus parâmetros cinéticos: energia de ativação, E_a , e o fator de frequência, A , a partir da rede MLP proposta como foi feito para os fármacos antirretrovirais, considerando a teoria de Arrhenius e as contribuições de cada modelo cinético. Esses resultados são apresentados na fig.(3.14).

Pela inclinação da reta das fig.(3.14) determinaram-se os valores da energia de ativação e do fator de frequência de cada modelo cinético para cada espuma rígida de poliuretano, que são apresentados na tab.(3.13). É interessante ressaltar que nos cálculos dos parâmetros cinéticos apresentados na tab.(3.13), assim como nos cálculos dos parâmetros cinéticos dos fármacos, os valores de contribuição de cada modelo já foram considerados. Portanto, os valores da energia de ativação e do fator de frequência para a espuma ERPU-0% Al_2O_3 são de $56,308 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $75,751 \text{ s}^{-1}$, já para a espuma ERPU-10% Al_2O_3 os valores são de $65,205 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $78,060 \text{ s}^{-1}$, nessa ordem, considerando o modelo R3 como o modelo que mais contribuiu para o menor erro residual da rede, valores estes condizentes com a literatura.^[43,49]

Figura 3.14 – Valores das constantes de velocidades cinética em função do inverso da temperatura (°C) para os modelos cinéticos a-b) D_1 (*), D_2 (O), D_3 (∇), D_4 (□), R_1 (×), R_2 (Δ), R_3 (+), Am_4 (◇), Am_2 (☆), Au (◻) e F_1 (▷) e para o modelo R3 para as espumas rígida de poliuretano c) ERPU-0% Al_2O_3 e d) ERPU-10% Al_2O_3 , respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 3.13 – Valores da energia de ativação e do fator de frequência para as espumas ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ determinados pela rede MLP proposta utilizando os modelos cinéticos de decomposição térmica como função de ativação.

Modelo Cinético	ERPU-0%Al ₂ O ₃		ERPU-10%Al ₂ O ₃	
	Ea / kJ mol ⁻¹	A / s ⁻¹	Ea / kJ mol ⁻¹	A / s ⁻¹
D ₁	54,038	65,785	60,052	774,77
D ₂	56,295	90,030	66,161	6752,4
D ₃	60,167	26,665	77,935	536,10
D ₄	57,587	20,489	69,743	24,890
R ₁	52,040	40,266	52,175	200,26
R ₂	55,039	46,636	61,215	438,45
R ₃	56,308	75,751	65,205	78,060
Am ₄	57,819	122,54	57,396	734,74
Am ₂	56,905	1799,4	63,900	1176,3
AU	62,703	479,85	60,490	1286,4
F ₁	59,049	65,785	63,755	774,77

Fonte: Ferreira, 2016.

A maior energia de ativação para a espuma com alumina indica que essa necessita de um pouco mais de energia, cerca de 8,897 kJ.mol⁻¹, que a espuma sem alumina no processo de decomposição dos grupos uretanos presente em sua estrutura. Fato esse que corrobora com as propriedades retardantes de chama do material mesmo com a presença de uma pequena quantidade de carga em sua estrutura. Essa barreira energética é responsável pela menor locomoção/difusão do combustível no interior da rede da espuma.

A partir dos resultados de análise térmica dos fármacos anti-HIV e das espumas de poliuretano analisadas nesse trabalho, pode-se concluir que a utilização de redes MLP para a descrição de decomposição térmica de poliuretano, constitui-se de uma poderosa ferramenta. Modelos individuais foram selecionados para cada substância em análise com base no menor erro residual encontrado. No entanto, uma combinação desses modelos representa uma

melhor alternativa que os mecanismos individuais, pois a rede propõe considerar o valor correto da fração da massa e alterar a escala de tempo do processo.

É interessante ressaltar que não há na literatura, até o presente momento, estudos de decomposição térmica das quatro substâncias estudadas nesse capítulo desse trabalho envolvendo redes neurais artificiais. Portanto, esse trabalho é inovador e a rede MLP proposta para a descrição de decomposição térmica dos fármacos anti-HIV: Efavirenz e Lamivudina e as espumas rígidas de poliuretano ERPU-0%Al₂O₃ e ERPU-10%Al₂O₃ constitui-se de uma poderosa ferramenta, pois além de determinar o mecanismo de decomposição para cada substância ou grupo funcional em análise, também foi possível determinar os parâmetros cinético das mesmas.

3.6 – CONCLUSÃO

O processo de decomposição térmica dos fármacos antirretrovirais Efavirenz e Lamivudina presentes no coquetel anti-HIV assim como, a decomposição de espumas rígidas de poliuretano com e sem adição de carga inorgânica Al₂O₃ foi estudado neste trabalho usando a rede neural artificial. Uma vez que os modelos cinéticos possuem características semelhantes ao impulso nervoso, quatro redes MLP, uma para cada substância, foram propostas usando os onze modelos físicos como as funções de ativação na camada intermediária, fato esse que não causa perda das informações químicas na rede.

As redes MLP propostas, nas quais combinam os onze modelos na camada escondida, são uma poderosa ferramenta matemática para tratar a decomposição térmica de substâncias, uma vez que os seus erros residuais são menores do que os resultados obtidos quando são utilizados os modelos individuais. Além disso, com essa abordagem é possível calcular a contribuição individual de cada modelo na descrição experimental de dados.

A combinação dos modelos cinéticos na rede neural representa uma melhor alternativa para descrever o processo de decomposição térmica dos fármacos EFV e 3TC e das espumas ERPU e ERPU-AL₂O₃ ao invés de utilizar mecanismos individuais. A rede neural propõe considerar o valor assintótico correto da fração de massa ,além de alterar a escala de tempo do processo nos modelos cinéticos. Assim, essas alterações permitem a redução no erro residual em média, 10³ vezes menor para EFV, 10² vezes menor para 3TC, 10² vezes menor para

as espumas de PU sem e com carga inorgânica Al_2O_3 , quando comparado com o melhor modelo cinético individual que descreve o processo, R1, D4 e R3, respectivamente.

Estes valores confirmam a superioridade da rede neural MLP proposta para o estudo da decomposição dos fármacos anti-HIV e das espumas de PU, o que possibilitou o estudo físico detalhado do processo e, conseqüentemente, o cálculo preciso dos parâmetros cinéticos: a energia de ativação e o fator de frequência.

A metodologia apresentada nesse trabalho não é restrita aos fármacos nem as espumas rígidas estudadas e pode ser aplicada a outros sistemas, o que sugere um poderoso método de rotina no processo de decomposição térmica de substâncias. Este modelo pode ser usado para prever a decomposição térmica e a estabilidade para avaliar o tempo de vida de prateleira dos fármacos, além de prever o tempo de retardamento da chama das espumas utilizadas na construção civil.

CAPÍTULO 04 – ESTUDO CINÉTICO DO FENÔMENO DA COMBUSTÃO DO METANO

4.1 – INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são fontes primárias de geração de energia através de sua queima e são formados por meio da decomposição natural de matéria orgânica, geralmente em condições anaeróbicas. A combustão do petróleo e seus derivados, do gás natural e do carvão liberam cerca de 5471 ($C_8H_{18(l)}$), 802,0 ($CH_4(g)$) e 393,5 ($C(s)$) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente, ou seja uma grande quantidade de energia que é usada, por exemplo, nas termoelétricas para gerar energia elétrica e nos motores para movimentar veículos ou máquinas. Porém, durante o processo de queima dessas substâncias formadas principalmente de hidrocarbonetos, há desprendimento de gases que geram problemas ambientais como CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 e partículas sólidas que contribuem para o aumento da poluição mundial, portanto podendo danificar a camada de ozônio, aquecer o planeta, causar chuva ácida além de gerar problemas respiratórios, aumentando o risco de doenças cardiovasculares e de incidência de diversos tipos de câncer nos seres humanos e nos animais.^[59-61]

Uma alternativa para diminuir o consumo dos combustíveis fósseis, e conseqüentemente seus malefícios, é a utilização de fontes de energia limpa, ou seja, produção de energia com minimização de poluentes produzidos. Porém, qualquer forma de energia existente hoje causa impacto ambiental mesmo que mínimo. A energia eólica, solar, das marés e nuclear são exemplos de fontes de energia limpa, além do biocombustível que vem se destacando como uma excelente opção para os veículos automotores.^[62,63] O biodiesel produzido a partir de oleaginosas, como a soja e o girassol; o etanol produzido a partir de plantações de cana-de-açúcar, beterraba ou milho; e a biomassa que produz energia a partir de matéria orgânica de origem vegetal, como lenha ou bagaço de cana, são alguns exemplos de biocombustíveis.^[64-66]

O biogás é outro tipo de biocombustível produzido a partir da decomposição anaeróbica da matéria orgânica proveniente, por exemplo, de resíduos de atividades agrícolas ou de materiais orgânicos retirados da água nas estações de tratamento de água das cidades.

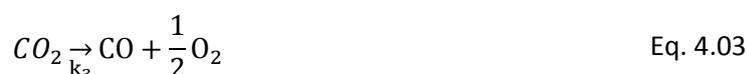
Sua composição assemelha-se ao gás natural, uma mistura gasosa composta, principalmente, de metano e dióxido de carbono. Apesar de o biogás ser uma alternativa para diminuir a poluição ambiental, há produção de CO_2 , por isso o entendimento do mecanismo da combustão do metano que envolve diversas etapas e várias espécies químicas é importante, não só pela questão ambiental, mas para obter o maior aproveitamento energético desse combustível.^[67-69]

Diversos cientistas como Westbrook e Dryer, Hutmann, Cox, Peters, Glarborg, Jones e Lindstedt, Smooke, Smith, Manshsa e muitos outros estudaram os mecanismos químicos de combustão de substâncias, em especial do metano, com o intuito de compreender tal processo.^[70-77] A fig.(4.01) traz um esquema simplificado das reações elementares e das espécies químicas envolvidas na combustão do metano proposto por Adžić e colaboradores.^[78] Nesses estudos um enorme esforço computacional foi necessário uma vez que os pesquisadores não negligenciaram a dinâmica do fluido gasoso CH_4 , tal como o desenvolvimento de sua chama, sua propagação e sua geometria, além das turbulências causadas pelos efeitos de transporte, propriedades essas descritas por equações diferenciais parciais acopladas, envolvendo as derivadas de tempo e espaço.^[70-77]

A resolução analítica desse conjunto de equações só é possível se alguns desses efeitos forem desconsiderados, o que simplifica as equações. Para isso métodos de integração numérica, como o método de Euler e o método de Runge-Kutta, são utilizados para resolver essas equações e obter o perfil da concentração em função do tempo e das condições de contorno.^[70-75] Porém, as equações diferenciais utilizadas nessa descrição são muito sensíveis às concentrações das espécies envolvidas, uma vez que o tempo de reação é muito pequeno se comparar com os altos valores das constantes de velocidades das reações, além de os dados experimentais conterem ruídos inerentes.^[11,75-79]

Dessa forma o problema é classificado como mal condicionado, uma vez que a partir de dados macroscópicos experimentais de concentração pretende-se determinar as constantes de velocidade das reações envolvidas no mecanismo a ser estudado e para isso algoritmos robustos são requeridos. Desta forma, esse trabalho apresenta um estudo da aplicação da rede neural artificial de Hopfield em simulações de combustão do metano e de biogás obtido a partir de uma estação de tratamento de água.

Andersen e colaboradores propuseram uma modificação no modelo WD no intuito de contornar o problema da aferição da concentração de CO. Dessa forma a oxidação do monóxido a dióxido de carbono é considerada um processo irreversível.^[82] As três reações do modelo WD-modificado são apresentadas nas eq.(4.01-4.03).



As taxas de reação para a combustão do metano pelo modelo WD-modificado são dadas conforme mostra as eq.(4.04-4.06).

$$r_1 = [O_2]^{x_1} [CH_4]^{x_2} \quad \text{Eq. 4.04}$$

$$r_2 = [CO]^{x_3} [O_2]^{x_4} [H_2O]^{x_5} \quad \text{Eq. 4.05}$$

$$r_3 = [CO_2]^{x_6} [H_2O]^{x_7} [O_2]^{x_8} \quad \text{Eq. 4.06}$$

Para determinar as concentrações das espécies CO, CO₂, CH₄, O₂ e H₂O envolvidas na combustão do metano pelo modelo WD-modificado basta integrar as equações cinéticas desse modelo aqui mostradas pelas equações eq.(4.07-4.11) através do método numérico de interesse.

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_1 r_1 \quad \text{Eq. 4.07}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k_1 r_1 - k_2 r_2 + k_3 r_3 \quad \text{Eq. 4.08}$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1 r_1 - k_2 r_2 + k_3 r_3 \quad \text{Eq. 4.09}$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1 r_1 \quad \text{Eq. 4.10}$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_2 r_2 - k_3 r_3 \quad \text{Eq. 4.11}$$

Sendo k_1 , k_2 e k_3 as constantes de velocidade das reações do modelo WD-modificado para o processo de combustão do metano e $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8$ os respectivos expoentes das taxas das reações. Esses valores encontram-se na tab.(4.01).

Tabela 4.01 – Valores das constantes de velocidade e dos expoentes das taxas das reações do Modelo WD-modificado determinados por Anderson et. al 2009 a 1600K, $\lambda=1$, em condições de queima *oxy-firing*.

Constantes de velocidade das reações								
Parâmetros	k_1			k_2			k_3	
Valores	881 s ⁻¹			2464 s ⁻¹			0,6 s ⁻¹	
Expoentes das taxas de reação								
Parâmetros	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8
Valores	0,70	0,80	1,00	0,25	0,50	1,00	0,50	-0,25

Fonte: Modificado de Andersen et al., 2009. ^[82]

4.3 – REDE NEURAL DE HOPFIELD APLICADA A MODELAGEM DE PROCESSOS QUÍMICOS

A teoria geral da rede neural artificial de Hopfield está detalhada no cap.(02) desta tese. Porém, esta seção reserva uma explicação sobre a rede neural de Hopfield aplicada no estudo de modelagem de processos químicos. Tal metodologia emprega um algoritmo que fornece a solução mínima do problema e, como consequência, tem-se uma melhor reprodução da concentração química da espécie de interesse a partir dos parâmetros cinéticos dos processos.

As constantes de velocidade e/ou as taxas de reações das reações que modelam o processo químico a partir de um modelo validado, nesta metodologia, são os estados dos neurônios da rede e podem ser determinados como mostra a eq.(4.12). ^[29-31]

$$\frac{du_i(\tau)}{d\tau} = u_i(\tau) + \left[\sum_{j=1}^n T_{ij} f_j(u_j(\tau)) + I_i(\tau) \right] \quad \text{Eq. 4.12}$$

Sendo $u_i(\tau)$ o estado de um neurônio no tempo τ , ou seja, são os valores das constantes de velocidade e/ou as taxas de reações das reações no tempo τ ; $\frac{du_i(\tau)}{d\tau}$ é a evolução desses parâmetros; $f_j(u_j(\tau))$ é o estado ativado do neurônio pela função ativação f_j ; $I_i(\tau)$ é a adição de alguma informação experimental denominada de impulso externo do neurônio; T_{ij} é uma matriz simétrica de diagonal zero que representa os pesos da rede; e n é a quantidade parâmetros cinéticos utilizados na rede.

A resposta da rede é chamada de propriedade calculada $C_{calc,j}$ e pode ser obtida pela integração da eq.(4.13).

$$\frac{du_i}{d\tau} = - \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial(C_{calc})_j}{\partial f_i} (C_{calc,j} - C_{exp,j}) \right) \quad \text{Eq. 4.13}$$

Onde C_{exp} é a concentração da espécie química de interesse determinada experimentalmente ou utilizada como referência. Dessa forma, partindo de uma estimativa inicial o ponto de parada do processo de integração é definido quando a diferença entre as propriedades calculadas e experimentais, $C_{calc,j} - C_{exp,j}$, atinge o valor mínimo, ou seja, $\frac{du_i}{d\tau} = 0$.^[31,32]

É interessante ressaltar que esse algoritmo é original e se destaca dos demais por ser um método matemático robusto no estudo de modelamento de processos químicos, uma vez que utiliza as constantes de velocidade como estimativas iniciais, o que possibilita a convergência da rede para um resultado físico coerente. Logo, esse algoritmo torna-se uma ferramenta útil no estudo de modelamento de processos químicos, não somente dos sistemas estudados, mais a qualquer sistema de interesse.

4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho consistiu em resolver um problema inverso no qual as constantes de velocidades das reações do modelo WD-modificado são determinadas a partir das concentrações das espécies químicas CO e CO₂, separadamente, envolvidas nas reações do processo de combustão do metano. Além disso, apresenta-se uma nova metodologia, a rede neural de Hopfield em modelamento de processos químicos. Portanto, os resultados obtidos neste estudo podem ser divididos em duas etapas: a primeira consistindo de um estudo

numérico no intuito de avaliar o desempenho da rede neural de Hopfield frente a dados simulados do modelamento do processo de combustão do metano, e a segunda consistindo em analisar tal metodologia frente a dados reais de um biogás presente em estações de tratamento de água.

4.4.1 – ESTUDO NUMÉRICO DA COMBUSTÃO DO METANO A PARTIR DO MODELO WD-MODIFICADO COM DADOS SIMULADOS

O estudo numérico com dados simulados da combustão do metano pelas equações do modelo WD-modificado pode ainda ser subdividido em duas etapas. A primeira parte é caracterizada matematicamente como problema direto e consiste em determinar o comportamento das espécies presentes na combustão do metano pelo mecanismo WD-modificado. Essa etapa é importante para avaliar o desempenho e certificar o modelo escolhido. Já o segundo problema é caracterizado matematicamente como problema inverso e consiste em determinar as constantes de velocidade das reações do modelo WD-modificado, já certificado pela primeira etapa, através da concentração de uma espécie química.

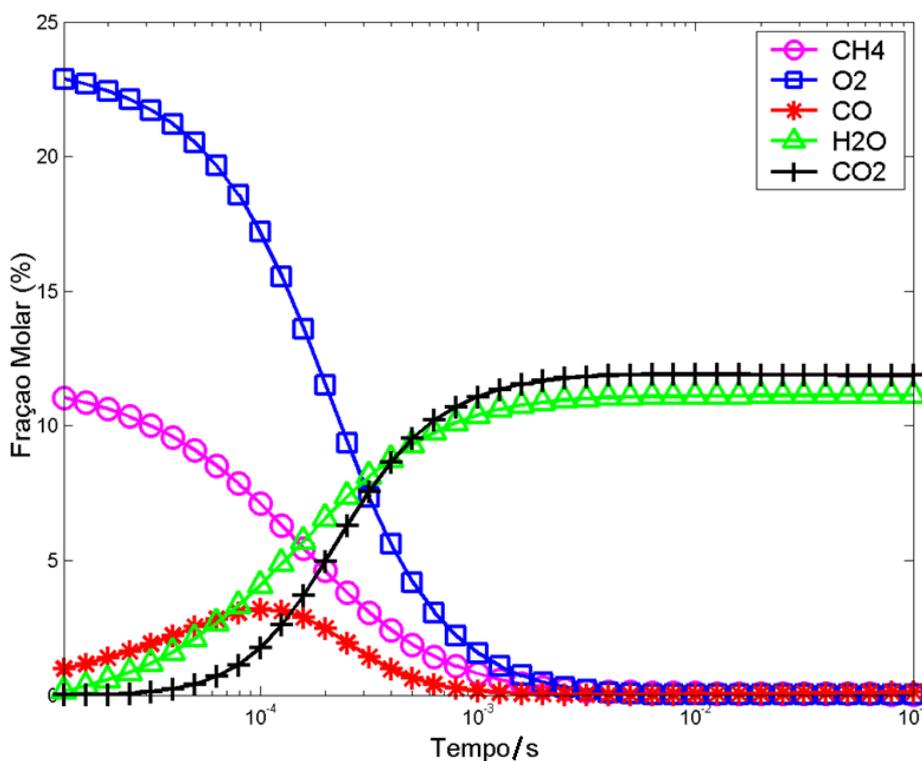
Para o presente estudo numérico, assumiu-se a razão estequiométrica de equivalência entre o ar e o combustível, ou seja, $\lambda=1,0$ a 1600 K e fluxo isotérmico no reator. As concentrações molares simuladas iniciais usadas para as espécies CH_4 , O_2 e CO são 11,18; 23,02 e 0,8391 mol.L⁻¹, respectivamente, e os parâmetros requeridos para o cálculo, como as constantes de velocidade cinética e os expoentes das taxas dos sistemas químicos, encontram-se na tab. (4.01). Assim, o comportamento das espécies envolvidas na combustão do metano segundo o modelo WD-modificado foi determinado através da integração numérica das eq. (4.07-4.11) pelo método de integração Runge-Kutta de quarta ordem e o resultado é apresentado na fig. (4.02).

O comportamento do monóxido de carbono obtido pela integração numérica das eq. (4.07-4.11) está de acordo com o modelo válido: modelo químico cinético detalhado – DCKM – apresentado por Andersen e colaboradores em 2009, como mostra a fig. (4.03).^[82]

Uma vez que o modelo WD-modificado está certificado, o modelo prediz adequadamente as concentrações das espécies O_2 , CO e CO_2 envolvidas na combustão do metano, em condições de fluxo isotérmico após a ignição. Assim a primeira etapa do estudo numérico, o problema direto, está resolvida. Portanto, é possível determinar os parâmetros

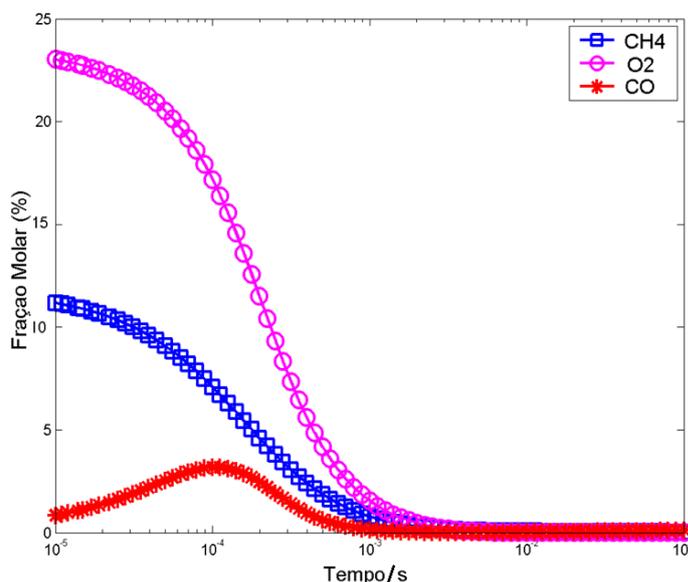
cinéticos envolvidos nesse fenômeno pelo modelo WD-modificado, que é caracterizado matematicamente como um problema inverso. Por esse modelo é possível ainda, prever o tempo de residência do combustível no reator. Esse tempo é determinado quando ocorre a completa conversão do combustível em CO₂. Assim, pela fig.(4.02) esse tempo é de 10⁻³s conforme apresentado na fig.(4.03) e descrito na literatura.

Figura 4.02 – Fração Molar das espécies (□) O₂, (○) CH₄, (*) CO, (+)CO₂ e (Δ) H₂O em *plug-flow* para o modelo WD-modificado a partir da integração numérica das eq. (4.07-4.11).



Fonte: Ferreira et al., 2013.^[83]

Figura 4.03 – Fração Molar das espécies (\square) O_2 , (\circ) CH_4 , ($*$) CO em *plug-flow* para o modelo WD-modificado apresentado por Anderson et. al 2009.



Fonte: Modificado de Anderson et. al, 2009.^[82]

As três constantes de velocidade das reações do modelo WD-modificado, problema inverso, para o processo de combustão do metano foram determinadas a partir das concentrações simuladas da espécie CO pelas técnicas matemáticas Simplex, Levenberg-Marquardt e Rede neural de Hopfield, e os resultados encontram-se na tab.(4.02). Esses mesmos cálculos também foram realizados para a espécie CO_2 , no intuito de comprovar a eficácia do método. O erro apresentado na tab.(4.02) é dado pela diferença dos dados simulados para as concentrações de CO ou CO_2 e os dados encontrados pelos respectivos métodos matemáticos.

Tabela 4.02 – Valores de constantes de velocidade cinéticas determinadas por Simplex, Levenberg-Marquardt, Rede Neural de Hopfield a partir de dados simulados das concentrações de CO e CO_2 , em separado.

Método	Espécies	k_1 / s^{-1}	k_2 / s^{-1}	k_3 / s^{-1}	Erro
Anderson et. al 2009		881,00	2464,0	0,6	
Simplex	CO, CO_2	880,60	2471,5	0,606	0,0035
Levenberg-Marquardt	CO, CO_2	880,56	2473,0	0,594	0,0036
Rede Neural de Hopfield	CO, CO_2	881,00	2464,2	0,603	0,0027

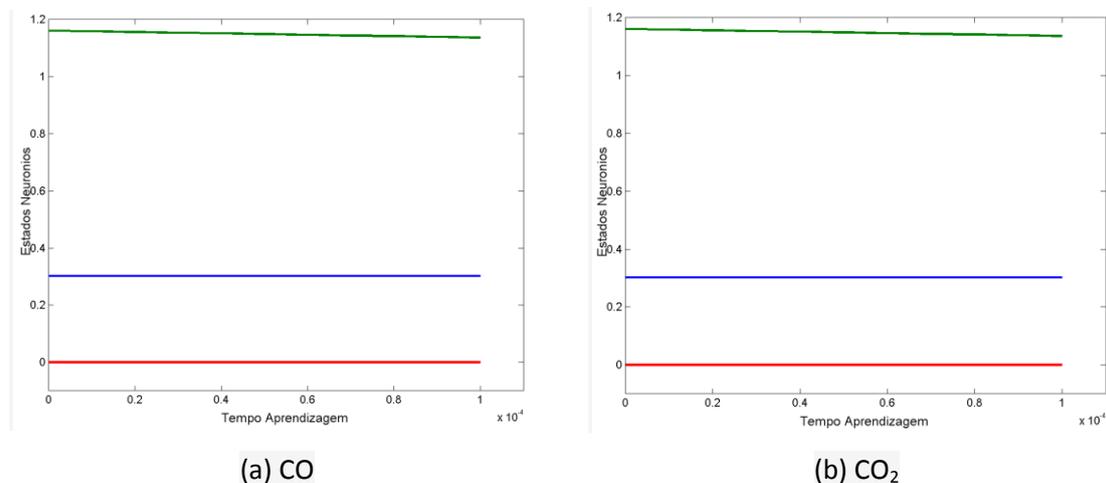
Fonte: Modificado de Ferreira et al., 2013.^[83]

As três constantes de velocidade obtidas pelos métodos matemáticos Simplex, Levenberg-Marquardt e a rede neural de Hopfield a partir da concentração simulada de CO, tab.(4.02), estão em concordância com as constantes de velocidades determinadas por Anderson e seus colaboradores em 2009 e com o perfil obtido pela fig.(4.02). O mesmo vale para as três constantes de velocidade obtidas através das concentrações simuladas da espécie química CO₂. Portanto, ambas as espécies químicas, CO e CO₂ podem ser utilizadas para determinar os parâmetros cinéticos do modelo WD-modificado a partir de suas concentrações.

O resultado dos cálculos promovidos pela rede neural de Hopfield foi idêntico ao apresentado na fig.(4.02), indicando assim o seu potencial para determinar os parâmetros cinéticos de reações. Vale ressaltar que para esses cálculos a integração da eq.(4.13) através do método de integração Runge-Kutta de quarta ordem forneceu os estados dos neurônios da rede utilizando os dados simulados de concentração das espécies químicas CO mostradas na fig.(4.02), juntamente com as constantes de velocidades apresentadas na tab.(4.02) como condição inicial. Dessa forma as três constantes de velocidade apresentadas na tab.(4.02) foram recuperadas. Esses mesmos cálculos foram realizados para a espécie CO₂ e resultados similares foram obtidos.

As entradas da rede neural de Hopfield são estabelecidas pela condição inicial para o cálculo das constantes de velocidades e a convergência dos estados dos neurônios correspondem ao inverso da velocidade. O tempo de convergência da rede, na maioria das vezes é usado como fator de otimização e está relacionado com a qualidade da condição inicial. As estimativas iniciais da rede são ferramentas importantes, uma vez que influenciam a convergência dos estados dos neurônios. Portanto é uma propriedade relevante para testar a confiabilidade do método. Assim, utilizando as constantes de velocidades fornecidas pela tab.(4.02) e os dados simulados das concentrações de CO na recuperação dessas propriedades cinéticas obteve-se a evolução temporal dos três neurônios conforme mostra a fig.(4.04). Cálculos utilizando a concentração simulada da espécie química CO₂ também foram realizados e os resultados são similares.

Figura 4.04 – Evolução temporal dos estados dos três neurônios a partir das constantes de velocidades exatas e das concentrações simuladas de a) monóxido e b) dióxido de carbono



Fonte: Ferreira, 2016.

Ainda para testar a confiabilidade da rede, os dados simulados da concentração de CO foram mantidos frente a outros valores de constantes de velocidade como condições iniciais, e nesses cálculos estimativas iniciais de até 30% de k_1 , 30% de k_2 e 300% de k_3 a partir dos valores fornecidos por Anderson *et al* 2009 foram utilizados. Em todas as recuperações das constantes de velocidade realizadas pelas redes neurais de Hopfield, os resultados produziram erros da ordem de 10^{-6} em relação às concentrações simuladas de monóxido e dióxido de carbono.

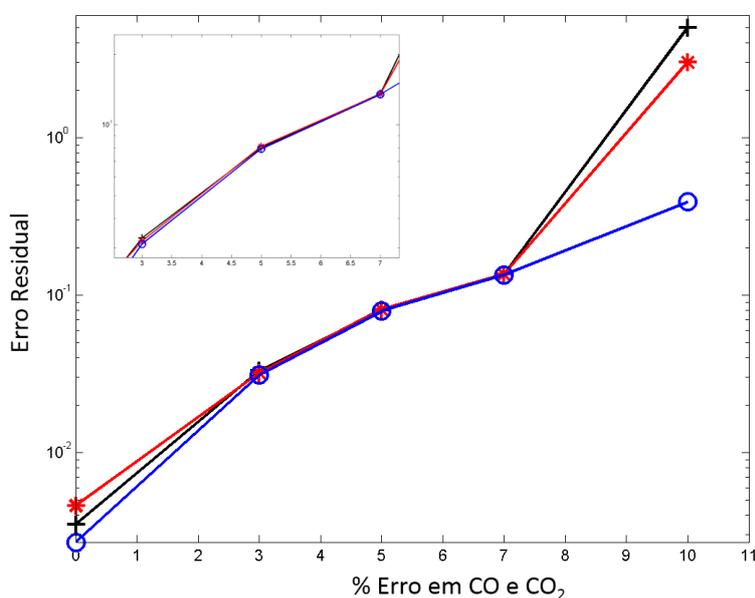
A evolução temporal dos três neurônios para as redes nessas condições apresentam evolução dos perfis semelhantes aos apresentados na fig.(4.04). Como não houve variação temporal dos estados ativados dos três neurônios, mesmo quando as condições iniciais não representavam adequadamente o problema, constantes de velocidades com até 30% para k_1 , 30% para k_2 e 300% para k_3 foram usados a partir dos valores relatados na literatura.^[82] Comprova-se, então, a confiabilidade da rede neural de Hopfield como método computacional para reproduzir o modelo Dryer-Westbrook modificado para o fenômeno de combustão do metano.

A eficiência da rede ainda foi testada frente aos métodos matemáticos Simplex e Levenverg-Marquardt através da adição de erros de 03, 07, 05 e 10% nas concentrações de CO, uma vez que a descrição adequada do fenômeno de combustão do metano envolve ruídos inerentes em dados experimentais. Os resultados encontram-se na tab.(4.03). Os cálculos

realizados com as concentrações de CO_2 obtiveram os mesmos resultados. Assim optou-se por omitir esses valores na tab.(4.03), uma vez que as discussões desses são as mesmas para a espécie química CO .

Pela tab.(4.03), observa-se que os métodos Simplex e Levenberg-Marquardt fornecem resultados sem significado físico frente a erros experimentais superiores a 7% nas concentrações de monóxido de carbono. Esses resultados podem ser explicados pela sensibilidade do algoritmo Simplex frente a erros experimentais e pela grande flutuação nos resultados ao inverter a matriz usando o método Levenberg-Marquardt. Já usando a rede neural verifica-se estabilidade na recuperação das constantes cinéticas de velocidade do modelo WD-modificado mesmo com acréscimo de ruídos de 10% nas concentrações de CO . A rede também forneceu menores erros nos cálculos das constantes de velocidade além de menores erros residuais na reprodução das concentrações de CO , tendo o seu máximo ao adicionar 10% de erros nos dados simulados, como mostra a fig.(4.05).

Figura 4.05 – Erro Residual na recuperação das concentrações de CO e CO_2 ao adicionar ruídos experimentais nos dados simulados.



Fonte: Ferreira, 2016.

O mesmo raciocínio pode ser estendido para os resultados obtidos por meio da concentração simulada da espécie química CO_2 . Esses bons resultados obtidos pela rede devem ao caráter dinâmico dos neurônios, o que retira a singularidade dos dados contornando o alto condicionamento das matrizes envolvidas no processo de inversão.

Tabela 4.03 – Valores de constantes cinéticas de velocidade determinadas por Simplex, Levenberg-Marquardt e Rede neural de Hopfield a partir da concentração molar simulada de CO.

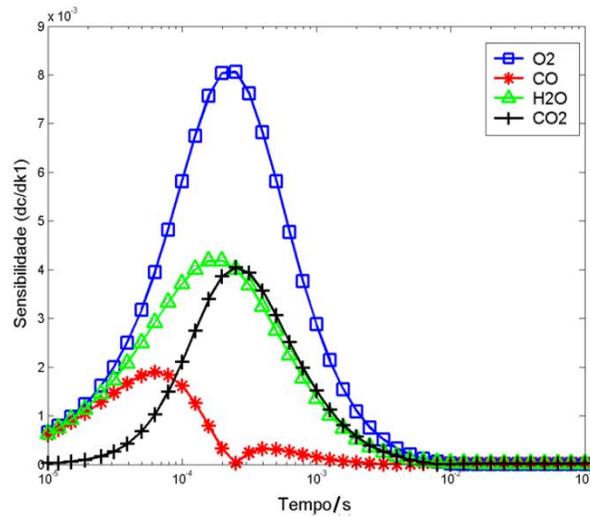
Método	Erro	k_1/s^{-1}		k_2/s^{-1}		k_3/s^{-1}		Erro global
		Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	
Simplex	0%	880,60	0,045%	2471,50	0,304%	0,6060	1,00%	0,0035
	3%	898,62	2,00%	2414,72	2,00%	0,5040	16,0%	0,0330
	5%	870,43	1,20%	2435,91	1,14%	0,8400	40,0%	0,0792
	7%	925,05	5,00%	2577,34	4,6%	0,8640	44,0%	0,1349
	10%	Sem Resultado Físico		Sem Resultado Físico		Sem Resultado Físico		Sem Resultado Físico
Levenberg-Marquardt	0%	880,56	0,0499%	2473,02	0,366%	0,594	1,00%	0,0036
	3%	891,55	1,20%	2439,36	1,00%	0,6960	16,0%	0,0320
	5%	870,41	1,20%	2493,57	1,20%	0,3600	40,0%	0,0792
	7%	924,17	4,90%	2350,66	4,60%	0,3360	44,0%	0,1349
	10%	Sem Resultado Físico		Sem Resultado Físico		Sem Resultado Físico		Sem Resultado Físico
Rede Neural de Hopfield		881,00	0,0%	2464,20	8,12(10 ⁻³)%	0,6030	0,5%	0,0027
	3%	891,57	1,2%	2488,64	1,0%	0,5160	14%	0,0311
	5%	889,81	1,0%	2487,65	0,96%	0,7800	30%	0,0790
	7%	837,83	4,9%	2577,32	4,6%	0,3420	43%	0,1348
	10%	925,05	5,0%	2340,80	5,0%	0,3000	50%	0,3905

Fonte: Modificado de Ferreira et al., 2013.^[83]

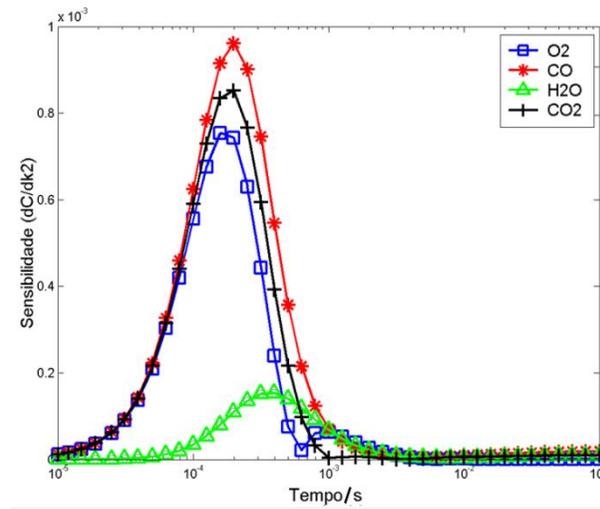
Uma análise sensitiva de como os erros adicionados nas concentrações das espécies influenciam as constantes de velocidades cinéticas do modelo WD-modificado é interessante, uma vez que aspectos importantes como a região de maior ou menor potencial de inversão podem ser obtidos. Assim, na região da curva sensitiva que possuir maiores valores, o processo de inversão será mais estável; conseqüentemente, os valores determinados para as constantes de velocidades serão mais próximos do valor de referência. Já nas regiões em que a curva de sensibilidade possui valores menores, o processo de inversão será limitado e os valores da solução, no caso os valores das constantes de velocidades, serão muito distantes da referência, e, dependendo da situação, a inversão torna-se impraticável.

As curvas de sensibilidade das espécies CH_4 , O_2 , CO , CO_2 e H_2O envolvidas nas equações do modelo WD-modificado em relação às constantes k_1 , k_2 e k_3 são mostradas na fig.(4.06). Pela fig.(4.06a) observa-se que as concentrações de O_2 são mais influenciadas por k_1 que as outras quatro espécies envolvidas. Já a espécie de CO seguida de CO_2 , são espécies mais influenciadas por k_2 e k_3 , como mostram as fig.(4.06b,c) indicando, assim, sua eficiência no processo de inversão para a obtenção das constantes de velocidades.

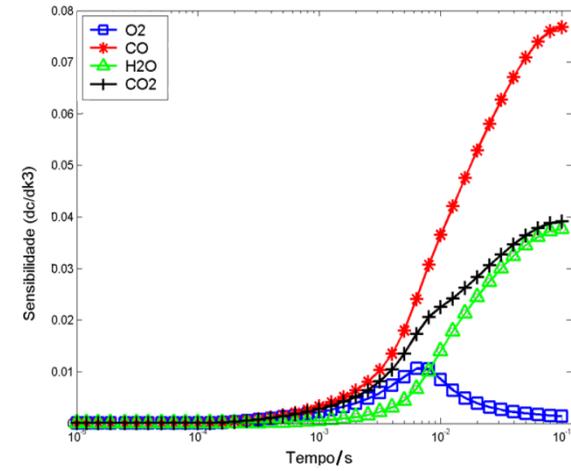
Figura 4.06 – Curvas de sensibilidade das espécies químicas (\square) O_2 , ($*$) CO , ($+$) CO_2 e (Δ) H_2O envolvidas no modelo WD-modificado com suas respectivas constantes k_1 , k_2 e k_3 .



(a)



(b)



(c)

Fonte: Ferreira et al., 2013.^[83]

4.4.2 – ESTUDO NUMÉRICO DA COMBUSTÃO DO BIOGÁS A PARTIR DO MODELO WD-MODIFICADO COM DADOS REAIS

Pelo estudo numérico com dados simulados da combustão do metano pelas equações do modelo WD-modificado, a rede neural de Hopfield mostrou-se confiável para a determinação de seus parâmetros cinéticos, em especial suas constantes de velocidade. Assim, faz-se necessário observar como essa ferramenta matemática se comporta frente a dados reais. Esta etapa é importante para validar a metodologia frente aos processos químicos reais, em especial a combustão de um biogás, no qual erros experimentais estão inerentes nos dados de concentração.

O biogás, conforme mencionado anteriormente, é um biocombustível que possui em sua composição o metano quase que exclusivamente, como mostra a tab.(4.04) que apresenta a composição típica de um biogás presente em estações de tratamento de água.^[67-69] Dessa forma, o estudo da sua combustão pode ser aproximada para a combustão do metano, e então tratada pelo modelo WD-modificado. Segundo discutido anteriormente no estudo numérico com dados simulados, o modelo WD-modificado descreve satisfatoriamente o fenômeno da combustão do metano.

Tabela 4.04 – Composição típica de biogás presente em unidades de tratamento de água.

Espécies Químicas	CH ₄	CO ₂	CO	N ₂	H ₂	H ₂ S	O ₂
Composição Típica (%)	60 – 85	5 – 15	0 – 0,3	10 – 25	0 – 3	0,1 – 0,5 ppm	Traços
Dados Reais (%)	80,2	16,3	-	-	-	-	-

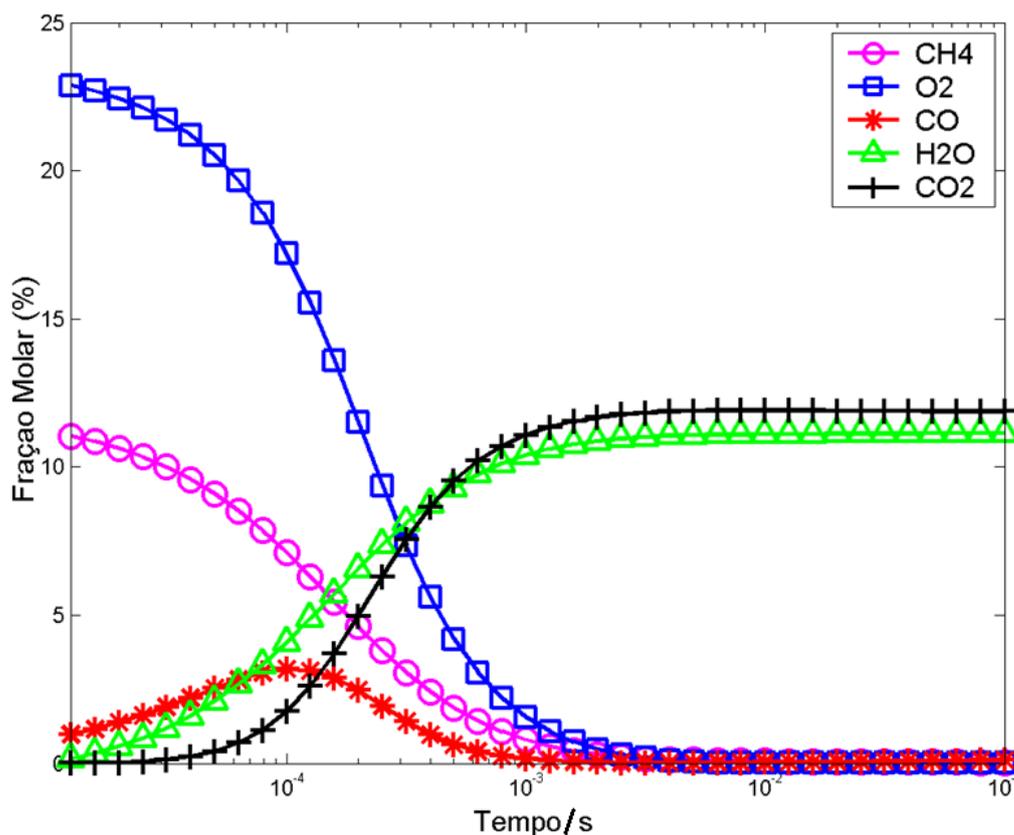
Fonte: Modificado de Yin et al., 2010.^[68]

A análise da certificação do modelo WD-modificado para a descrição do biogás, que é caracterizado matematicamente como um problema direto, não foi realizado uma vez que pelo estudo anterior este já foi validado. Desta forma, o problema inverso desse trabalho consiste na recuperação das constantes de velocidade das reações do modelo WD-modificado. No entanto, utilizou-se a composição molar de 9,040 e 1,840 mol.L⁻¹ para as espécies CH₄ e CO₂ que representam a características do biogás presente em estações de tratamento de água e estas estão em conformidade com a composição típica do biogás apresentada pela tab. (4.04).

Para garantir a condição de queima *oxy-firing* e $\lambda=1,0$ a 1600 K e fluxo isotérmico no reator utilizou-se as concentrações molares de 0,391 e 18,08 mol.L⁻¹ para as espécies O₂ e CO.

Pelo estudo anterior conclui-se que ambas as espécies químicas CO e CO₂ podem ser utilizadas para a determinação dos parâmetros cinéticos das reações do modelo WD-modificado, e para o presente estudo a espécie química monóxido de carbono foi escolhida. Assim, utilizando os dados reais de CO e os parâmetros cinéticos apresentados na tab.(4.04) como condições iniciais para a rede, obtiveram-se resultados semelhantes para os cálculos da determinação das constantes de velocidades da combustão do biogás em questão, como mostra a fig.(4.07).

Figura 4.07 - Comportamento das espécies (□) O₂, (○) CH₄, (*) CO, (+) CO₂ e (Δ) H₂O presentes no biogás descrito pelo modelo WD-modificado a partir das constantes de velocidades recuperada pela rede neural de Hopfield.



Fonte: Ferreira et al., 2013.^[83]

A fig.(4.07) apresenta o comportamento das cinco espécies presentes no biogás proveniente das estações de tratamento de água em função do tempo. Esse resultado foi

determinado pela rede neural de Hopfield usando as constantes de velocidade anteriormente determinadas e a concentração de CO experimental como condição inicial para a rede. Os testes de confiabilidade da rede foram feitos e, para isso, adicionaram-se valores de constantes de velocidades que não representavam as condições das reações, assim como adicionaram-se erros nas concentrações de CO do biogás. Os resultados obtidos por esses testes foram similares aos testes realizados para os dados simulados de CO, comprovando assim a aplicabilidade do método proposto para a descrição do processo de combustão.

Assim, conclui-se que o modelo WD-modificado fornece informações importantes para uma análise futura mais elaborada. Com tal propósito, podem-se usar tanto as concentrações de monóxido quanto as de dióxido de carbono. Além da rede neural de Hopfield se mostra uma ferramenta matemática robusta na obtenção dos parâmetros cinéticos, em especial, as constantes de velocidade, a partir de dados experimentais. Vale ressaltar que essa metodologia não se restringe a um modelo específico, muito menos à descrição do fenômeno de combustão. Portanto, a rede torna-se uma ferramenta promissora na descrição e estudos de diversos processos químicos.

4.5 – CONCLUSÃO

Este trabalho consistiu em resolver um problema inverso no qual as constantes de velocidades das reações do modelo WD-modificado são determinadas a partir das concentrações das espécies químicas CO e CO₂, separadamente, envolvidas nas reações do processo de combustão do metano. Além disso, apresentou-se uma nova metodologia: a rede neural de Hopfield no modelamento de processos químicos. Os resultados obtidos neste estudo foram divididos em duas etapas: a primeira consistiu de um estudo numérico que avaliou o desempenho da rede neural de Hopfield frente a dados simulados do modelamento do processo de combustão do metano, e a segunda etapa consistiu na análise de tal metodologia frente a dados reais de um biogás presente em estações de tratamento de água.

A metodologia de recuperação de constantes cinéticas envolvidas por rede neural de Hopfield na descrição do fenômeno da combustão do metano desenvolvida nesse trabalho é um protótipo a ser utilizado na descrição de outros sistemas de interesse. O algoritmo proposto para a resolução desse problema inverso mal condicionado foi confrontado com os

métodos matemáticos Simplex e Levenberg-Marquardt utilizados em programas comerciais da área. A rede mostrou-se numericamente estável mesmo em condições onde a perturbação imposta nos dados de concentração do CO/CO₂ foi de 10%. Vale ressaltar que ruídos nessa ordem de grandeza impossibilitam a utilização de programas comerciais, comprovado na utilização do Simplex e Levenberg-Marquardt. Dessa forma, com erro global máximo inferior a 0,40000, mesmo com alto grau de ruído, o algoritmo torna-se uma importante ferramenta na determinação de parâmetros cinéticos.

CAPÍTULO 05 – IMAGEM

5.1 – DEFINIÇÕES E CONCEITOS DE IMAGEM

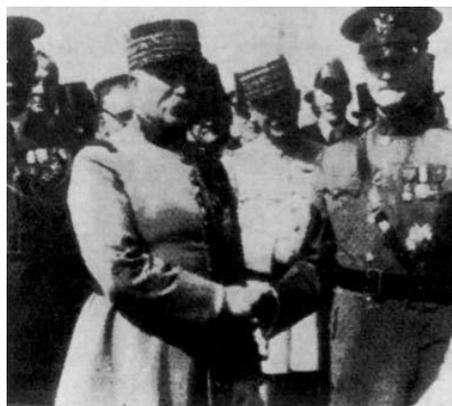
O processamento de imagem digital teve seu início na década de 1960 com o surgimento de computadores de grande porte e vem se expandindo constantemente em diversas áreas, tais como geoprocessamento, arqueologia, engenharia e medicina.^[84,85] É interessante ressaltar que, antes do desenvolvimento do computador digital, pesquisadores já se interessavam em melhorar a qualidade visual de figuras utilizadas em jornais na época. As fig.(5.1a-b) mostram as fotografias digitais no início do sec. XX e a fig.(5.1c) traz uma fotografia atual. Em 1964, o Jet Propulsion Laboratory processou pela primeira vez as imagens da Lua, fig.(5.1d), no intuito de corrigir as imperfeições geradas pela câmera de televisão a bordo do *Ranger 7*.^[86] No início da década de 1970, essas técnicas de processamento foram aplicadas em imagens médicas originando a tomografia computadorizada (TC) e a imagem por ressonância magnética (MRI, do inglês *Magnetic Resonance Imaging*) mostradas nas fig.(5.1e-f), técnicas que estão detalhadas nos sexto e sétimo capítulos, respectivamente, desse trabalho.

Essa área é originária do processamento de sinais e consiste nas operações matemáticas realizadas em uma imagem com intuito de extrair e identificar informações quantitativas dela para interpretação automática por meio de máquinas, além de melhorá-la visualmente para a percepção humana.^[84,90,91] Assim, uma imagem pode ser definida como um conjunto de dados proveniente de um fenômeno físico, como por exemplo, a interação da radiação eletromagnética com o objeto em estudo, e pode ser representada matematicamente como uma função bidimensional $f(x, y)$ que relaciona o brilho refletido em um ponto de coordenadas espaciais (x, y) com a intensidade da luz f sobre esse objeto.^[90] A fig.(5.2) mostra uma imagem com a convenção da origem no canto superior esquerdo da mesma.

Figura 5.01 – Imagem digital de a)1921, b)1929, c)2016, d) Lua, e) TC e f) fMRI.



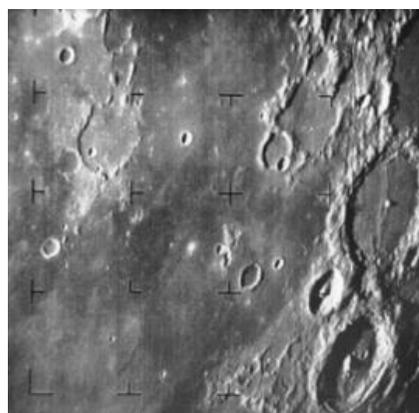
(a)



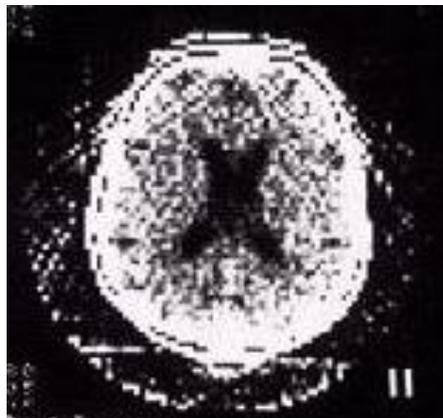
(b)



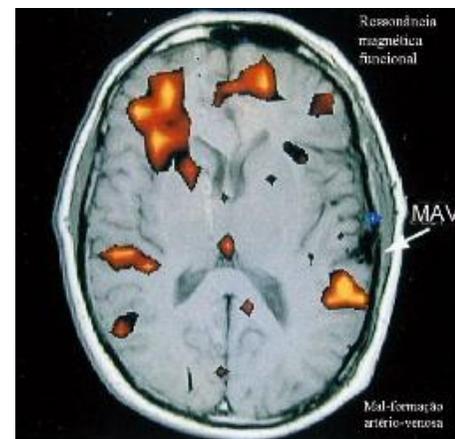
(c)



(d)

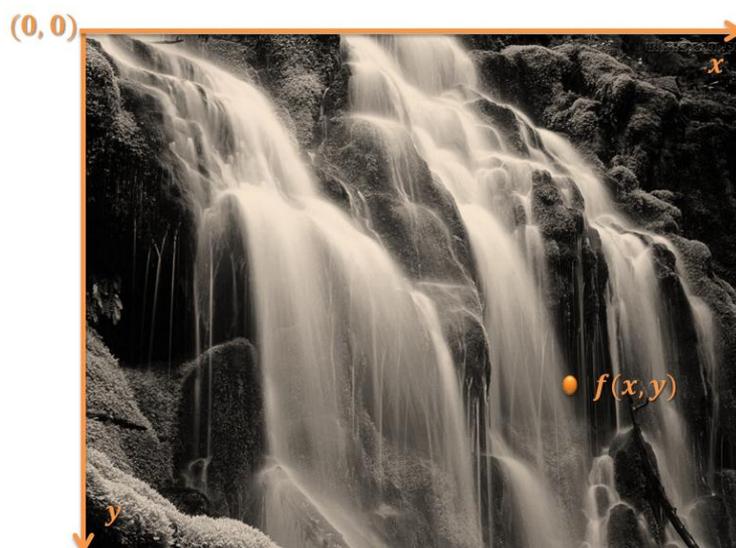


(e)



(f)

Fonte: Gonzalez, 2002; Williams et al.,1964 e Siemens Medical Solutions.^[84,86-89]

Figura 5.02 – Convenção do sistema de coordenadas em imagem digital.

Fonte: Ferreira, 2016.

A eq.(5.01) mostra a relação entre intensidade da luz f em termos da iluminância $i(x,y)$ e da reflectância $r(x,y)$, que expressam a quantidade de luz incidida e refletida, respectivamente.

$$f(x,y) = i(x,y) r(x,y) \quad \text{Eq. 5.01}$$

A iluminância $i(x,y)$ é dada em função da luz do ambiente, sendo expressa em lux, e pode variar entre $0 < i(x,y) < \infty$. Por sua vez a reflectância $r(x,y)$ representa a reflexão da luz pelos objetos presentes nas cenas que a determinam e é dada em termos de percentuais, assim sendo seu limite é $0 < r(x,y) < 1$. É interessante ressaltar que esses limites são teóricos e expressam a predominância mais clara ou mais escura de brilho quando seus limites superior e inferior são alcançados, respectivamente.^[84,90] A tab.(5.01) mostra alguns valores médios dessa medidas.

Tabela 5.01 – Valores típicos de iluminância e reflectância.

Iluminância - $i(x,y)$		Reflectância - $r(x,y)$	
Local	Valores Médios (lux)*	Local	Valores Médios
Em um dia claro	900.000	Neve	0,93
Um dia nublado	10.000	Aço inoxidável	0,65
Noite clara	0,1	Veludo preto	0,01

*lux= lm/m² = lúmen/m²; 1 watt = 683 lúmens.

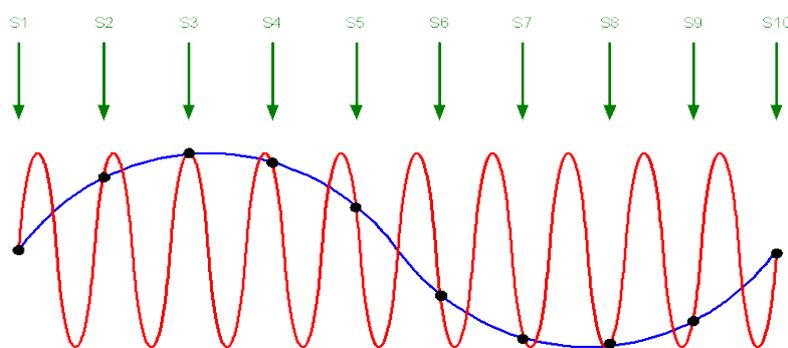
Fonte: Gonzalez, 2002 e Pedrini, 2008.^[84,90]

Uma imagem pode ser discretizada, ou seja, a função $f(x, y)$ pode ser representada em forma matricial conforme mostra a eq.(5.02) através do processo de digitalização, que envolve duas etapas, e cada elemento dessa matriz é chamado de pixel (*picture element*).^[93] A primeira etapa desse processo é a amostragem, que define a dimensão de uma imagem em uma matriz com $M \times N$ pixels a partir dos valores discretos da coordenadas; a segunda etapa desse processo é a quantização, que define o valor inteiro L para cada pixel dentro do intervalo $[L_{min}, L_{Max}]$ que representa os níveis de cinza. Uma convenção é atribuir a cor preta e a cor branca aos níveis de cinza mais escuro e mais claro, respectivamente.^[90,93]

$$f(x, y) = \begin{bmatrix} f(1,1) & f(1,2) & \dots & f(1, M + 1) \\ f(2,1) & f(2,2) & \dots & f(2, M + 1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f(N + 1,1) & f(N + 1,2) & \dots & f(N + 1, M + 1) \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 5.02}$$

A representação de uma imagem em forma matricial permite uma melhor manipulação e visualização dos dados. Porém no momento da digitalização o fenômeno de *aliasing* pode ocorrer, isto é, a representação não adequada do espectro de frequência de amostragem, o que gera uma espécie de serrilhamento de uma linha na imagem. Para evitar esse problema e descrever o sinal corretamente, faz-se necessário respeitar o limite de Nyquist, ou seja, utilizar no mínimo o dobro da maior frequência contida no sinal a ser representado.^[90,94] A fig.(5.03) exemplifica esse fenômeno, no qual o sinal reconstruído representado em azul não corresponde ao sinal a ser digitalizado representado em vermelho, uma vez que as dez amostras desse sinal foram escolhidas com espaçamento superior à meio período de frequência do sinal em vermelho, ou seja, as dez amostras não respeitaram o limite de Nyquist.^[95]

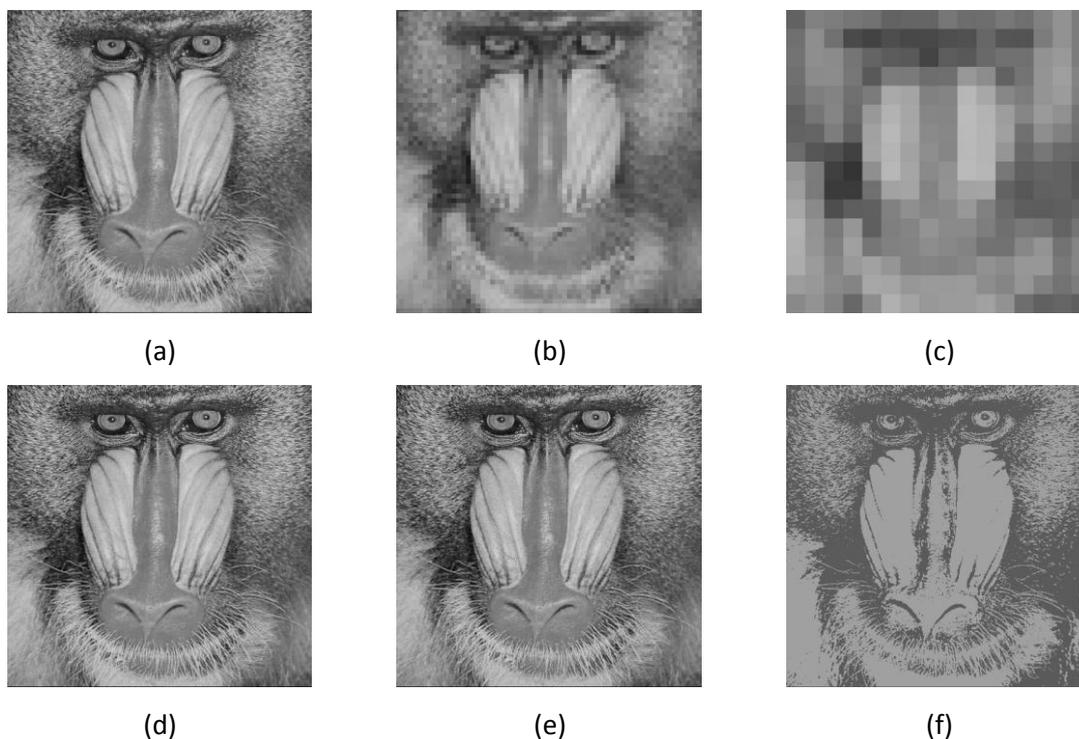
Figura 5.03 – Representação do fenômeno de *aliasing*, sinal a ser digitalizado (-), sinal reconstruído não respeitando o limite de Nyquist (-).



Fonte: Gonzalez, 2002.^[93]

Os conceitos de quantização e amostragem não são suficientes para se ter uma imagem com um grau de detalhamento das informações perceptíveis pelo olho humano durante a digitalização. Para isso, é necessário conhecer a resolução espacial e a profundidade da imagem.^[94,96] O primeiro conceito representa a densidade de pixels da imagem; quanto maior essa densidade, maior será a resolução da imagem. Por exemplo, uma imagem com dimensão de 16x16 tem uma maior perda de detalhes quando comparado com a mesma imagem de dimensão 64x64 como mostra as fig.(5.04a-c).^[84,90] Já o segundo conceito está relacionado com número de bits necessários para armazenar uma imagem sendo esse valor associado com o nível de cinza de uma imagem, dado por $L = 2^b$, no qual L é o nível de quantização da imagem (quantidade de tons que podem ser representados por cada pixel), e o b representa a profundidade da imagem.^[84,90] As fig.(5.04d-f) exemplificam a perda de resolução quando há variação no número de bits de seis ($L = 64$), quatro ($L = 16$) e um ($L = 2$) e mantendo a dimensão das imagens de 512x512 pixels.

Figura 5.04 – Efeitos da redução da resolução espacial a) 256x256, b) 64x64, c) 16x16, e efeitos da redução dos níveis de cinza em uma imagem 512x512 pixels d) 64, e) 16 e f) 02, respectivamente.



Fonte: Gonzalez, 2002.^[93]

Os conceitos de brilho e de contraste em uma imagem digital também são muito importantes na definição da qualidade de uma imagem.^[84,90,94] O primeiro está relacionado com a sensibilidade do sistema visual do sistema humano frente a uma fonte luminosa, e como essa resposta é logarítmica, o sistema visual tende a subestimar ou superestimar a intensidade próxima às transições. Por sua vez o contraste está relacionado com a intensidade da luz por área, e o ser humano, devido a sua capacidade de adaptação, identifica as variações locais de luminosidade frente a um grande intervalo de intensidades.^[90,96]

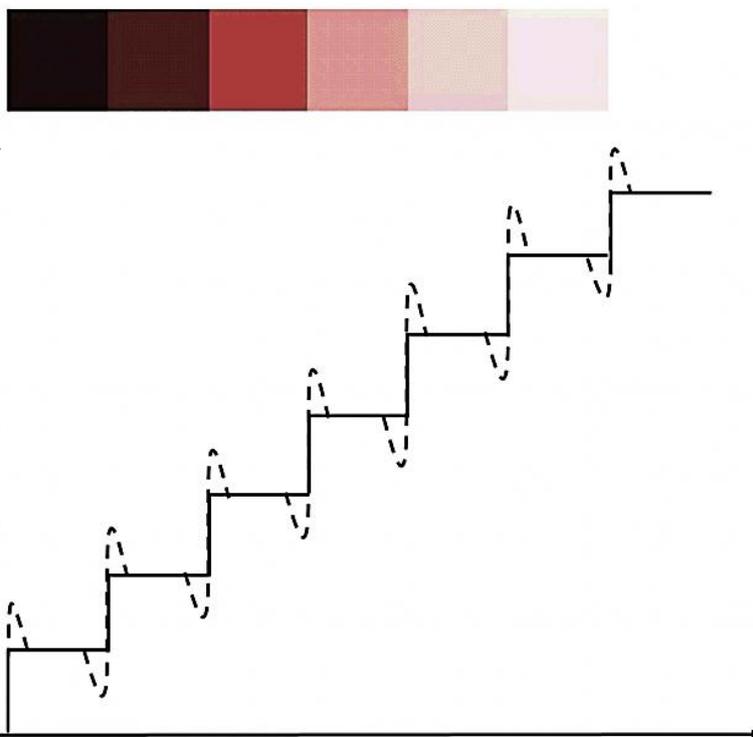
A fig.(5.05) apresenta exemplos da adaptação do sistema visual humano a partir das bandas de Mach, na primeira imagem, e dos fenômenos do contraste simultâneo nas segunda e terceira imagens. Nota-se que na fig.(5.05a) o sistema visual humano não percebe a continuidade da faixa e sim transições entre as frequências de luz, fato este representado pelas linhas tracejadas; a linha sólida representa a continuidade das intensidades. Já na fig.(5.05b) o sistema visual humano percebe variações de intensidade de luz no triângulo com a mudança da intensidade de luz do fundo das figuras; na fig.(5.05c) é percebida uma diferença no anel central ao passar uma reta por esse.

Os conceitos de imagem abordados até o momento foram para imagem digital monocromática, ou seja, imagem na qual um escalar no intervalo $[L_{min}, L_{Max}]$ representa o valor do pixel. Esses conceitos podem ser expandidos às imagens multiespectrais, nas quais tem-se um valor vetorial para o pixel da imagem que representa diferentes grandezas como temperatura, pressão ou frequência.^[84,90,94] Um exemplo de imagem multiespectral é uma imagem colorida na qual cada ponto da coordenada representa valores de luminância, matiz e saturação como mostra a eq.(5.03).

$$\mathbf{F}(X, Y) = \begin{bmatrix} f_R(x_R, y_R) \\ f_G(x_G, y_G) \\ f_B(x_B, y_B) \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 5.03}$$

A luminância indica a intensidade luminosa da radiação, a matiz indica o comprimento de onda dominante e a saturação exibe o grau de pureza desse comprimento de onda. Diversos sistemas de cores são utilizados para representar a imagem colorida pela combinação de vários comprimentos de onda luminosos.^[83,93] A fig.(5.06) exibe uma imagem colorida no sistema RGB (red-green-blue) com profundidade de 24 bits, sendo 1 bit por pixel para cada banda.

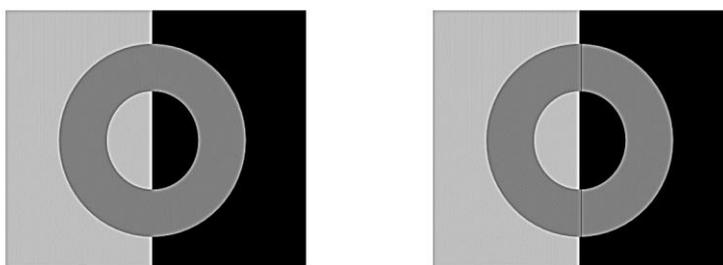
Figura 5.05 – Efeitos da adaptação do sistema visual humano: a) bandas de Mach e b-c) fenômenos do contraste simultâneo.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Modificado de Pedrini, 2008.^[92]

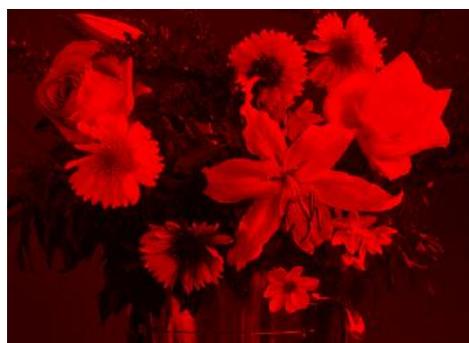
Figura 5.06 – Imagem digital colorida a) no sistema RGB e decomposta nas cores b-c) vermelha, d-e) verde e f-g) azul.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

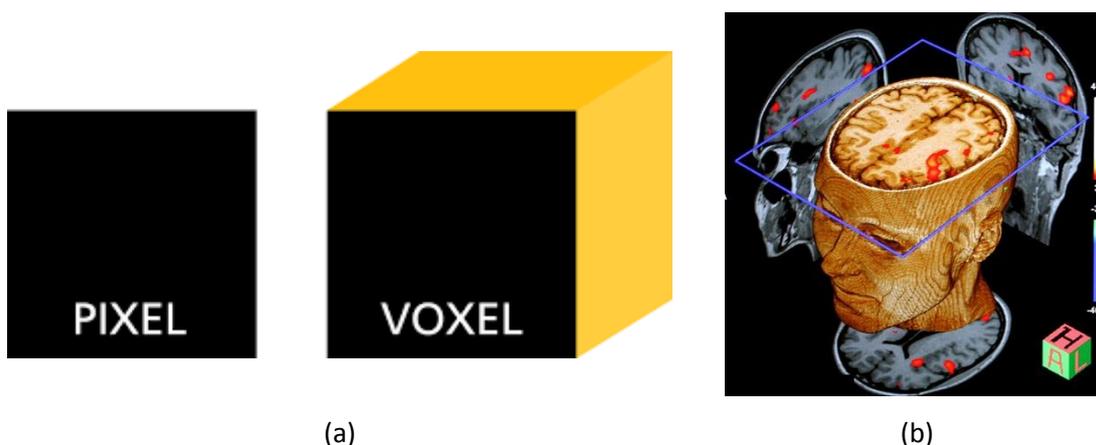


(g)

Fonte: Modificado de The MathWorks, 2016.^[97]

Uma imagem 3D pode ser considerada uma imagem multidimensional, sendo representada como uma sequência de imagens monocromáticas ao longo do tempo ou espaço. Desta forma a imagem 3D pode ser representada como um paralelepípedo com três dimensões e sua unidade é chamada de voxel (volume element).^[83,89] A fig.(5.07) mostra uma comparação entre o pixel e o voxel e um exemplo de imagem MRI médica em 3D.

Figura 5.07 – Imagem em 3D: a) comparação entre pixel e voxel e b) imagem de Ressonância Magnética Nuclear.^[97,98]



Fonte: Kottal, 2014 e The University of Iowa, 2015.^[100,101]

5.2 – PROCESSAMENTO DE IMAGEM

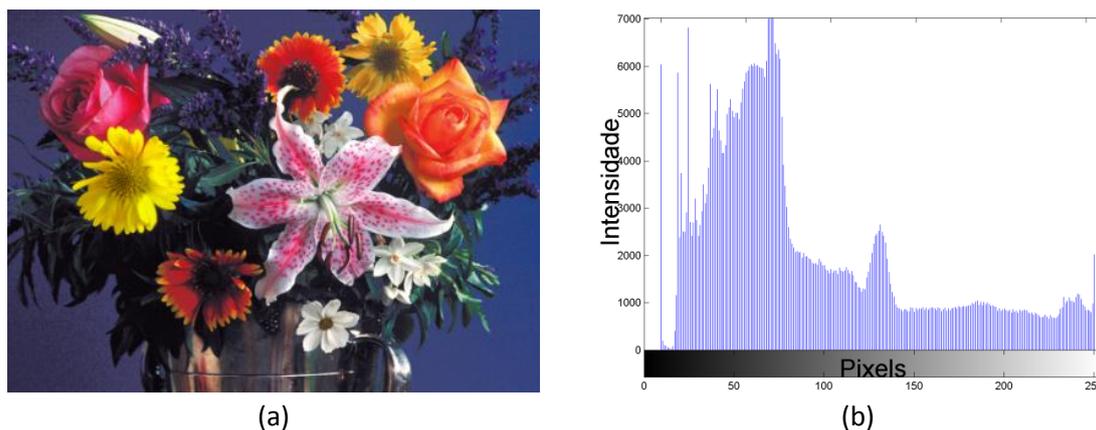
Como mencionado anteriormente, o processamento digital de uma imagem é importante pois é através dela que é possível manipular as imagens com o objetivo de obter-se informações relevantes ao fenômeno físico de interesse.^[84,90,91] Pode, assim, ser dividido em dois conjuntos principais de técnica, os de baixo nível e os de alto nível, explicados a seguir.

5.2.1 – Métodos de Processamento de Imagem de Baixo Nível

O método de processamento de imagem de baixo nível é um conjunto de técnicas matemáticas denominadas de filtros, que atuam no histograma da imagem, e busca reduzir ruídos, aumentar o contraste e suavizar as imagens sem modificar o conteúdo.^[85,96] Como os filtros atuam diretamente no pixel, ou seja, no próprio plano da imagem, o domínio de suas

operações ocorre no domínio espacial da imagem. O histograma exemplificado na fig.(5.08) consiste em uma distribuição discreta dos níveis de cinza de uma imagem. É interessante ressaltar que cada imagem possui um único histograma, porém um histograma pode representar mais de uma imagem uma vez que nesses não há informação espacial acerca da imagem, somente valores discretos da intensidade de pixel.^[90,94]

Figura 5.08 – Imagem digital e seu histograma.



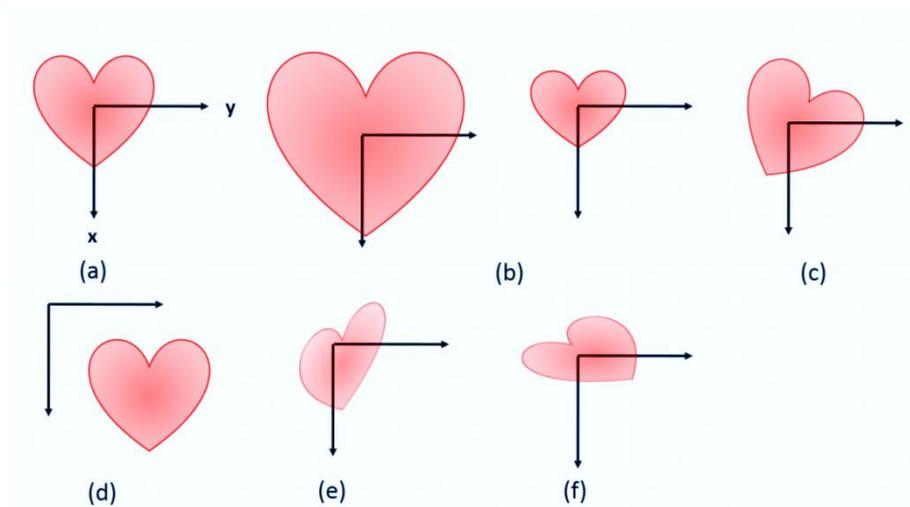
Fonte: Modificado de The MathWorks, 2016.^[97]

Imagens com valores das intensidades dos níveis de cinza mais bem distribuídos em seu histograma apresentam um alto contraste; dessa forma, não necessitam de processamento. Já as imagens em que essa distribuição não é adequada apresentam baixo contraste e a aplicação de filtro torna-se fundamental no intuito de resolver esse problema.^[90] Na literatura há diversos tipos de filtros, que são classificadas como filtro passa-baixa, filtro passa-alta e filtro passa-faixa. Os filtros passa-baixa suavizam a imagem com o intuito de minimizar o efeito do ruído através da atenuação dos altos valores de intensidade da escala de níveis de cinza, ou seja, das altas frequências, porém sua utilização pode remover detalhes finos das imagens. Já os filtros passa-alta são usados para realçar os detalhes presentes na imagem através da maximização dos valores de alta frequência; sua desvantagem é enfatizar o ruído presente na imagem. E por fim, os filtros passa-faixa são aqueles que selecionam o intervalo de frequências do sinal desejado. Filtro da média, filtro caixa, filtro da mediana, filtro mínimo, filtro máximo, filtro moda, filtro gaussiano e filtro com preservação de bordas são exemplos de filtros dessas três classes principais utilizados no processamento de imagens no domínio espacial de uma imagem.^[85,90,94]

5.2.2 – Métodos de Processamento de Imagem de Alto Nível

O método de processamento de imagem de alto nível é um conjunto de técnicas matemáticas que alteram a representação da imagem original com o objetivo de representar, reconhecer ou classificar as informações ali contidas de uma forma adequada.^[90,93] A fig.(5.09) apresenta algumas das transformações possíveis em imagens por meio desse tipo de processamento. Como essas alterações atuam na quantidade de variações das intensidade dos pixels, suas operações ocorrem no domínio da frequência da imagem baseando-se no teorema da convolução expresso pela eq.(5.04).

Figura 5.09 – Transformações em Imagem: a) Imagem original, b) transformação Escalar, c) transformação rotacional, d) transformação translacional, e) transformação de cisalhamento vertical e f) transformação de cisalhamento horizontal, respectivamente.



Fonte: Modificado de Gonzalez,2002.^[84]

$$\mathbf{g}(x,y) = \mathbf{f}(x,y) * \mathbf{h}(x,y) \quad \text{Eq. 5.04}$$

Sendo $\mathbf{g}(x,y)$ a função que define a imagem formada pela convolução (*) da função $\mathbf{f}(x,y)$ que define o conjunto de dados de um determinado fenômeno com o operador $\mathbf{h}(x,y)$, denominado de transferência de filtro.

De uma maneira geral, o operador $\mathbf{h}(x,y)$ é uma função linear ou não linear que opera nas frequências do sinal.^[84] Pode, ainda, ser classificado em filtro passa-baixa, filtro passa-alta e filtro passa-faixa e produz os mesmos efeitos nas imagens como no processamento de imagens no domínio espacial.^[85,96] Transformada de Fourier, transformada de Abel, transformada de Radon, transformada de Fourier-Mellin, transformada de Karhunen-

Loéve e transformada de Wavelet são alguns exemplos de transformadas usadas como operador $\mathbf{h}(x, y)$ no processamento de imagens de alto nível.^[90]

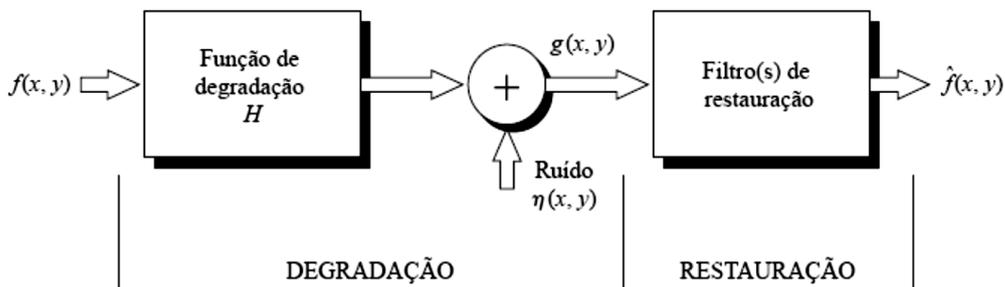
Imagens com alto nível de informação, como por exemplo, as imagens médicas, não podem ser processadas por métodos de processamento de baixo nível, uma vez que esses afetam diretamente o pixel ocasionando perda de informação como exemplificado na sessão anterior.^[100] Uma alternativa para essas imagens é o seu processamento de alto nível como discutido nessa sessão. Há diversas técnicas de processamento no domínio da frequência, dentre elas destaca-se a reconstrução de imagens, foco dos próximos dois capítulos desse trabalho.

5.3 – RECONSTRUÇÃO DE IMAGEM

Durante sua obtenção, uma imagem pode ser corrompida de alguma maneira, seja por meio de sua aquisição, transmissão ou interferências inerentes ao fenômeno físico.^[84,100] Em imagens médicas, por exemplo, dependendo do grau dessa degradação, a imagem formada torna-se inaceitável e técnicas de processamento de baixo nível como o aumento de contraste não são suficientes para recuperar a imagem. A reconstrução ou restauração de uma imagem é uma alternativa para resolver esse problema, uma vez que é um tipo de processamento de imagem de alto nível com o objetivo de recuperar a imagem corrompida a partir de um conhecimento prévio do fenômeno de degradação que norteia a aplicação do processo inverso.^[101] É interessante ressaltar que todo o processo de recuperação da imagem se dá no domínio da frequência.

A fig.(5.10) ilustra o processo de formação de uma imagem, no qual tanto o objeto de entrada quanto o de saída são imagens $\mathbf{f}(x, y)$. A degradação da imagem é representada pela função degradação $\mathbf{h}(x, y)$, além de ruídos $\boldsymbol{\eta}(x, y)$ que também podem estar presentes durante a aquisição da imagem. Assim, para obter a imagem $\hat{\mathbf{f}}(x, y)$ mais próxima do “real”, filtros de restauração são aplicados. Dentre eles, destacam-se o filtro *denoising*, que reduz o ruído da imagem durante o processo de sua formação; a filtragem Wiener, que possibilita a restauração por meio dos mínimos quadrados; e a filtragem inversa que consiste na aplicação direta das transformadas inversas.

Figura 5.10 – Esquema de reconstrução de uma imagem.

Fonte: Gonzalez, 2002.^[84]

Outra metodologia existente para reconstruir as imagens é a retroprojeção (*backprojection*) que, como o próprio nome sugere, é a formação da imagem através de diversas medidas de projeções, podendo ou não ser acompanhada de filtros.^[100,101] A retroprojeção é a base para a formação de inúmeras imagens médicas como, por exemplo, a tomografia computadorizada e a ressonância magnética, que serão discutidos nos capítulos seguintes desse trabalho.

CAPÍTULO 06 – RECONSTRUÇÃO DE IMAGEM DE TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA

6.1 – INTRODUÇÃO

A tomografia computadorizada (TC) é uma técnica de formação de imagens obtida pela resposta da interação da matéria com a radiação através do efeito fotoelétrico quando feixes de raios-x são aplicados perpendicularmente ao objeto de interesse^[100]. Foi desenvolvida com o intuito de resolver as limitações da radiografia convencional e, assim, tornou-se a primeira modalidade tomográfica baseada totalmente na reconstrução digital de imagens. É muito utilizada na área médica, pois trata de um método não invasivo, indolor e sem dano ao paciente com o intuito de favorecer a visualização de tecidos densos e estruturas ósseas, sendo útil na identificação de fraturas e calcificações em diversas áreas do corpo humano através da diferenciação de seus coeficientes de absorção de radiação.^[102,103] A TC não é restrita à medicina e pode ser utilizada, por exemplo, na engenharia em que é possível determinar parâmetros do fenômeno de combustão através de imagens tomográficas de chamas obtidas em câmeras de combustão.^[104-107]

Em 1917, o matemático Johann Radon reconstruiu um objeto a partir de suas projeções infinitas, e somente em 1963 o físico e matemático Allan Comarck reduziu essas projeções para um número finito, tendo esses dois pesquisadores contribuído para a base teórica da tomografia.^[5,108,109] Porém, somente na década de 1970, com o engenheiro Godfrey N. Hounsfield, é que a implementação prática de TC foi possível, sendo ele o inventor do primeiro *scanner* de TC, fato esse que lhe rendeu o prêmio Nobel de medicina em 1979.^[110,111] A primeira imagem de TC obtida por Hounsfield foi de um cérebro em formol e levou cerca de nove dias para a sua formação e, como resultado, observou-se a substância branca e cinzenta e algumas calcificações presentes no órgão.^[112] Mas, com o desenvolvimento tecnológico, o tempo de aquisição diminuiu para alguns segundos nos dias atuais, dependendo do objetivo do exame, além da melhoria da resolução e distinção das estruturas internas do ser humano.^[102,113]

Mesmo com a evolução na obtenção e na resolução das imagens de TC, estas ainda possuem alto nível de ruído e saturação e não podem ser processadas diretamente no pixel, como é feito em programas comerciais.^[101,102,113] Uma alternativa é a utilização de técnicas de reconstrução da imagem, discutida no quinto capítulo deste trabalho, que consistem na recuperação da distribuição espacial dos coeficientes de absorção da radiação a partir de medidas de suas projeções. Estas duas propriedades, micro e macroscópicas, são teoricamente relacionadas pela transformada de Radon.

A retroprojeção e a transformada inversa de Radon são metodologias usuais de reconstrução, nas quais são aplicados filtros na imagem para gerar informações adicionais e eliminar suas distorções.^[101,102,113] Entretanto, a transformada de Radon pode também ser descrita como uma equação integral de Fredholm, o que caracteriza o problema como um problema inverso mal condicionado. A solução obtida a partir deste modelo pode não existir, não ser única ou não ser contínua, devido ao condicionamento das matrizes envolvidas no problema, e procedimentos matemáticos mais robustos, como SVD e a Rede Neural de Hopfield, geralmente utilizados na resolução de problemas inversos mal condicionados, devem ser empregados.

6.2 – FORMAÇÃO DA IMAGEM DE TC

A projeção da imagem de tomografia é quantificada pela razão entre a intensidade dos raios-X emitidos e a intensidade dos raios-X que atravessam a seção do corpo, a qual é medida por um detector.^[102,114] Essa atenuação é dependente do coeficiente de absorção de radiação específico do material e pode ser descrita matematicamente pela lei de Beer como mostra a eq.(6.01).^[3]

$$p(L) = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \int_L \mu(r)dr \quad \text{Eq. 6.01}$$

Onde $p(L)$ é a projeção da imagem de TC ao longo do caminho L percorrido pelo feixe de raios-X. I_0 é a intensidade inicial e I é a intensidade transmitida. O coeficiente de absorção da radiação do material é dado por $\mu(r)$.

Os dispositivos de aquisição de imagens de tomografia admitem duas formas geométricas para os registros das projeções das imagens. A primeira é dada pelo escaneamento paralelo no qual a fonte de raios-x e os detectores se movem simultaneamente e a intensidade dos raios-x é medida ao longo de trajetórias paralelas. A segunda metodologia é realizada com aquisição de feixe em cone no qual a fonte dos raios-x se move em 180° e o detector é situado no lado oposto.^[103,112] Portanto, é razoável descrever as projeções da imagem, eq.(6.01), em função do sistema de coordenadas (s, r) que gira em conjunto com a fonte de raios-X e seus detectores, ao invés do sistema de coordenadas fixo (x, y) como mostra a eq.(6.02).

$$p_{\theta}(s) = \int_L \mu(s, r) dr \quad \text{Eq.6.02}$$

A eq.(6.02) descreve a projeção da imagem na posição s da fonte de raios-X e do respectivo detector com um ângulo de projeção θ em relação ao plano de coordenadas (x, y) ao longo do segmento de reta L . A correspondência entre o sistema de coordenada (s, r) , que gira juntamente com a fonte de radiação e os detectores, e o sistema de coordenadas fixo (x, y) é ilustrada na fig.(6.01).

A relação entre os sistemas de coordenadas (s, r) e (x, y) pode ser escrita a partir da definição dos vetores $\boldsymbol{\theta} = (\cos\theta, \sin\theta) \in \mathbb{S}^1$ (esfera unitária em \mathbb{R}^2) e $\boldsymbol{\theta}^{\perp} = (-\sin\theta, \cos\theta)$ o vetor unitário ortogonal a $\boldsymbol{\theta}$. Dessa forma é possível escrever, conforme requisitado na prática, os valores dos coeficientes de atenuação em função das coordenadas fixas (x, y) , e as coordenadas s, r podem ser escritas em função do ângulo θ como mostram as eq.(6.03-6.04).

$$s = x \cos\theta + y \sin\theta \quad \text{Eq.6.03}$$

$$r = -x \sin\theta + y \cos\theta \quad \text{Eq.6.04}$$

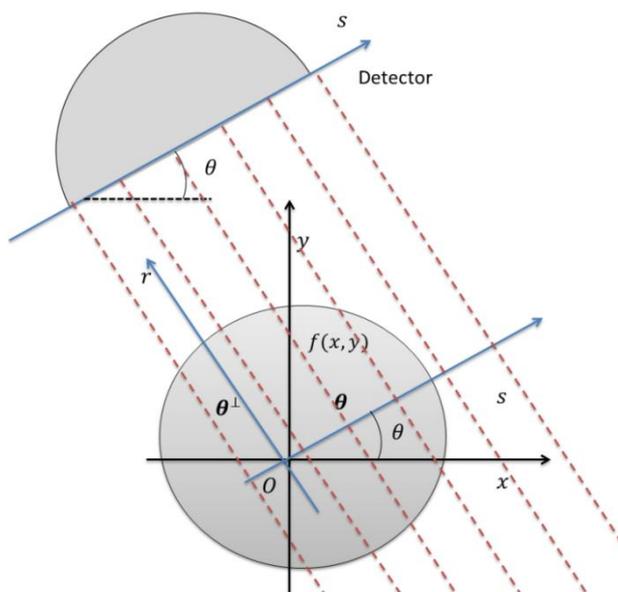
Substituindo as eq.(6.03-6.04) em $\mu(s, r)$ temos os valores dos coeficientes de atenuação nas variáveis $\mathbf{x} = (x, y)$ conforme mostra a eq.(6.05).

$$f(\mathbf{x}) = \mu(s, r) = \mu(x \cos\theta + y \sin\theta, -x \sin\theta + y \cos\theta) \quad \text{Eq.6.05}$$

É interessante ressaltar que, do ponto de vista físico, os coeficientes de atenuação $f(x, y)$ e $\mu(s, r)$ são os mesmos. Então, a partir da fig.(6.01) é possível relacionar os vetores $\mathbf{x} = (x, y)$, $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\theta}^{\perp}$ conforme mostra a eq.(6.06).

$$\mathbf{x} = s\boldsymbol{\theta} + r\boldsymbol{\theta}^\perp \tag{Eq. 6.06}$$

Figura 6.01 – Esquema representativo da obtenção de imagens de TC e a correlação entre o sistema de coordenada que gira juntamente com a fonte de radiação e os detectores, (s, r) , e o sistema de coordenadas fixo (x, y) .



Fonte: Modificado de De Cezaro et al., 2012.^[3]

Substituindo no vetor \mathbf{x} , definido pela eq.(6.06), as definições dos vetores $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\theta}^\perp$, tem-se $\mathbf{x} = s(\cos\theta, \sin\theta) + r(-\sin\theta, \cos\theta) = (s \cos\theta - r \sin\theta, s \sin\theta + r \cos\theta)$. As coordenadas do vetor \mathbf{x} , x e y , podem ser reescritas como $s \cos\theta - r \sin\theta$ e $s \sin\theta + r \cos\theta$, respectivamente, comprovando assim a relação estabelecida pela eq.(6.06). Dessa forma, é possível relacionar a eq.(6.02) com os vetores $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\theta}^\perp$, como mostra a eq.(6.07).

$$p_\theta(s) = \int_L \rho(s, r) dr = \int_{\mathbb{R}} f(s\boldsymbol{\theta} + r\boldsymbol{\theta}^\perp) dr \tag{Eq.6.07}$$

A eq.(6.07) pode ainda ser reescrita como a eq.(6.08).

$$p(s, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} f_\theta(s, r) dr \tag{Eq.6.08}$$

A integral na eq.(6.08) é conhecida como a transformada de Radon, em homenagem ao matemático austríaco Johann Radon (1887-1956), que relaciona a projeção macroscópica da imagem, $p(s, \theta)$, com a função densidade dos coeficientes de absorção, $f_\theta(s, r)$, em termos do ângulo θ e coordenada s dos detectores e fontes da radiação.^[5] A equação integral da eq.(6.08) também pode ser descrita utilizando o operador Radon \mathcal{R} , que representa um espaço de funções adequadas como mostra a eq.(6.09).

$$p(s, \theta) = \mathcal{R}f(\mathbf{x}) = \mathcal{R}f(s, \theta) \quad \text{Eq.6.09}$$

Dessa forma, a obtenção da imagem de TC consiste em determinar a função densidade dos coeficientes de absorção a partir dos dados macroscópicos de projeções de várias seções transversais em diferentes ângulos de análise através da inversão do operador \mathcal{R} .^[115] Porém, se o escaneamento da seção transversal do paciente for paralelo, a posição s e o ângulo θ da fonte de raios-x e do detector forem fixos em cada medida realizada, a projeção da imagem pode ser determinada conforme mostra a eq.(6.10).

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} f_j = p_i \quad i = \{1, 2, 3, \dots, M\} \quad \text{Eq.6.10}$$

A eq.(6.10) é a discretização da transformada de Radon, na qual a projeção da imagem p de cada medida i é dada pelo somatório ponderado por a_{ij} dos coeficientes de absorção de radiação do tecido f em cada posição j do detector de raios-x.^[114,115]

A eq.(6.10) ainda pode ser reescrita algebricamente como $\mathbf{AF} = \mathbf{P}$, em que a propriedade macroscópica é representada pelo vetor de projeção da imagem \mathbf{P} , a propriedade microscópica, pelo vetor dos coeficientes de absorção de radiação \mathbf{F} e pelo kernel \mathbf{A} . A matriz \mathbf{A} é chamada de caixa preta da máquina de tomografia a qual relaciona o número de medidas M realizadas pelo tomógrafo com o número N de posições do detector. Cada elemento de \mathbf{A} é determinado como mostra a eq.(6.11) e expressa os parâmetros em termos dos níveis de cinza.

$$a_{ij} = \frac{\text{área iluminada do pixel } j \text{ pelo raio } i}{\text{área total do pixel } j} \quad \text{Eq.6.11}$$

Uma primeira tentativa para a resolução do problema seria utilizar $\mathbf{F} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{P}$, método conhecido como reconstrução de imagens.^[113] Porém, nessa inversão há duas dificuldades que devem ser ressaltadas: o condicionamento da matriz \mathbf{A} e os erros inerentes aos dados experimentais das projeções da imagem. Essas características requerem técnicas

matemáticas robustas para reconstrução de imagens, como as utilizadas nos problemas inversos mal condicionados que contornam esses inconvenientes. A decomposição de valores singulares e a rede neural de Hopfield são exemplos de algoritmos usados em diversos problemas inversos e foram usadas na reconstrução de imagens de TC presentes nesse estudo.

6.3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente trabalho realizou-se um estudo acerca de imagens de tomografia que abrangeu a determinação da projeção, a construção do kernel e reconstrução de quatro imagens de TC. As duas primeiras imagens possuem coeficientes de absorção de tecido simulados com resolução 2x2 e 3x2, respectivamente. A terceira imagem estudada corresponde a uma região com resolução 10x10 de uma imagem real de TC e a quarta uma imagem real de TC na resolução de 256x256 e com profundidade de 6 bits. Os resultados obtidos pela reconstrução dessas imagens a partir da metodologia usual, SVD e rede neural são discutidos a seguir.

6.3.1 – Projeção, Kernel e Imagem Reconstruída a partir de Imagens Simuladas de TC

Em um primeiro momento determinaram-se as projeções, a matriz **A** e a reconstrução de duas imagens de Tomografia Computadorizada com coeficientes de absorção de tecido simulados. A imagem teórica de TC original é definida pelos vetores $\mathbf{F}_1 = [3,000 \ 2,000 \ 4,000 \ 0,000]^T$ e $\mathbf{F}_2 = [3,000 \ 2,000 \ 4,000 \ 0,000 \ 1,000 \ 1,000]^T$ para as imagens 2x2 e 3x2, respectivamente, dispostos como mostra a fig.(6.02a-d) e representados em escala de cinza de intensidades dos pixels dessas imagens. As projeções $\mathbf{P}_1 = [4,000 \ 6,000 \ 3,000 \ 7,000]^T$ e $\mathbf{P}_2 = [9,000 \ 12,00 \ 3,000 \ 7,000 \ 11,00]^T$ das imagens de TC teórica foram calculadas a partir do somatório ponderado dos coeficientes de absorção em cada pixel nos ângulos de fonte de raios-X fixos: 0° e 90 como na fig.(6.02e-f). Esta metodologia pode ser entendida como a representação discretizada da equação integral representada pela eq.(6.08).

O kernel ou matriz **A** dessas imagens foi construído seguindo o algoritmo de retroprojeção, ou seja, pela atribuição de valores 1 ou 0 para a contribuição ou não, respectivamente, do pixel na formação da projeção. Considerando a representação da projeção como $P(s, \theta)$, tem-se para a projeção $P_{1,1}(1,0)$ a contribuição dos pixels f_1 e f_3 ; para a projeção $P_{1,2}(2,0)$ colaboram f_2 e f_4 ; para a projeção $P_{1,3}(1,90)$, os pixels f_1 e f_2 ; e finalmente para a projeção $P_{1,4}(2,90)$, colaboram os pixels f_3 e f_4 para a imagem 2x2. Fazendo o mesmo raciocínio para a imagem 3x2, têm-se os pixels f_1, f_3 e f_5 contribuindo para a projeção $P_{2,1}(1,0)$; os pixels f_2, f_4 e f_6 colaborando para a projeção $P_{2,2}(2,0)$; os pixels f_1 e f_2 colaboram para a projeção $P_{2,3}(1,90)$; para a projeção $P_{2,4}(2,90)$ têm-se os pixels f_3 e f_4 ; e finalmente para a projeção $P_{2,5}(3,90)$ têm-se os pixels f_5 e f_6 . As eq.(6.12a-b) representam a matriz **A** das imagens 2x2 e 3x2, respectivamente.

$$A_1 = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 & f_4 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} P(1,0) \\ P(2,0) \\ P(1,90) \\ P(2,90) \end{matrix} \quad \text{Eq.6.12a}$$

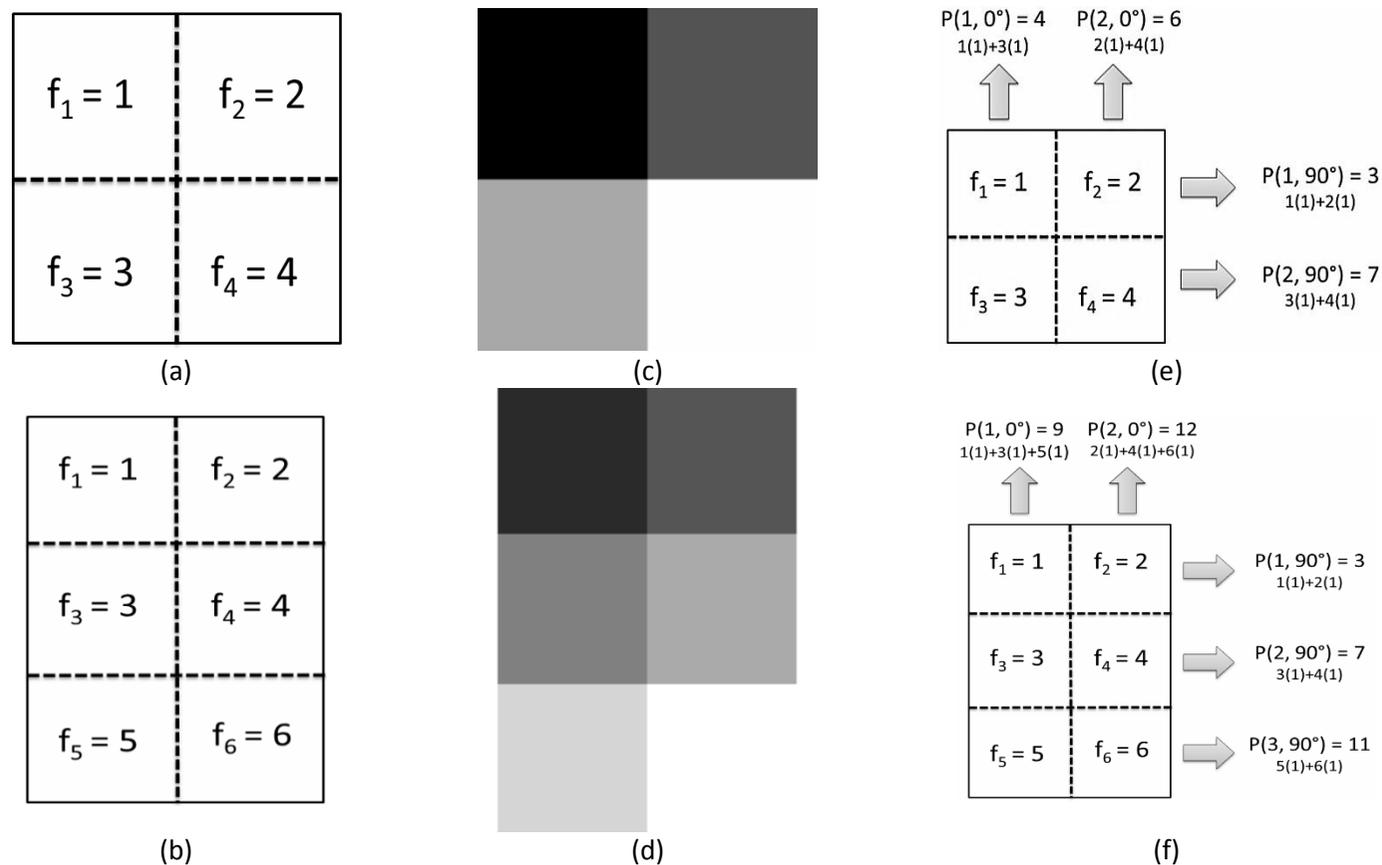
$$A_2 = \begin{pmatrix} f_1 & f_2 & f_3 & f_4 & f_5 & f_6 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{matrix} p(1,0) \\ p(2,0) \\ p(1,90) \\ p(2,90) \\ p(3,90) \end{matrix} \quad \text{Eq.6.12b}$$

Conseqüentemente o problema $\mathbf{P} = \mathbf{A}\mathbf{F}$ para cada imagem de TC com coeficientes simulados de absorção de tecido é representado pelas eq.(6.13a-b).

$$\begin{pmatrix} 4 \\ 6 \\ 3 \\ 7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 7 \end{pmatrix} \quad \text{Eq.6.13a}$$

$$\begin{pmatrix} 9 \\ 12 \\ 3 \\ 7 \\ 11 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \end{pmatrix} \quad \text{Eq.6.13b}$$

Figura 6.02 – Imagens de TC com coeficientes de absorção de tecido simulados: a,b) disposição e os valores dos pixels; c,d) escala de cinza de intensidades de pixels; e,f) cálculo das projeções da imagens 2x2 e 3x2 respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Após a determinação das projeções e da matriz \mathbf{A} de cada imagem de TC estabeleceu-se o problema direto, $\mathbf{P} = \mathbf{A}\mathbf{F}$, em que foi possível a verificação do formalismo matricial. A representação da eq.(6.08) pode ser utilizada também para quantificar o mal condicionamento do problema inverso, uma vez que a matriz \mathbf{A} possui $\text{cond}(\mathbf{A}) = 2,4576 \times 10^{16}$, e seus valores singulares decrescem rapidamente para valores muito pequenos. Uma característica importante de matrizes mal condicionadas é que os valores da matriz inversa são muito maiores que os valores da matriz original. Desta forma a solução $\mathbf{F} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{P}$ geralmente não representa uma solução adequada, pois os erros experimentais, inerentes ao vetor \mathbf{P} , são magnificados. Também, deve-se lembrar que na maioria dos problemas, o número de pontos utilizados na discretização difere do número de pontos experimentais, o que impede esta simples inversão.

Outra característica do problema é relacionada à existência do espaço nulo e conseqüentemente várias soluções serão possíveis para o problema. Uma vez que a matriz \mathbf{A} é deficiente de posto, qualquer função do tipo $\mathbf{F} + \mathbf{f}$ será possível, desde que $\mathbf{A}\mathbf{f} = 0$. A descontinuidade dos dados experimentais em relação à solução contínua e também a característica de múltiplas soluções são requisitos suficientes para classificar o problema inverso como mal colocado.

O objetivo então é recuperar a imagem \mathbf{F} utilizando as projeções \mathbf{P} e o kernel \mathbf{A} através de uma técnica de reconstrução. Diversos algoritmos estão disponíveis, sendo a maioria baseado na técnica de retroprojeção, que utiliza a matriz adjunta do kernel na projeção, $\mathbf{F} = \mathbf{A}^T\mathbf{P}$. Nesta etapa do trabalho, a recuperação das imagens representadas na fig.(6.02) foram realizadas pelos algoritmos retroprojeção sem filtro (BP), retroprojeção com filtro (BFP), SVD e Rede Neural de Hopfield para fins de comparação entre os algoritmos.

A metodologia de retroprojeção sem filtro (BP), teve como resultado os vetores $\mathbf{F}_{1BP} = [7,000 \ 9,000 \ 11,00 \ 13,00]^T$ e $\mathbf{F}_{2BP} = [12,00 \ 15,00 \ 16,00 \ 19,00 \ 20,00 \ 23,00]^T$ com erro residual de 15,17 e 34,61 em relação aos vetores $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2$ originais. Esses vetores não representam as imagens simuladas, e sim somatórios das projeções ao longo das posições. Assim, pode-se dizer que os vetores \mathbf{F}_{1BP} e \mathbf{F}_{2BP} recuperados são versões deslocadas das respectivas imagens $\mathbf{F}_1, \mathbf{F}_2$ originais. Este elevado erro matemático ocorre devido ao alto condicionamento da matriz \mathbf{A} . Erros de 5% e 10% foram adicionados nas projeções das imagens de TC com o intuito de simular o erro de detecção do aparelho de tomografia e os vetores resultantes $\mathbf{F}_{1BP05} = [7,221 \ 8,871 \ 11,17 \ 12,83]^T$,

$\mathbf{F}_{1BP10} = [7,287 \ 9,288 \ 10,639 \ 12,64]^T$, $\mathbf{F}_{2BP05} = [12,32 \ 14,97 \ 16,49 \ 19,14 \ 20,75 \ 23,40]^T$ e $\mathbf{F}_{2BP10} = [12,37 \ 14,17 \ 17,04 \ 18,83 \ 21,35 \ 23,14]^T$ apresentam comportamento similar aos vetores recuperados \mathbf{F}_{1BP} e \mathbf{F}_{2BP} , nessa ordem, como mostra as tab.(6.01-6.02).

Tabela 6.01 – Valores da norma do resíduo e norma da solução obtidas na reconstrução da imagem de TC 2x2 por *Backprojection* sem e com adição de filtro Ram-Lak, SVD e Rede Neural de Hopfield.

Erros na Projeção		0%	5%	10%
Backprojection sem filtro (BP)	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{BP} - \mathbf{P}\ $	15,17	15,18	15,20
	$\ \mathbf{F}_{BP}\ $	10,36	10,47	10,49
Backprojection com filtro Ram-Lak (BFP)	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{BFP} - \mathbf{P}\ $	5,437	5,438	5,440
	$\ \mathbf{F}_{BFP}\ $	0,01532	0,01456	0,01379
SVD	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{SDV} - \mathbf{P}\ $	4,865(-15)	0,001753	0,6639
	$\ \mathbf{F}_{SVD}\ $	5,477	5,450	5,351
Rede Neural de Hopfield	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{RNH} - \mathbf{P}\ $	0,000	4,052(-06)	0,4407
	$\ \mathbf{F}_{RNH}\ $	2,256(-06)	2,596(-05)	2,731(-04)

*Números em parênteses são em potência de 10.

Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 6.02 – Valores da norma do resíduo e norma da solução obtidas na reconstrução da imagem de TC 3x2 por *Backprojection* sem e com adição de filtro Ram-Lak, SVD e Rede Neural de Hopfield.

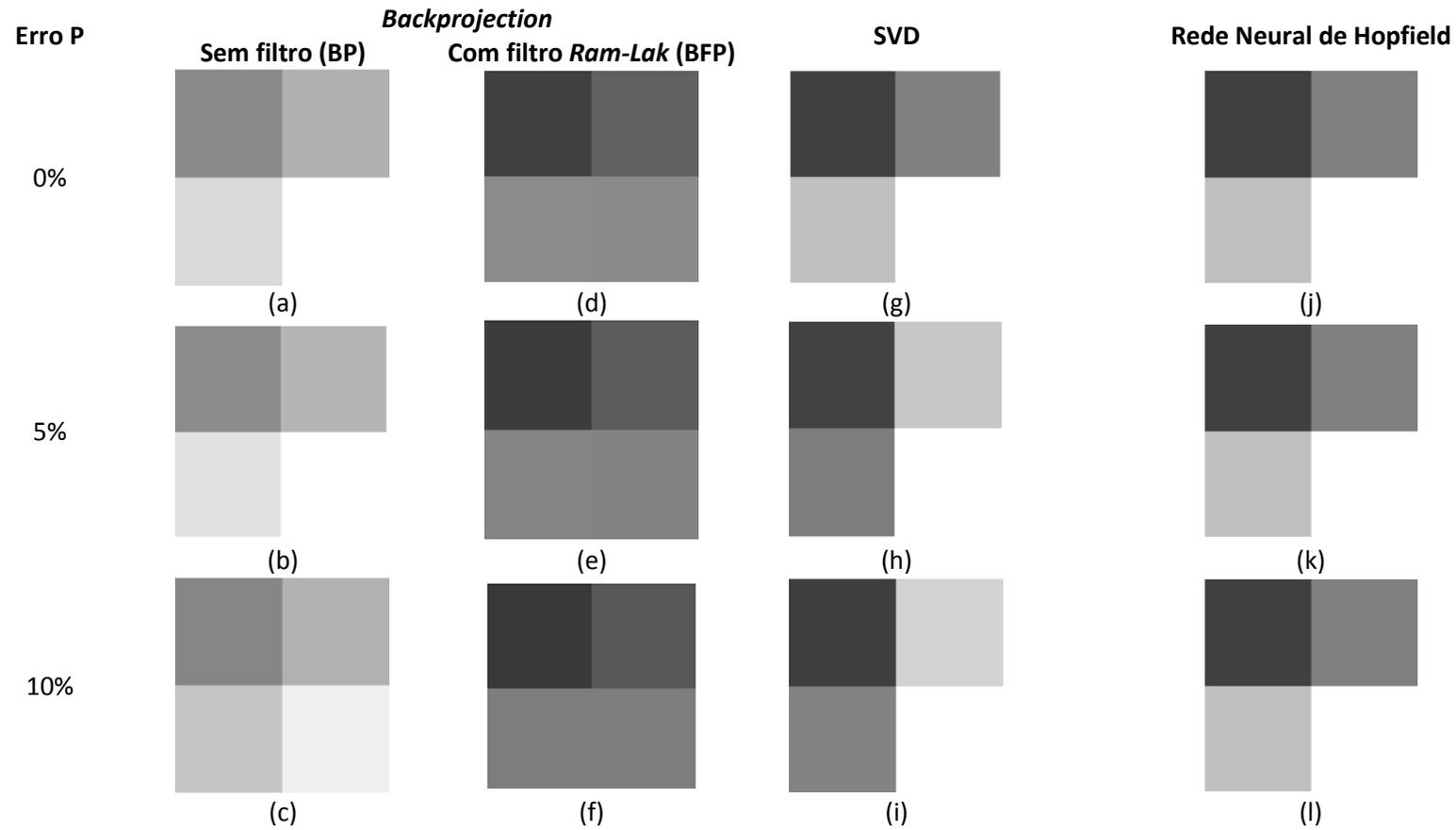
Erros na Projeção		0%	5%	10%
Backprojection sem filtro (BP)	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{BP} - \mathbf{P}\ $	35,43	35,48	34,61
	$\ \mathbf{F}_{BP}\ $	20,10	20,52	20,58
Backprojection com filtro Ram-Lak (BFP)	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{BFP} - \mathbf{P}\ $	7,555	7,650	7,745
	$\ \mathbf{F}_{BFP}\ $	0,9183	0,8724	0,8264
SVD	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{SDV} - \mathbf{P}\ $	1,006(-14)	0,2147	0,8132
	$\ \mathbf{F}_{SVD}\ $	9,539	9,765	9,842
Rede Neural de Hopfield	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{RNH} - \mathbf{P}\ $	0,000	0,04609	0,6614
	$\ \mathbf{F}_{RNH}\ $	3,720(-06)	3,197(-04)	4,575(-03)

*Números em parênteses são em potência de 10.

Fonte: Ferreira, 2016.

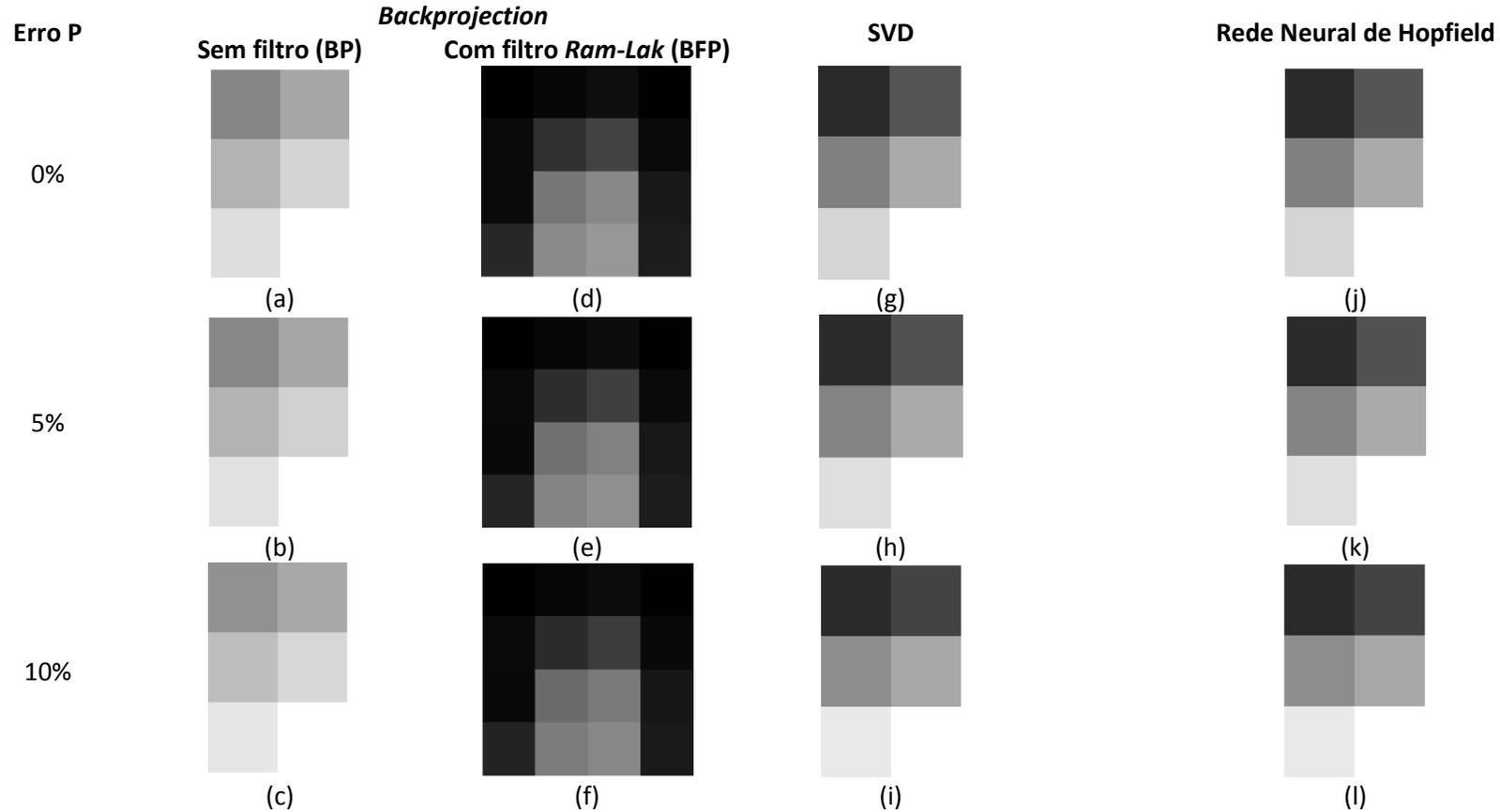
Os vetores \mathbf{F}_{1BP} , \mathbf{F}_{1BP05} , \mathbf{F}_{1BP10} , \mathbf{F}_{2BP} , \mathbf{F}_{2BP05} e \mathbf{F}_{2BP10} recuperados pela metodologia BP estão representados em escala de cinza de intensidades de pixels nas fig.(6.03a-c e 6.04a-c).

Figura 6.03 – Imagens de TC 2x2 reconstruídas por a-c) Backprojection sem e d-f) com adição de filtro Ram-Lak, g-i) SVD e j-l) Rede Neural de Hopfield sem e com adição de 5% e 10% de erro, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 6.04 – Imagens de TC 3x2 reconstruídas por a-c) Backprojection sem e d-f) com adição de filtro Ram-Lak, g-i) SVD e j-l) Rede Neural de Hopfield sem e com adição de 5% e 10% de erro, respectivamente.



Fonte: Fonte: Ferreira, 2016.

Uma alternativa para minimizar esses erros é o uso de filtros, operações matemáticas que melhoram a resolução e o contraste das imagens geradas. Nos programas comerciais de imagens os filtros de Ram-Lak e Shepp-Logan são os mais utilizados.^[116,117] O algoritmo BFP pode ser utilizado considerando-se o vetor de projeções com quantos ângulos forem necessários, eq.(6.08). As imagens simuladas foram reconstruídas pelo algoritmo de retroprojeção com a adição do filtro Ram-Lak considerando-se que o vetor de projeções consiste no cálculo da equação integral, eq.(6.08), com uma varredura de 180° (181 ângulos).

Como resultado, verifica-se que tanto a norma da solução quanto a norma do resíduo diminuíram em comparação à reconstrução das imagens sem a adição do filtro. Esses resultados são apresentados na tab.(6.01-6.02). O vetor $\mathbf{F}_{1\text{BFP}} = [1,000 \ 1,529 \ 2,181 \ 2,170]^T$ recuperado pelo algoritmo retroprojeção com a adição do filtro Ram-Lak é mais próximo do vetor \mathbf{F}_1 , que define a imagem simulada, do que o vetor $\mathbf{F}_{1\text{BP}}$ recuperado sem filtro. Já o vetor recuperado $\mathbf{F}_{2\text{BFP}}$ é de tamanho 4x4 o que não corresponde a imagem simulada 3x2. Dessa forma é possível dizer que a metodologia BFP recupera imagens quadradas. Erros de 5% e 10% também foram adicionados na projeção da imagem para simular a incerteza da detecção do aparelho de TC e os resultados foram semelhantes, conforme mostra a tab.(6.01-6.02). As imagens recuperadas por retroprojeção com adição de filtro Ram-Lak, fig.(6.03d-f e 6.04d-f), diferem substancialmente da imagem original, representada na fig.(6.02c-d).

Porém a adição de filtros na maioria das vezes, como mostrado na reconstruções das imagens de TC utilizando o método matemático BFP, não trata diretamente o alto condicionamento da matriz \mathbf{A} o que pode proporcionar mais borrões na imagem. Para reduzir essas deformações são necessárias operações matemáticas robustas como as utilizadas nos problemas inversos mal condicionados, que contornam as perturbações associadas à matriz \mathbf{A} . A decomposição de valores singulares, SVD, e a rede neural de Hopfield são exemplos de algoritmos robustos usados em problemas inversos de diferentes áreas com essa finalidade e foram utilizados nesse estudo de imagens de TC.

Na recuperação da imagem de TC, com dados simulados dos coeficientes de absorção do tecido, o algoritmo SVD foi superior à retroprojeção mesmo adicionando 10% de erro na projeção da imagem, como mostra as tab.(6.01-6.02). É interessante ressaltar que os vetores $\mathbf{F}_{1\text{SVD}}$ e $\mathbf{F}_{2\text{SVD}}$ recuperados por SVD possuem a mesma resolução espacial que as imagens originais. A superioridade do SVD é explicada pela decomposição da matriz \mathbf{A} em três outras matrizes: \mathbf{U} , \mathbf{V} e $\mathbf{\Sigma}$, sendo \mathbf{U} , \mathbf{V} ortogonais e não singulares e $\mathbf{\Sigma}$ diagonal com elementos

positivos e ordenados de forma decrescente. Essa decomposição da matriz **A** eliminou as sobreposições dos valores de pixels presentes nas projeções **P** da imagem teórica revelando informações escondidas que contribuíram para a determinação dos coeficientes de absorção de tecidos mais relevantes na recuperação da imagem de TC teórica. As imagens recuperadas pelo algoritmo SVD são soluções do sistema linear produzido pela decomposição da matriz **A**, porém não recuperam a imagem teórica de TC corretamente, fig.(6.03g-i e 6.04g-i), visto que as normas das soluções são altas em contrapartida do baixo valor da norma do resíduo.

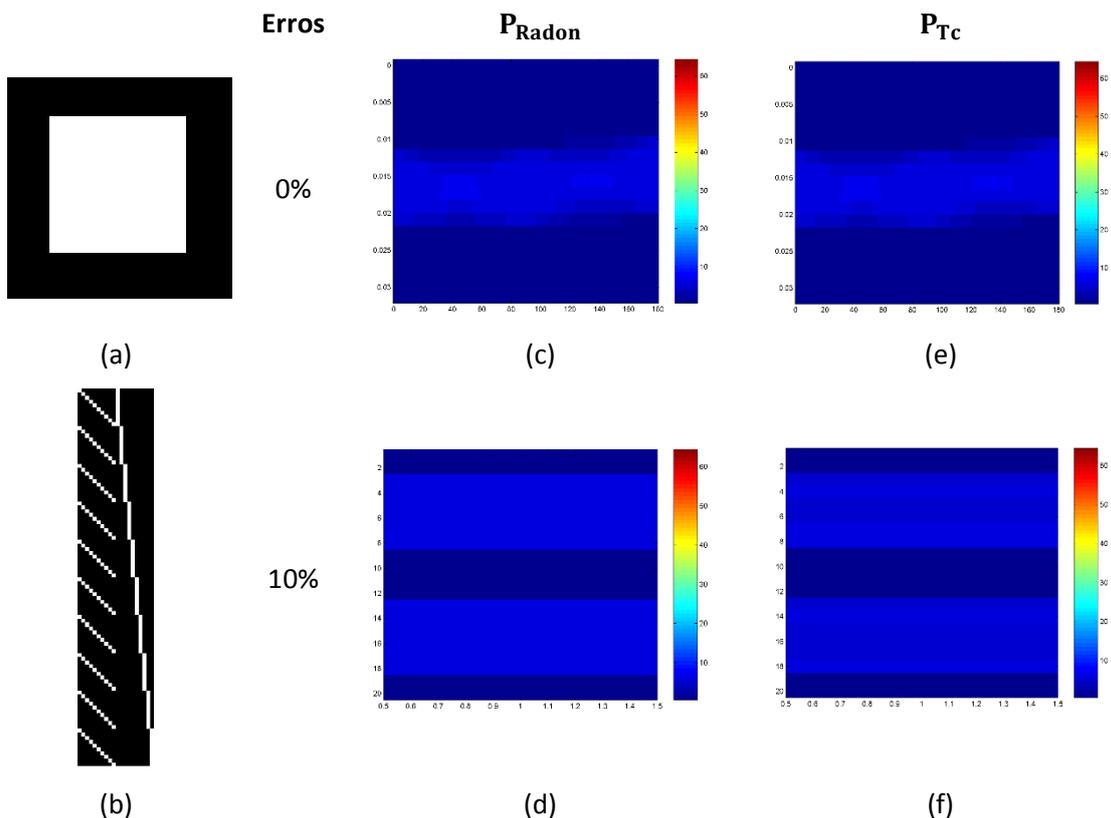
Os resultados obtidos pela rede neural de Hopfield são também apresentados nas tab.(6.01-6.02) e fig.(6.03j-l e 6.04j-l). Como pode ser observado, a imagem foi corretamente recuperada mesmo com 10% de erro adicionado ao vetor de projeções. Isto ocorre devido ao algoritmo da rede não envolver inversão do kernel, além de obedecer a um critério de convergência no qual a evolução temporal dos estados dos neurônios, $\frac{du_i}{dt}$, é igual ao decréscimo temporal da função energia total, $-\frac{dE}{dt}$. O sistema de equações diferenciais da evolução dos estados dos neurônios necessita de uma condição inicial para sua propagação. Neste caso, a condição inicial fornecida para a rede foram valores aleatórios e nulos para os neurônios. Em todos os cálculos, a rede convergiu para os valores exatos das imagens **F₁**, **F₂**. Esses resultados mostram a robustez da rede neural de Hopfield frente aos algoritmos de retroprojeção sem filtro (BP), com filtro(BFP) e SVD por remover a singularidade dos dados de projeção. Sendo assim, o algoritmo se mostra bastante promissor na reconstrução de imagens reais, sem apresentar distorções.

6.3.2 – Projeção, Kernel e Imagem Reconstruída a partir de uma região de uma Imagem Real de TC

A segunda etapa desse estudo consiste na reconstrução de uma região de imagem de TC de 10×10 pixels utilizando os algoritmos testados na seção anterior. A imagem escolhida é apresentada na fig.(6.05). Dois vetores de projeção foram utilizados **P_{Radon}** e **P_{TC}** sendo o primeiro determinado pela transformada de Radon, eq.(6.08), e o segundo pela representação matricial desta equação, **P_{TC} = AF**. Erros de 10% nos valores da projeção foram adicionados para simular o erro experimental e testar a confiabilidade dos métodos e esses são mostrados

na fig.(6.05). O vetor $\mathbf{P}_{\text{Radon}}$ foi determinado como na metodologia usual, ou seja, utilizou-se a transformada de Radon com 181 ângulos, $\theta = 0$ a 180° , e $s = 145$ pixels em cada ângulo.

Figura 6.05 – a) Imagem de TC 10x10, b) kernel e as projeções calculadas utilizando c,d) a transformada de Radon e e,f) segundo a representação matricial sem e com adição de 10% de erro, respectivamente.



Fonte: Ferreira, 2016.

Já o vetor \mathbf{P}_{Tc} foi determinado com apenas dois ângulos, $\theta = 0^\circ$ e 90° , e dez posições de pixels, $s = 10$, resultando em um vetor de projeção com 20 posições. Para o seu cálculo, primeiramente determina-se o kernel \mathbf{A} conforme explicado na imagem simulada de TC, assim a fig.(6.05b) mostra o kernel construído no qual os valores um ou zero aos pixels que contribuem ou não para a formação da projeção são representados pelas cores branca e preta, respectivamente. Na representação matricial tem-se $\mathbf{A} \in \mathbb{R}^{m \times n}$, $\mathbf{P} \in \mathbb{R}^m$ e $\mathbf{F} \in \mathbb{R}^n$. No caso geral, o dimensionamento das matrizes é estabelecido a partir da escolha da quantidade de pixels, n , para a representação da imagem e a quantidade de ângulos nos quais serão obtidos os dados de projeção, $n\theta$, pois $m = n\theta \times \sqrt{n}$. Assim, para a imagem de TC 10×10 e com dois ângulos de medidas das projeções (0 e 90°), tem-se $m = 20$ e $n = 100$. Esta

representação também define os subespaços envolvidos no problema para o tratamento por SVD. O posto da matriz \mathbf{A} é 19 e o comportamento dos valores singulares leva à existência do espaço nulo.

A representação da eq.(6.08) pode ser utilizada também para quantificar o mal condicionamento do problema inverso, uma vez que a matriz \mathbf{A} desta imagem possui $\text{cond}(\mathbf{A}) = 2,4576 \times 10^{16}$ e posto igual a 19. Características das matrizes mal condicionadas e metodologia para solucionar esse problema já foram comentadas nos cálculos das imagem simulada de TC 2x2 e 3x2. Assim, nessa etapa o objetivo foi reconstruir a imagem de TC 10x10 a partir dos algoritmos de retroprojeção com filtro (BFP), Decomposição em Valores Singulares (SVD) e Rede Neural de Hopfield (HNN).

A fig.(6.06a) apresenta a imagem reconstruída usando-se a transformada inversa de Radon com filtro Ram-Lak com os dados de projeção $\mathbf{P}_{\text{Radon}}$. A norma da diferença entre a essa imagem recuperada e a imagem original, $\|\mathbf{F}_{\text{Radon}} - \mathbf{F}\|$, foi de 36,75. Esse resultado pode ser constatado na imagem pelo aparecimento de borrões nas bordas da parte clara da imagem, uma diminuição no contraste além de um desfoque na imagem. Erros de 10% foram adicionados nas projeções a fim de caracterizar erro de medida e os resultados estão apresentados na tab.(6.03) e nas fig.(6.06a-b).

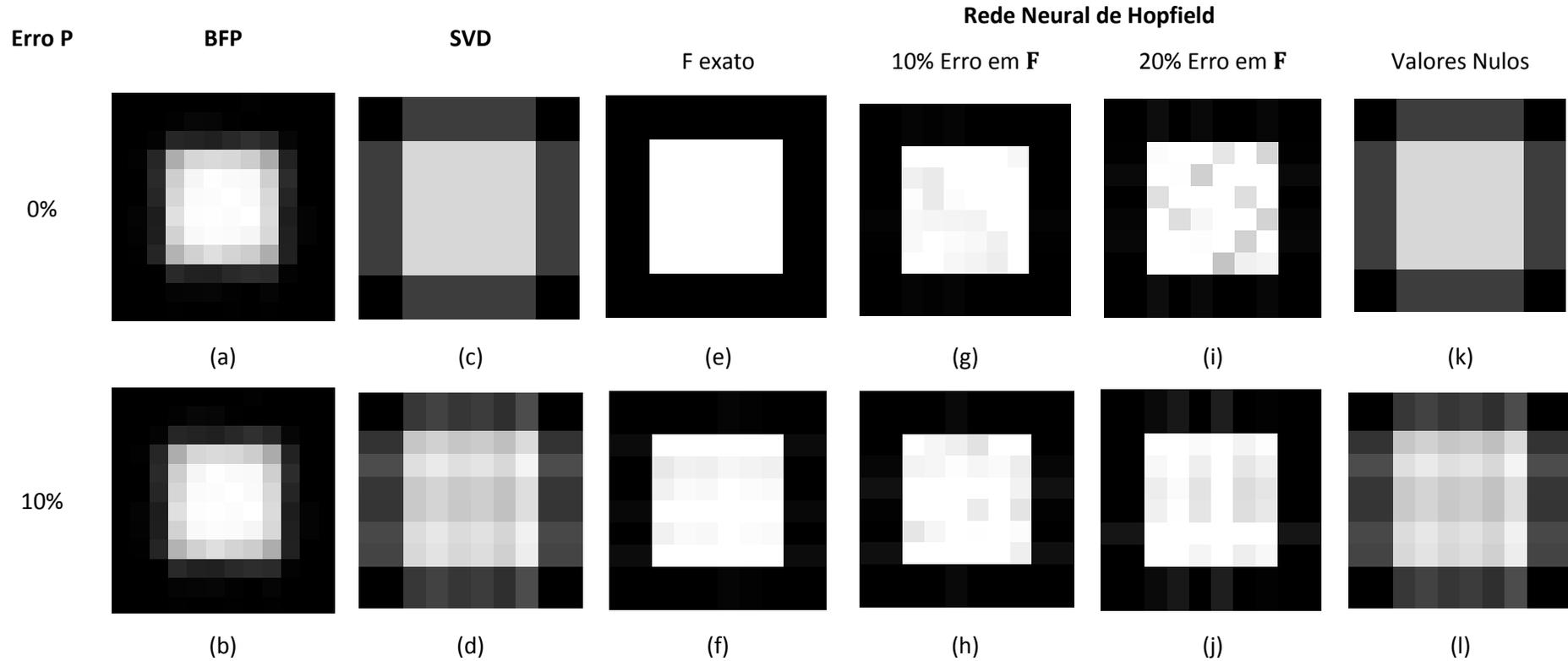
Tabela 6.03 – Valores da norma do resíduo, da solução e da diferença entre a imagem reconstruída e original obtidos por BFP e SVD.

Erros na Projeção		0%	10%
Backprojection com filtro Ram-Lak (BFP)	$\ \mathbf{F}_{\text{BFP}} - \mathbf{F}\ $	36,75	36,75
	$\ \mathbf{F}_{\text{BFP}}\ $	5,386	5,386
SVD	$\ \mathbf{A}\mathbf{F}_{\text{SDV}} - \mathbf{P}\ $	2,220(-28)	1,205
	$\ \mathbf{F}_{\text{SDV}} - \mathbf{F}\ $	5,760	5,929
	$\ \mathbf{F}_{\text{SVD}}\ $	5,499	5,520

*Números em parênteses são em potência de 10.

Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 6.06 – Imagens de TC 10x10 reconstruídas por: a,b) *Backprojection* com adição de filtro Ram-Lak, c,d) SVD e e-l) Rede Neural de Hopfield com adição de 0% e 10% de erro na projeção.



Fonte: Ferreira, 2016.

Apesar de proporcionar uma sutil melhora nas imagens reconstruídas, a adição de filtros, na maioria das vezes, não trata diretamente o alto condicionamento da matriz \mathbf{A} , o que limita esta técnica de reconstrução. Para reduzir as deformações na imagem são necessárias técnicas matemáticas mais robustas, como por exemplo as utilizadas na resolução de problemas inversos mal condicionados. A decomposição em valores singulares, SVD, e a rede neural de Hopfield são algoritmos adequados, usados em problemas inversos em diferentes áreas da ciência.

As fig.(6.06c,d) apresentam as imagens reconstruídas usando-se o algoritmo SVD com truncamento no posto da matriz \mathbf{A} e com os dados de projeção \mathbf{P}_{TC} com 10% e sem adição de erro. O erro residual $\|\mathbf{A}\mathbf{F}_{SVD} - \mathbf{P}_{TC}\| = 2,220 \times 10^{-28}$ indica que a solução encontrada representa uma excelente solução numérica do problema. Entretanto, o resultado para a norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original, $\|\mathbf{F}_{SVD} - \mathbf{F}\| = 5,760$, indica que a solução encontrada pode ser considerada apenas como uma solução de mínimo local, fato também observado ao adicionar erros de 10% nos valores das projeções como mostra a tab.(6.03). Como pode ser observado na fig.(6.05c,d), a imagem reconstruída apresenta disformidades em relação à imagem original, fato esse representado pela diminuição do contraste da imagem.

Uma alternativa para minimizar as disformidades apresentadas pelas imagens recuperadas usando o algoritmo SVD é a adição de filtros, mas, conforme já discutido, essa técnica não trata o problema do alto condicionamento da matriz \mathbf{A} e não elimina a sobreposição dos dados de projeção. Esta condição de mal condicionamento do problema não é uma dificuldade para a rede neural de Hopfield. Para testar o programa computacional da rede neural de Hopfield elaborado para lidar com este problema, primeiramente foram fornecidos os dados de projeção \mathbf{P}_{TC} e o valor inicial para os neurônios como a imagem original. No algoritmo da rede, os estados dos neurônios são atualizados de acordo com a função erro e neste caso, como o erro é nulo, o estado dos neurônios não é alterado, indicando sua confiabilidade numérica.

Para avaliar o desempenho da rede neural foram fornecidos os dados de projeção \mathbf{P}_{TC} e o valor inicial dos estados dos neurônios foi determinado como um valor aleatório até 10% diferente da imagem original. Neste caso, recupera-se a imagem de TC apresentada na fig.(6.05), e os resultados de norma do resíduo $\|\mathbf{A}\mathbf{F}_{HNN} - \mathbf{P}_{TC}\|$ e da norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original $\|\mathbf{F}_{HNN} - \mathbf{F}\|$ são apresentados na tab.(6.04).

O erro residual da ordem de 10^{-10} indica que a imagem recuperada é uma das múltiplas soluções do problema e a diferença com a imagem original sinaliza uma boa concordância entre as imagens, o que faz deste o melhor resultado de reconstrução obtido entre os métodos propostos. Valores iniciais aleatórios de até 20% diferentes da imagem original também foram fornecidos para a rede e os resultados são apresentados na tab.(6.04). A fig.(6.05e-l) apresenta a imagem recuperada e como pode ser observado, ainda nestas condições o resultado da rede é superior ao resultado dos outros métodos. Também foi utilizado o valor nulo para o estado inicial dos neurônios: nesta situação assume-se que nenhuma informação *a priori* é fornecida para a rede e a imagem reconstruída é apresentada na fig.(6.05e-l). A imagem recuperada assemelha-se ao resultado obtido pelo método SVD. Os valores de erro residual são mostrados na tab.(6.04).

Tabela 6.04 – Valores da norma do resíduo e Norma da diferença entre a imagem reconstruída e original obtidos pela Rede Neural de Hopfield.

Erros na Projeção	Valor inicial dos neurônios	$\ F_{HNN} - F\ $	$\ AF_{HNN} - P_{Tc}\ $
	F exato	0	0
0%	Erro de 10% em F	0,0483	1,2665(-10)
	Erro de 20% em F	0,0831	3,9598(-12)
	Valores Nulos	6,3091	4,6196(-07)
	F	0,1057	1,0471
10%	Erro de 10% em F	0,2034	0,9580
	Erro de 20% em F	0,5068	1,2568
	Valores Nulos	6,5149	1,6575

*Números em parênteses são em potência de 10.

Fonte: Ferreira, 2016.

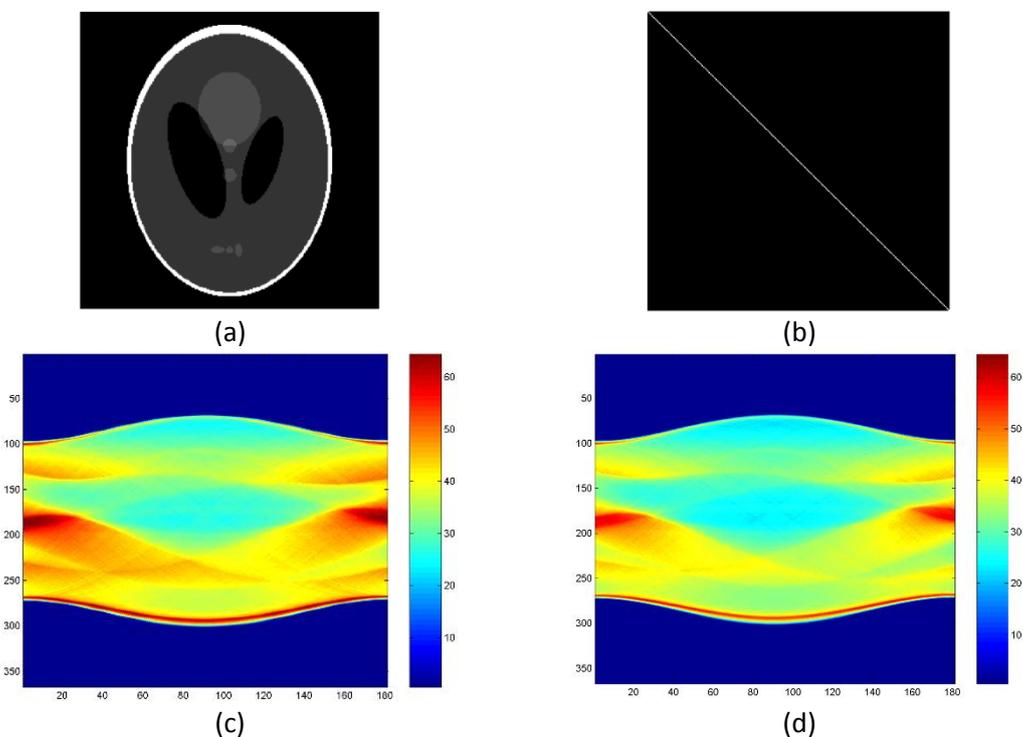
Outros testes também foram realizados considerando erros aleatórios adicionados aos dados de projeção. Tais testes pretendem simular condições experimentais, que foram mimetizadas por erros aleatórios de até 10% adicionados ao vetor P_{Tc} . Os resultados obtidos de erro residual e norma da diferença entre as imagens são apresentadas na tab.(6.04) e na fig.(6.06e-l), considerando as mesmas condições iniciais para os estados dos neurônios. Como pode ser observado, ainda sob estas condições os resultados da rede são bastante

promissores, podendo ainda ser melhorados caso esse resultado seja fornecido como valor inicial para os neurônios em um novo cálculo.

6.3.3 – Projeção, Kernel e Imagem Reconstruída a partir de uma Imagem de TC

Ainda no intuito de testar a metodologia apresentada nesse trabalho, foi realizada a reconstrução de uma imagem de tamanho usual em tomografia. Para tal, um *phantom* para tumores cerebrais com resolução espacial de 256x256 foi utilizado, como mostra a fig.(6.07a).^[118] O *phantom* é um padrão que utiliza um arranjo espacial de *voxel* (definição voxel) com o intuito de representar a composição, dimensão, localização e orientação do objeto de interesse.^[112,113] Como nas imagens anteriores, o vetor de projeção \mathbf{P}_{ph_Radon} com 367 posições em seu vetor e 181 ângulos de medidas experimentais foi determinado a partir da transformada de Radon representada na eq.(6.07).

Figura 6.07 – a) Imagem de Phantom com resolução espacial 256x256, b) kernel e as projeções c,d) \mathbf{P}_{ph_Radon} sem e com adição de 10% de erro.



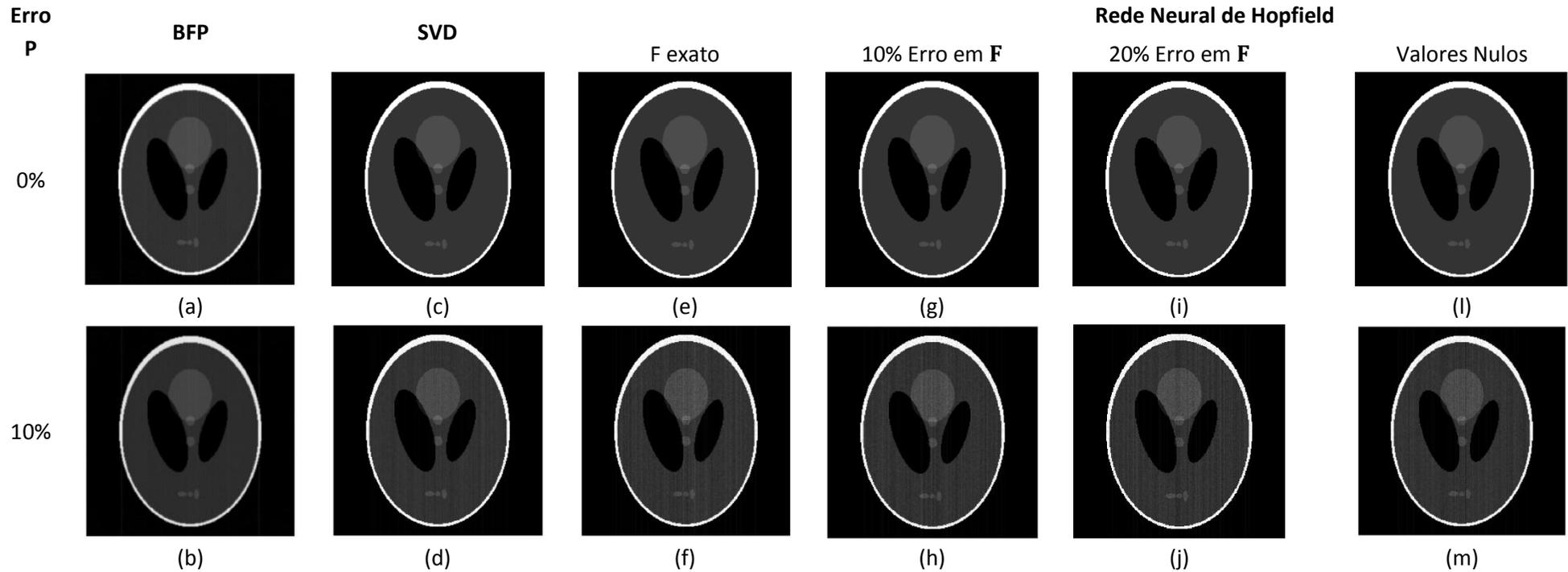
Fonte: Ferreira, 2016.

Já o vetor de projeção \mathbf{P}_{ph_Tc} foi determinado a partir de dois ângulos de medidas experimentais para cada coluna na imagem. Assim obtiveram-se 256 vetores de projeção de tamanho 256×1 , ou seja, em cada vetor de projeção há 256 valores de posições do detector. Essa formulação segue a representação matricial $\mathbf{P}_{ph_Tc} = \mathbf{A}\mathbf{F}$. Erros de 10% nos valores da projeção foram adicionados para simular o erro experimental e testar a confiabilidade dos métodos e esses resultados são mostrados na fig.(6.08).

O kernel da imagem de *phantom*, ou matriz \mathbf{A} , também foi determinado, o que resultou em uma matriz 257×256 com $\text{cond}(\mathbf{A}) = 3,012 \times 10^{16}$ e posto 132, o que a caracteriza como uma matriz mal condicionada. As características dessas matrizes já foram explicadas nesse trabalho, mas vale ressaltar que ao inverter esse tipo de matriz, seus valores são amplificados com relação à matriz original e como consequência a solução para o problema $\mathbf{F} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{P}$ frequentemente não representa uma solução adequada. Para resolver esse problema e recuperar a imagem de TC, metodologias robustas são necessárias. Dessa forma, o *phantom* com resolução espacial 256×256 foi reconstruído pelos algoritmos de Decomposição em Valores Singulares e Rede Neural de Hopfield e comparado com a metodologia usual baseada na técnica de retroprojeção, que utiliza a matriz adjunta do kernel na projeção, $\mathbf{F} = \mathbf{A}^T\mathbf{P}$, a retroprojeção.

A fig.(6.08a) apresenta a imagem de *phantom* com resolução espacial 256×256 reconstruído usando a transformada inversa de Radon com filtro Ram-Lak nos dados de \mathbf{P}_{Radon} com norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original de $\|\mathbf{F}_{Radon} - \mathbf{F}\| = 8,914$. Essa diferença pode ser observada nos borrões nas bordas da parte clara da imagem e contraste bem diminuído na imagem reconstruída. Erros de 10% foram adicionados no vetor \mathbf{P}_{ph_Radon} e resultados semelhantes foram encontrados como mostra a fig.(6.08b), com $\|\mathbf{F}_{Radon} - \mathbf{F}\| = 25,53$. Conforme mencionado anteriormente, a adição de filtros é muito comum em programas comerciais com o objetivo de minimizar as disformidades apresentadas pelas fig.(6.08a,-b). Porém, essas técnicas são limitadas por não tratar diretamente o alto condicionamento da matriz \mathbf{A} . Assim, algoritmos como o SVD e a rede neural de Hopfield tornam-se alternativas adequadas.

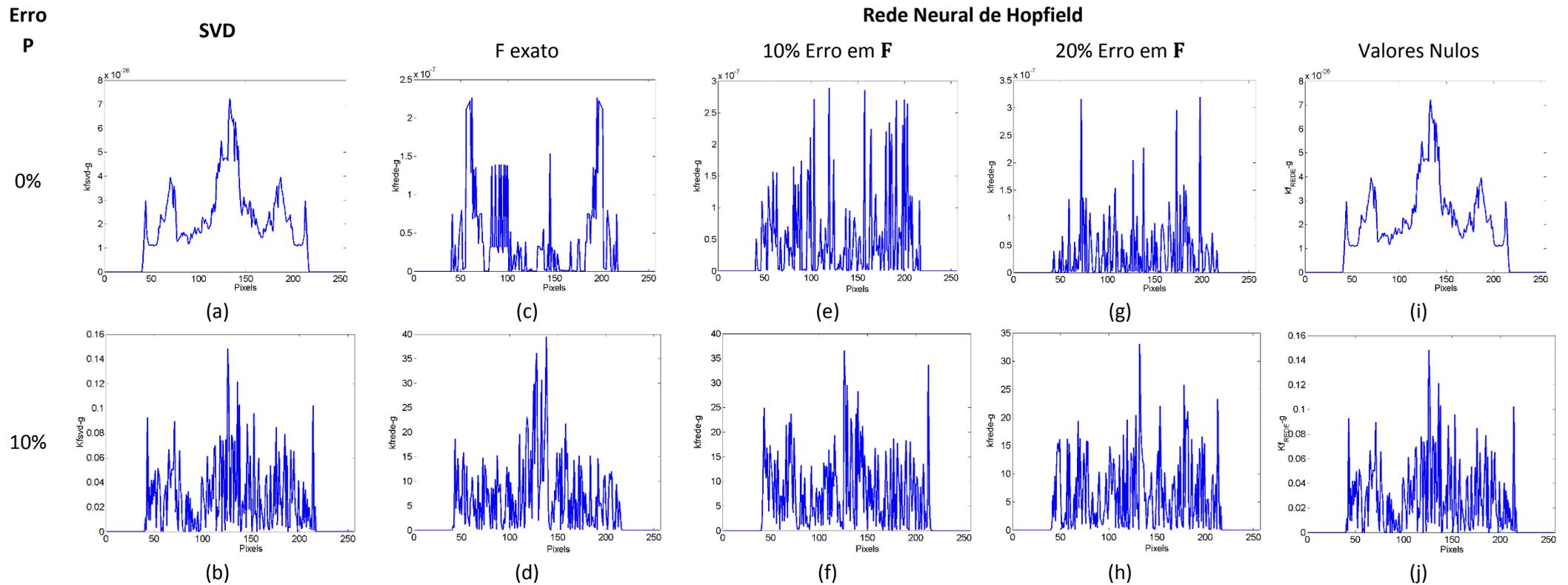
Figura 6.08 – Imagens de *phantom* com resolução espacial 256x256 reconstruída por a,b) retroprojeção com adição de filtro Ram-Lak, c,d) SVD e e-m) rede neural de Hopfield com adição de 0% e 10% de erro na projeção.



Fonte: Ferreira, 2016.

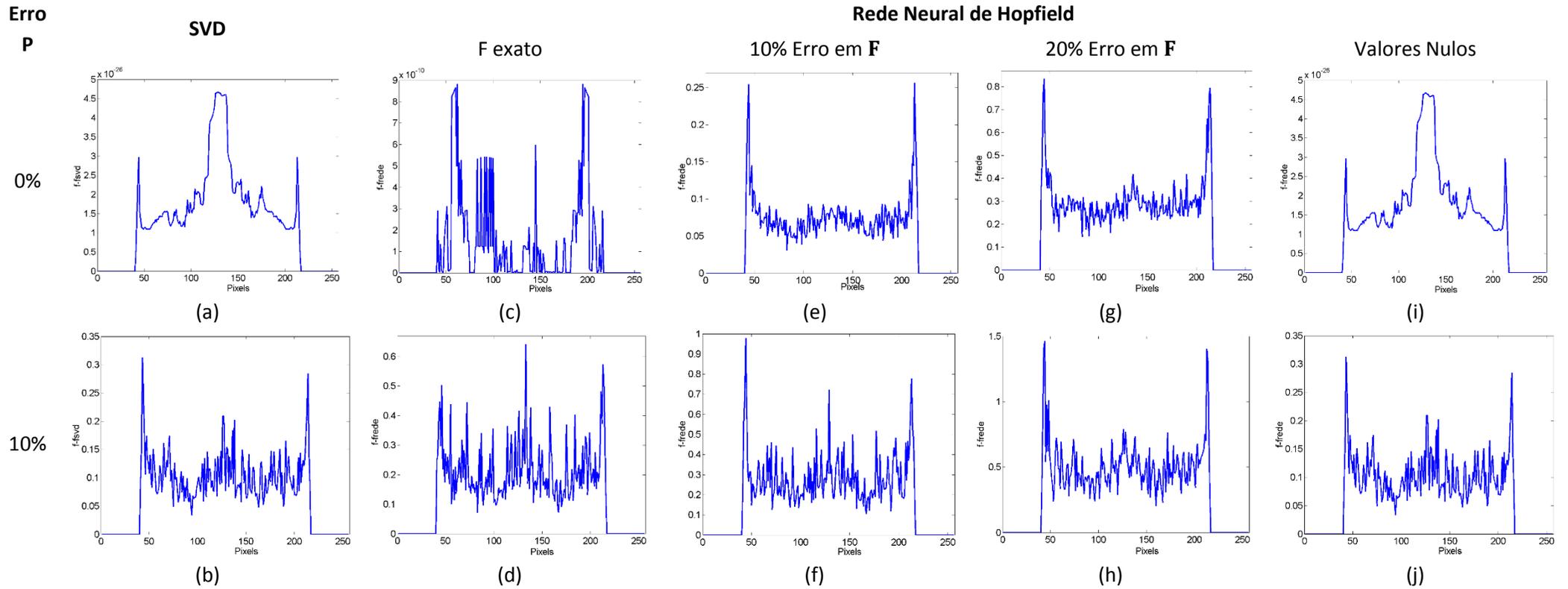
As fig.(6.08c,d) apresentam imagens de phantom com resolução espacial 256x256 reconstruídas usando o algoritmo SVD com truncamento no posto da matriz \mathbf{A} e com os dados de projeção \mathbf{P}_{ph_Tc} . Os erros residuais são mostrados na fig.(6.09a) em função da coluna reconstruída, indicando que a solução encontrada representa uma excelente solução numérica do problema. Já o resultado para a norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original em função da coluna da imagem de phantom 256x256 encontra-se na fig.(6.10a), que informa que a solução encontrada pode ser considerada apenas como uma solução de mínimo local. Como pode ser observado na fig.(6.08c), a imagem reconstruída apresenta-se desfocada em relação à imagem original, fato esse representado pela diminuição do contraste da imagem. A norma da solução também é apresentada na fig.(6.11a). Erros aleatórios de 10% foram adicionados e os resultados foram similares conforme mostra as fig.(6.09b-6.11b).

Figura 6.09 – Valores de erro residual $\|AF - P\|$ em função da coluna reconstruída da imagem de phantom com resolução espacial 256x256 usando os algoritmos a,b) SVD e c-j) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção.



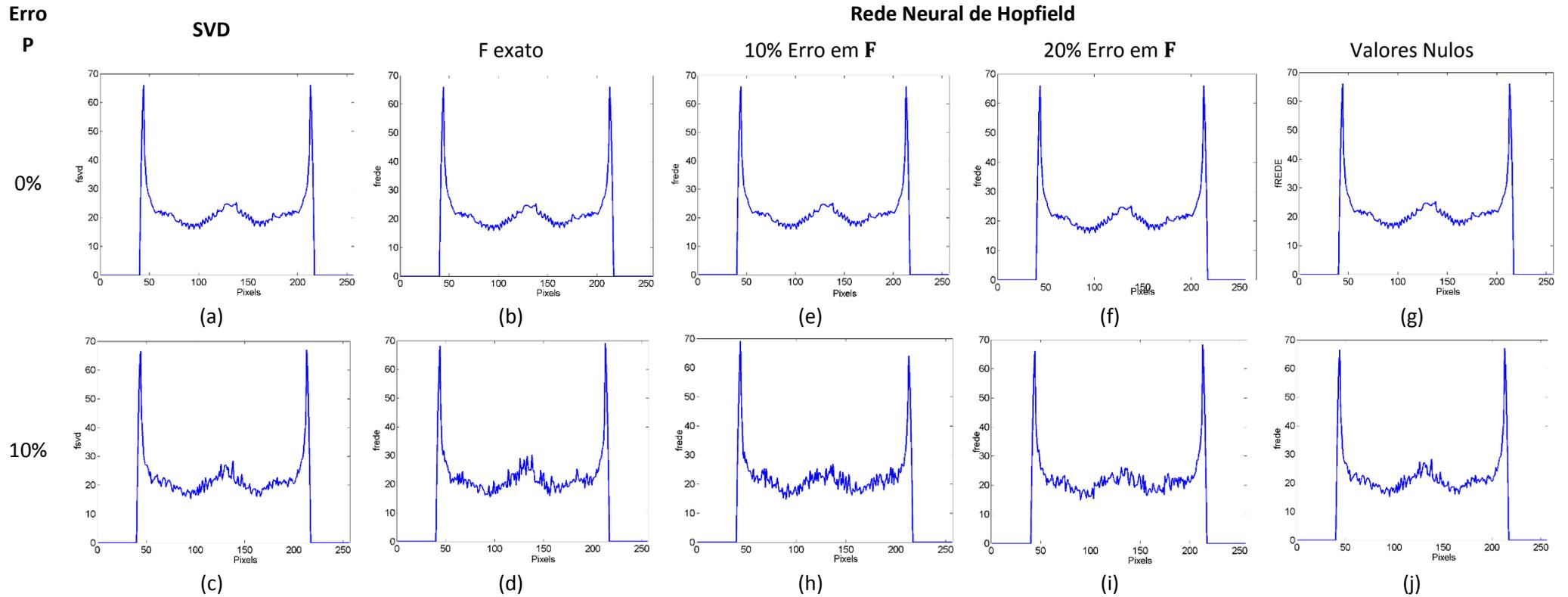
Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 6.10 – Valores da norma da diferença entre a imagem recuperada e a imagem original de phantom com resolução espacial 256x256, $\|F_{\text{Reconstruída}} - F\|$ em função da coluna reconstruída usando os algoritmos a,b) SVD e c-j) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção.



Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 6.11 – Valores da norma da solução $\|F_{\text{Reconstruído}}\|$ em função da coluna reconstruída da imagem de phantom com resolução espacial 256x256 usando os algoritmos a,b) SVD e c-j) rede neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro nos dados da projeção.



Fonte: Ferreira, 2016.

Conforme discutido anteriormente, uma alternativa para minimizar as distorções apresentadas pelas imagens recuperadas usando o algoritmo SVD é a adição de filtros, porém essa técnica não trata o problema do alto condicionamento da matriz \mathbf{A} e não elimina a sobreposição dos dados de projeção. Assim, obteve-se imagens reconstruídas de *phantom* 256x256 pela rede neural de Hopfield usando os dados de projeção \mathbf{P}_{TC} e o valor inicial dos estados dos neurônios foi determinado como um valor aleatório até 10% diferente da imagem original. As imagens recuperadas são mostradas na fig.(6.08e-g) e as normas do resíduo, da solução e da diferença entre a norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original em função da coluna da imagem são apresentadas nas fig.(6.09-6.11c-e).

Percebe-se que o erro residual é da ordem 10^{-10} indicando que a imagem recuperada é uma das múltiplas soluções do problema, e a diferença com a imagem original sinaliza uma boa concordância entre as imagens, o que faz deste o melhor resultado de reconstrução obtido entre os métodos propostos. Como na imagem de TC 10x10, valores iniciais aleatórios até 10% diferentes da imagem também foram fornecidos para a rede e os resultados são mostrados nas fig.(6.08-6.11). A imagem recuperada, ainda nestas condições, apresenta resultado superior frente aos outros métodos. Também foi utilizado o valor nulo para o estado inicial dos neurônios, situação em que se assume nenhuma informação, *a priori*, é fornecida para a rede. A imagem reconstruída é apresentada nas fig.(6.08-6.11), tendo resultado semelhante ao obtido pelo método SVD.

Os ótimos resultados da rede tanto para as imagens simuladas 2x2 e 3x2, para a imagem real de TC 10x10, quanto para o Phantom 256x256 podem ser explicados pela não inversão matricial do kernel, e, ainda, pelo critério de convergência da rede que sempre aprimora a condição inicial fornecida aos estados dos neurônios. Dessa forma, se alguma informação sobre a imagem for fornecida inicialmente aos neurônios, a imagem recuperada sempre terá um menor valor de erro residual. Vale ressaltar que não foram utilizados filtros na reconstrução dessas imagens pela rede, demonstrando assim, a robustez da técnica em minimizar as distorções e aumentar o contraste da imagem.

É importante destacar que na metodologia proposta para as imagens analisadas, apenas dois ângulos de varredura nos dados experimentais são necessários para a reconstrução de uma imagem de boa qualidade, ao contrário da inspeção em 180 graus, usada na metodologia de retroprojeção com ou sem filtro. Acredita-se que este resultado é de grande significado econômico e experimental para a realização dos experimentos.

6.5 – CONCLUSÃO

A reconstrução de imagens de tomografia computadorizada pode ser descrita matematicamente pela transformada de Radon e consiste na determinação da distribuição espacial dos coeficientes de absorção da radiação do tecido em questão a partir dos dados macroscópicos de projeções da imagem. A transformada de Radon, representada em uma base adequada, conta com a matriz **A** que deve ser determinada pela atribuição dos valores um ou zero aos pixels que contribuem ou não para a formação das projeções. Embora o problema seja linear, esta matriz é mal condicionada e o problema é classificado como problema inverso mal colocado, o que requer procedimentos matemáticos robustos para sua resolução.

Nesse trabalho foi realizada a reconstrução de quatro imagens de TC com resoluções diferentes: 2x2, 3x2, 10x10 e 256x256, em que foram determinados os dados de projeção pela transformada de Radon e pelo formalismo matricial. Neste caso, o kernel **A** foi estabelecido considerando-se dois ângulos de projeção e dez pixels ao longo da linha de projeção. Os algoritmos testados para a reconstrução da imagem foram: a) retroprojeção, b) retroprojeção com filtro Ram-Lak, c) Decomposição em Valores Singulares e d) Rede Neural de Hopfield. Em todos os casos a Rede Neural se mostrou a técnica mais promissora, gerando imagens com maior resolução, alto contraste e fiéis à imagem original.

O algoritmo de retroprojeção sem filtro é utilizado comercialmente e busca soluções do tipo $\mathbf{F} = \mathbf{A}^T \mathbf{P}$. Entretanto, como pode ser observado, esta solução não é a mais adequada pois gera imagens reconstruídas distorcidas e de baixo contraste, mesmo após serem tratadas com filtros. As imagens reconstruídas pela técnica de decomposição em valores singulares apresentaram melhores resultados, com imagens com contraste e sem distorções nas bordas. Porém, apesar de o erro residual ser muito baixo, há discrepância entre a imagem recuperada e a imagem original.

Para que a transformada de Radon represente de forma adequada as projeções das imagens, vários ângulos de varredura e quantidade de pixels devem ser utilizados. Entretanto, ainda assim, as imagens reconstruídas apresentaram distorções nas bordas, diminuição do contraste e baixa resolução. Quando a representação matricial é adotada, um aspecto crucial é a utilização de dados de projeção com apenas dois ângulos de medidas e uma quantidade bem menor de pixels. Neste tratamento, as imagens obtidas tanto por SVD quanto por rede neural

de Hopfield apresentam qualidade bem superior no que diz respeito ao contraste e nitidez nas bordas.

As imagens reconstruídas pela Rede Neural de Hopfield apresentaram melhor qualidade em todos os testes realizados. Mesmo com a adição de 10% de erro nos dados de projeção, o que é equivalente a considerar erros experimentais, a imagem obtida teve melhor concordância com a imagem original. Para o processo de reconstrução, valores iniciais são fornecidos aos neurônios e valores de 10 a 20% distantes da imagem original foram fornecidos juntamente com valores nulos, o que significa que nenhuma informação, *a priori*, foi fornecida à rede. Em todos os testes, a rede apresentou superioridade ao tratar este como um problema inverso mal colocado.

CAPÍTULO 07 – RECONSTRUÇÃO DE IMAGEM DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

7.1 – INTRODUÇÃO

A ressonância magnética nuclear (RMN) é um fenômeno que consiste na interação de pulso de radiofrequências (rf) com os spins nucleares não nulo imersos em um campo magnético estático, B_0 , provocando sua excitação e possíveis transições entre os níveis de energia desdobrados pelo campo primário.^[119,120] Teve seu início em 1930, com a descoberta do momento magnético do próton em sais alcalinos de lítio e sódio pelo físico Rabi (1898-1988) e colaboradores.^[121]

Em 1946, Felix Bloch (1905–1983) e Edward Purcell (1912–1997) desenvolveram, independentemente, os princípios que conhecemos hoje da RMN e em 1952 foram agraciados com o Premio Nobel de Física.^[122,128] A descrição de Bloch é baseada nos princípios da física clássica e adota a magnetização do núcleo em uma amostra como um todo. Já Purcell examina o efeito da magnetização em cada núcleo individual, evidenciando a física quântica. Curiosamente, o orientador de doutorado de Bloch foi Werner Heisenberg na área da física quântica e o de Purcell foi John van Vleck na área da física clássica.^[129-130]

Nos anos seguintes diversos estudos foram realizados em RMN, mas somente em 1970 Paul Lauterbur (1929–2007) aplicou o conceito de gradientes de campo magnético no intuito de determinar a resolução espacial de uma amostra magnetizada, sendo assim realizada a primeira imagem de RMN.^[131] Peter Mansfield (1933–) na mesma época, porém em Londres, descreveu o uso de gradientes de campo magnético para adquirir informações espaciais em experimentos de RMN usando amostras sólidas.^[132] E em 2003, juntos foram agraciados com o prêmio Nobel de Medicina.^[133]

A ressonância tornou-se uma técnica de referência nos últimos anos devido a sua vasta aplicação. Na medicina, por exemplo, a técnica de imagens por ressonância se destaca por distinguir tecidos macios com boa resolução além de não envolver radiação ionizante durante a realização do exame.

7.2 – FORMAÇÃO DE IMAGEM DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Lauterbur, em 1973, através de seu experimento mostrou que é possível obter a localização espacial dos spins de um objeto com aplicação de campos lineares não uniformes sobre o campo magnético principal em direções específicas. E assim foi obtida a primeira imagem de ressonância magnética.^[131,134]

A determinação dessa localização espacial é dada a partir da frequência de Larmor $\omega_0 = -\gamma B_0$ característica para cada núcleo quimicamente diferente.^[119,134] Como os spins nucleares encontram-se distribuídos randomicamente, faz-se necessária a aplicação de um campo magnético, B_0 , em uma direção Z (referência adotada) que ocasiona a quebra da degenerescência dos níveis energéticos induzindo que os spins ocupem os estados de menor energia de acordo com a distribuição de Boltzmann. Isto pode ser observado através de um vetor de magnetização líquido nessa direção.^[120,127] Porém, a transição dos spins entre esses níveis energéticos só é possível com a aplicação de pulsos de radiofrequência (rf), B_1 , perpendicularmente ao campo B_0 . Esse arranjo promove a deslocalização do vetor de magnetização líquida que passa a precessar em uma nova frequência em função do campo efetivo dado pela diferença entre os dois campos aplicados $B_{eff} = B_0 - B_1$.^[126,135,136]

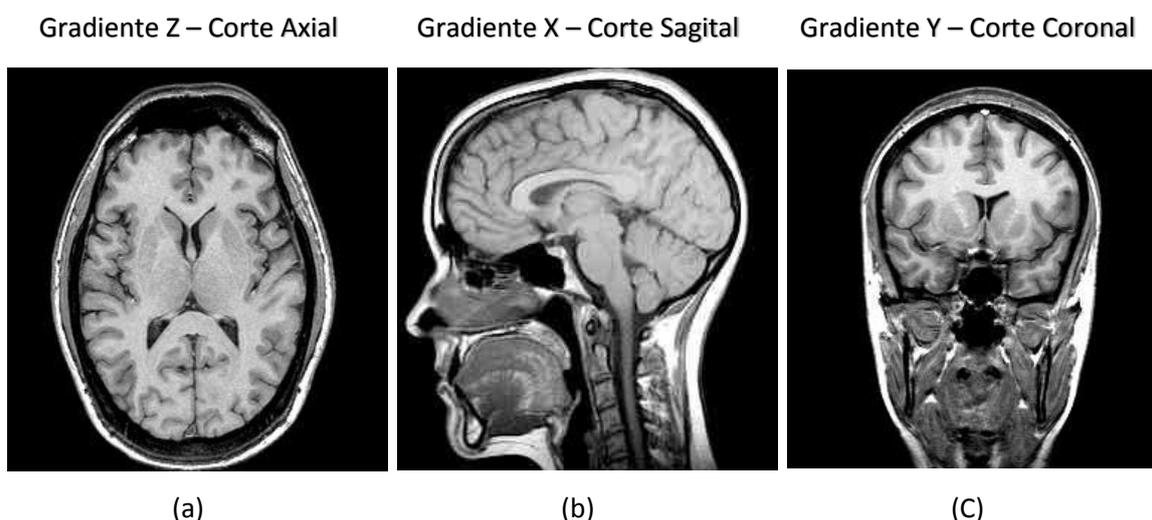
Os pulsos de rf são aplicados em diversas direções no intuito de deslocar ainda mais o vetor líquido de magnetização até que esse se acomode no plano x-y. Nesse momento há uma randomização na precessão dos vetores dipolos magnéticos, através das transições nos estados dos spins (distribuição de populações) o que gera um aumento em sua energia (diminuição de M_z).^[119,126,135] Porém ao desligar o campo B_1 percebe-se um acréscimo na coerência no plano x-y e, conseqüentemente, ocorre um aumento dos componentes de magnetização, M_x e M_y , contribuindo para a diminuição da entropia e para o restabelecimento do equilíbrio. Esse processo é conhecido como relaxação da magnetização caracterizado por duas constantes temporais: T_1 – tempo de relaxação longitudinal e T_2 – tempo de relaxação transversal. A primeira constante indica o retorno do equilíbrio da magnetização ao longo do eixo z podendo ser chamada também de tempo de relaxação spin-rede. Já a segunda constante indica a coerência perdida no plano x-y e também pode ser chamada de tempo de relaxação spin-spin.^[127,134,136]

Se um volume de tecido for posicionado neste campo magnético de valor único e uniforme e, considerando também que, os pulsos de rf enviados têm o valor de frequência

exatamente igual à frequência de precessão dos prótons de hidrogênio da água, todo o volume do tecido será excitado. Essa energia promovida pelos pulsos de rf recebida pelos prótons da água, por exemplo, retorna a bobina receptora como um único sinal que contém a informação de todo o tecido, mas não informa de que parte do tecido ele vem. Assim, faz-se necessária a aplicação de gradientes de campo magnético que variam linearmente com a distância. Esses gradientes de campo magnéticos são aplicados em diferentes eixos: x, y, e z com o intuito de promover uma diferenciação nas frequências de precessão dos átomos de hidrogênio da água presentes nos tecidos e, conseqüentemente, a localização dessas informações.^[134,137,138]

Cada gradiente é responsável por uma das três etapas na formação da imagem e é através dos gradientes de campo que é possível selecionar o corte da área de interesse e codificar a fase e a frequência dos átomos de hidrogênios da H₂O presentes nos tecidos. O primeiro gradiente de campo, geralmente um pulso de rf de 90°, gera variações na precessão dos spins quimicamente diferentes; dessa forma, ao escolher uma frequência específica, a seleção do corte da área é realizada e, como consequência, qualquer átomo de hidrogênio presente nessa fatia que precessa é visto.^[100,103,134,138] É interessante ressaltar que a aplicação do gradiente de campo x, y ou z gera distintas imagens como ilustra a fig.(7.01).

Figura 7.01 – Imagens de RMN obtidas pela aplicação dos gradientes de campo magnéticos nos eixos z, x e y com seus respectivos cortes: a) axial, b) sagital e c) coronal.



Fonte: Modificado de Silva, 2007.^[139]

Após selecionar a fatia, não é possível diferenciar a informação contida nela, ou seja, não é possível diferenciar um átomo de hidrogênio oriundo da água ou da gordura presente no

cérebro, por exemplo, uma vez que os spins ali presentes estão precessando em uma mesma frequência. Dessa forma, faz-se necessário decodificar as frequências de precessão dos spins no intuito de diferenciá-los. Antes de codificar as frequências, o pulso de rf no eixo que selecionou a fatia deve ser desligado; após isso um novo gradiente é acionado, porém, em um eixo diferente do anterior. Como resultado, há formação de regiões com precessão distintas causando a diferenciação dos átomos de hidrogênio provenientes da água ou de gordura presente nos tecidos por meio das frequências de precessão. Em cada tipo de imagem mostrada na fig.(7.01) um eixo de gradiente é preferido para a codificação de frequência: nas imagens coronais e sagitais é o gradiente Z e nas imagens axiais, é o gradiente X.^[100,134,138]

Nessas regiões com frequência de precessão distintas não é possível localizar em qual tecido os átomos de hidrogênio proveniente da água estão; para isso é necessária a decodificação da fase desse sinal por meio da aplicação do terceiro gradiente em eixo diferentes dos outros. Para a aplicação desse gradiente, o gradiente de decodificação de frequência deve permanecer ligado em um primeiro momento, após um tempo t esse pode ser desligado. Tal procedimento garante a diferenciação das velocidades de precessão dos hidrogênios da água e como, consequência, é possível dizer em qual tecido este está e, dessa forma, diferenciam-se áreas tumorosas, por exemplo, das áreas sadias do cérebro.^[100,134,138] A tab.(7.01) mostra em resumo o processo de formação de imagens de ressonância em cada tipo de imagem mostrada na fig.(7.01).

Tabela 7.01 – Processo de formação de imagens de Ressonância Magnética Nuclear.

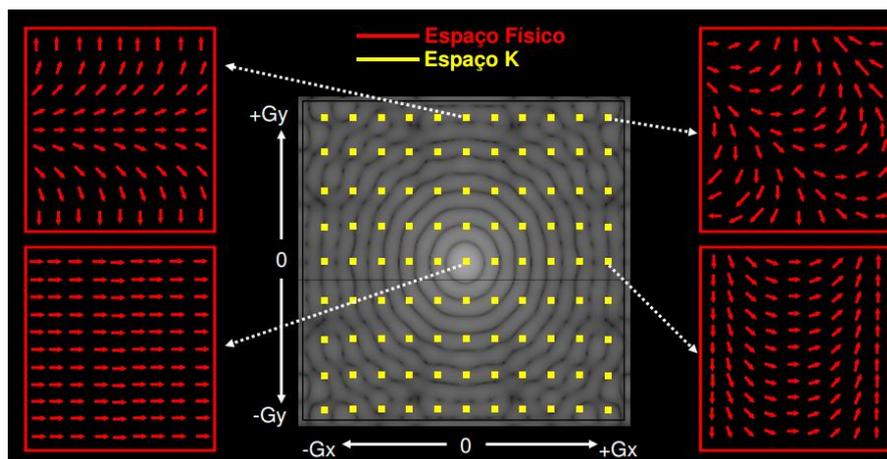
Imagens	Seleção de corte	Codificação da frequência	Codificação da fase
	H presente no meio	H proveniente de diversas substâncias	H da água em diferentes tecidos
Axiais	Gradiente Z	Gradiente X	Gradiente Y
Coronais	Gradiente Y	Gradiente Z	Gradiente X
Sagitais	Gradiente X	Gradiente Z	Gradiente Y

Fonte: Ferreira, 2016.

Toda a informação da seleção da fatia do tecido de interesse juntamente com a a codificação de frequência e da fase é armazenada no espaço k , uma matriz de dados que representa a frequência espacial, e, finalizada a aquisição desses dados, o preenchimento do

espaço k está completo.^[134,138,140] A fig.(7.02) mostra a representação do espaço k de uma imagem de ressonância, na qual cada elemento do espaço k é mostrado em amarelo e este consiste em um somatório do sinal de ressonância de todos os voxels no espaço da imagem representado em vermelho quando submetido ao campo de gradiente correspondente.^[141]

Figura 7.02 – Representação do espaço k de uma imagem de ressonância.



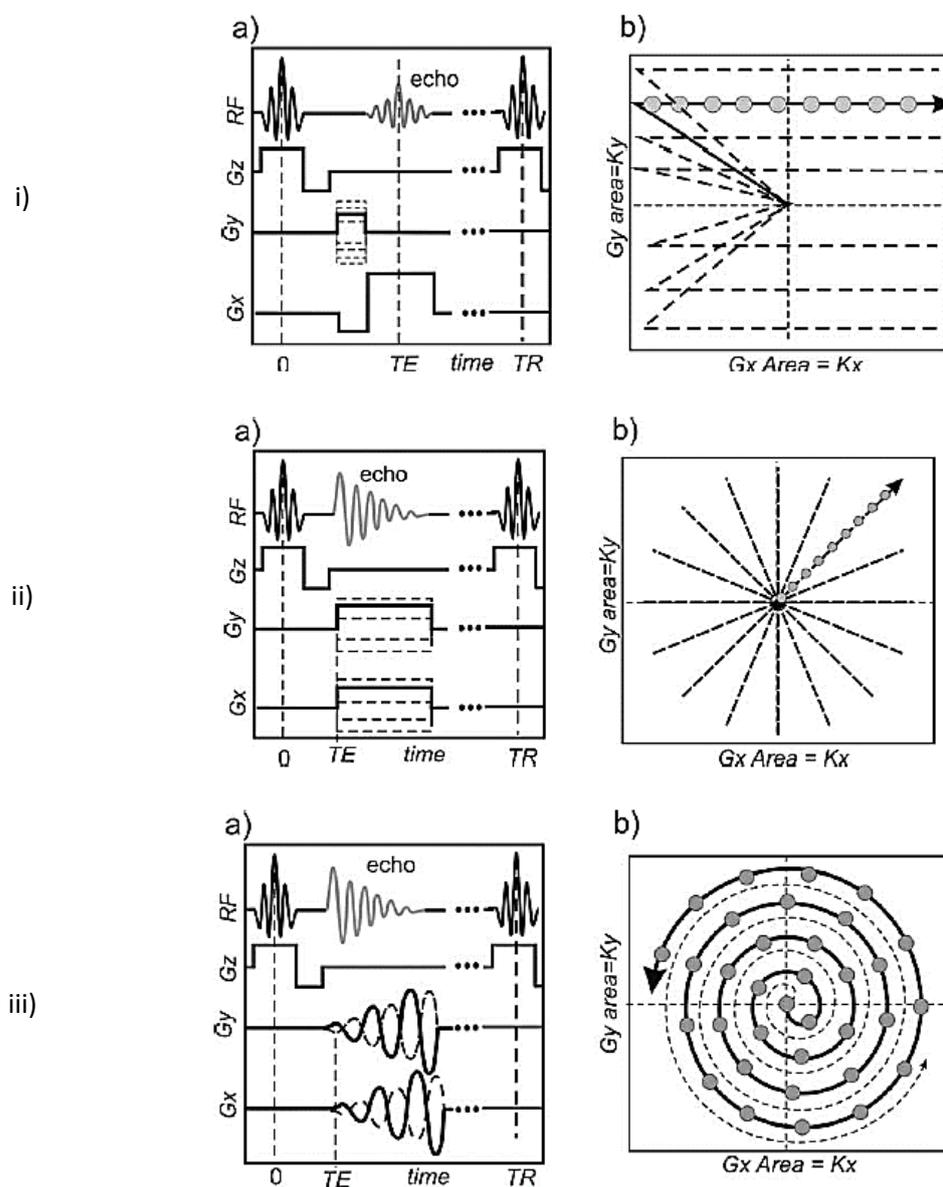
Fonte: Paiva, 2012.^[141]

Nota-se que não há correspondência entre um ponto do espaço k e um ponto da imagem de RMN, e em cada ponto do espaço k existe informação de todo o corte, conforme mostra a fig.(7.02). Por isso objetos que possam interferir na obtenção da imagem devem permanecer distantes da sala de exames, uma vez que a perturbação desse sinal se propagará por toda a imagem.^[138,140,141]

A forma de preenchimento do espaço k é dado por uma sequência de pulsos específico podendo esse ser na forma de coordenadas cartesianas, radiais e espirais como ilustra a fig.(7.03). Quanto maior o número de linhas do espaço k, maior é a quantidade de sinal coletado; em contrapartida, maior será o tempo necessário para sua aquisição completa. Assim, em uma sequência de pulso, como por exemplo, a sequência de eco de spin, o tempo total de aquisição dos dados do espaço k é diretamente proporcional ao número de linhas do espaço k, uma vez que essas são preenchidas em cada tempo de repetição (TR) da sequência de pulso. As linhas centrais do espaço k estão diretamente relacionadas ao contraste na imagem de RMN e as linhas localizadas na borda promovem a resolução espacial. Uma imagem de ressonância pode ser formada por mais que um espaço k, e a escolha desse número é um parâmetro controlado pelo operador conhecido como número de excitações (NEX). Mas, para

dois espaços k gerando uma mesma imagem, o tempo total de aquisição é dobrado, e isso leva uma melhoria de cerca de 40% na relação sinal-ruído da imagem.^[134,137,138]

Figura 7.03 – a) Sequências de pulsos e b) suas respectivas formas de preenchimento do espaço k nas coordenadas i) cartesianas, ii) radiais e iii) espirais.



Fonte: Zeng, 2009.^[100]

A descrição matemática do sinal registrado pelas máquinas de imagens em ressonância é mostrado nas eq.(7.01-7.02).

$$F(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) e^{-i2\pi[xk_x + yk_y]} dx dy \quad \text{Eq.7.01}$$

$$\mathbf{k}_{x,y} = \gamma \mathbf{G}_{x,t} \quad \text{Eq.7.02}$$

Sendo $F(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$ o espaço Fourier, $f(x, y)$ a função de densidade dos spins presentes no volume de tecido em análise ao longo de um tempo de aquisição t , as frequências \mathbf{k}_x e \mathbf{k}_y em função dos gradientes nos eixos x e y , $\mathbf{G}_x, \mathbf{G}_y$ respectivamente, após a seleção de corte ser realizado pelo gradiente Z .^[100,134]

As eq.(7.01-7.02) representam o espaço k no espaço Fourier. Após a coleta desses dados faz-se necessária a aplicação da Transformada de Fourier Rápida (do inglês *Fast Fourier Transform* - FFT) com o intuito de obter a imagem de ressonância. Assim a eq.(7.03) representa matematicamente a imagem de ressonância magnética.

$$f(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y) e^{-i2\pi[xk_x + yk_y]} dx dy \quad \text{Eq.7.03}$$

A fig.(7.04) mostra uma imagem de ressonância $f(x, y)$, a partir de dados de magnetização, $F(\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y)$.

Figura 7.04 – Imagem de RMN e densidade de magnetização.



Fonte: Assemblal et al., 2011.^[142]

Conforme mencionado anteriormente, a função distribuição de spins $f(x, y)$, que é a imagem de ressonância, só é possível pela aplicação de pulsos de rf (gradientes de campo).^[134,140] Esses sinais influenciam o contraste das imagens e sua aplicação em diferentes ângulos ocasiona a diferenciação entre tecidos a partir das propriedades de relaxação em uma amostra. Como os tecidos possuem diferentes composições químicas, seus tempos de relaxação também são distintos, além de serem influenciados pelo meio que o cerca. A tab.(7.02) ilustra esse fenômeno. Uma diversidade de sequências de pulso são criadas,

modificadas e aperfeiçoadas para atender necessidades específicas. Dentre elas, destacam-se as sequências eco de spin rápido (TSE, do inglês *turbo spin echo*), gradiente de eco (GRE, do inglês *gradient echo sequences*), a imagem eco planar (EPI, do inglês *echo-planar imaging*), recuperação da inversão de curto tempo (STIR, do inglês *short tau inversion recovery*) e recuperação da inversão de atenuação do fluido (FLAIR, do inglês *fluid attenuation inversion recovery*). Uma descrição dessas sequências foge do objetivo desse trabalho e pode ser encontradas na literatura.^[134,137,140,143-146]

Tabela 7.02 – Valores típicos de tempos de relaxação T_1 , T_2 para diversos tecidos do corpo humano na presença de um campo magnético de 1,5 T.

Tecido	$T_1(ms)$	$T_2(ms)$
Substância branca	790	90
Substância cinzenta	920	100
Fluido cérebro-espinhal (CSF)	4000	2000
Sangue (arterial)	1200	50
Parênquima hepático	490	40
Miocárdio	870	60
Músculo	870	50
Lipídios (gordura)	260	80

Fonte: Mazzola, 2009.^[137]

As propriedades intrínsecas dos tecidos são usadas na ponderação das imagens gerando-as com diferentes contrastes.^[134,147] Essas diferenças, juntamente com variações do tempo de repetição de um pulso (TR) e do tempo de eco (TE) nas sequências de pulsos, geram três tipos de imagem: a ponderada por T_1 , a ponderada por T_2 e a ponderada pela densidade protônica (DP). Os tempos típicos de TR e TE, assim como sua respectiva ponderação na imagem de ressonância, são apresentados na tab.(7.03)

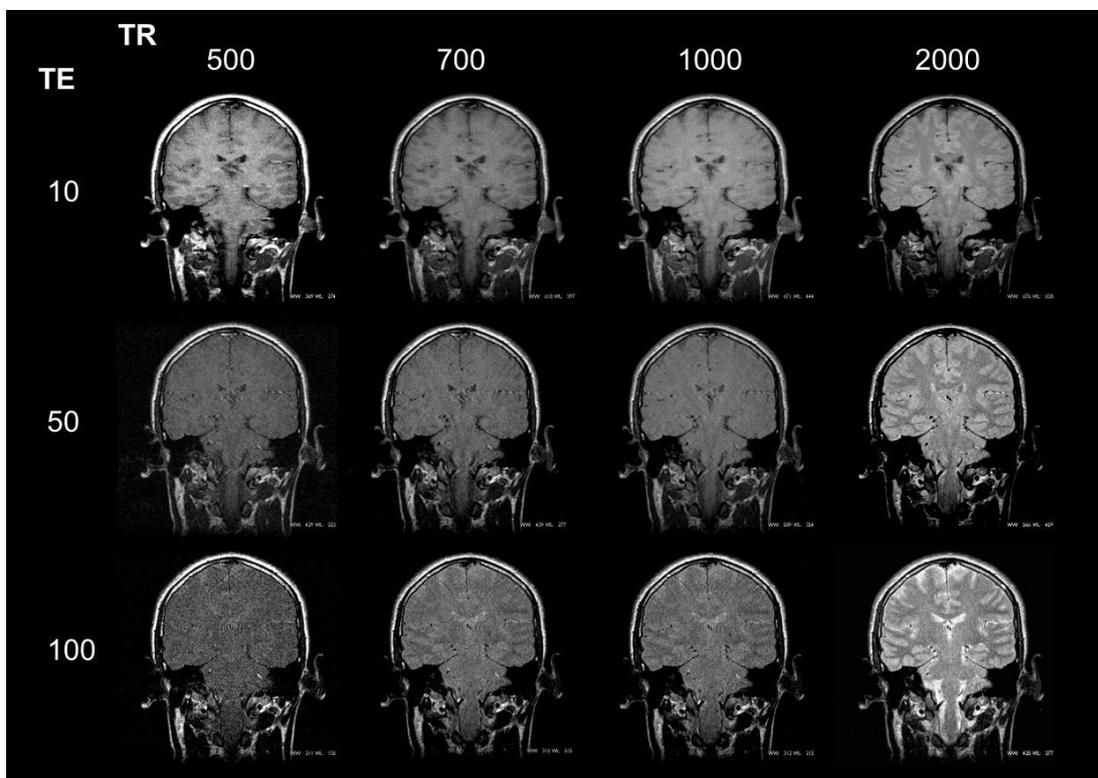
Tabela 7.03 – Valores típicos de TR e TE para obtenção das imagens ponderada por T_1 , T_2 e DP em MRI.

Ponderação	Tempo de Repetição (TR)	Tempo de Eco (TE)
T_1	TR Curto (< 500 ms)	TE Curto (< 25 ms)
T_2	TR Longo (> 1500 ms)	TE Longo (>30 ms)
DP	TR Longo (> 2000 ms)	TE Curto (<30 ms)

Fonte: Fessler, 2010 e Plewes et al., 2012. ^[138,140]

Assim, de maneira geral, para se obter a imagem ponderada por T_1 , tanto o TR quanto o TE devem ser curtos, para que o sinal dos átomos de hidrogênio presentes na água dos tecidos sejam suprimidos e os sinais dos átomos de hidrogênio dos lipídios desses tecidos sejam evidenciados na área de interesse.^[134,138,140] Já nas imagens ponderadas por T_2 , o efeito é o contrário, ou seja, o TR e TE devem ser longos para que o sinal dos átomos de hidrogênio presentes na água dos tecidos sejam evidenciados em detrimento da supressão do sinais dos átomos de hidrogênio dos lipídios.^[137] As imagens ponderada por DP são as imagens ponderadas por T_2 quando o TR é muito longo, maior que 2000 ms, e o TE curto. Esses efeitos são apresentados nas fig.(7.05-7.06).

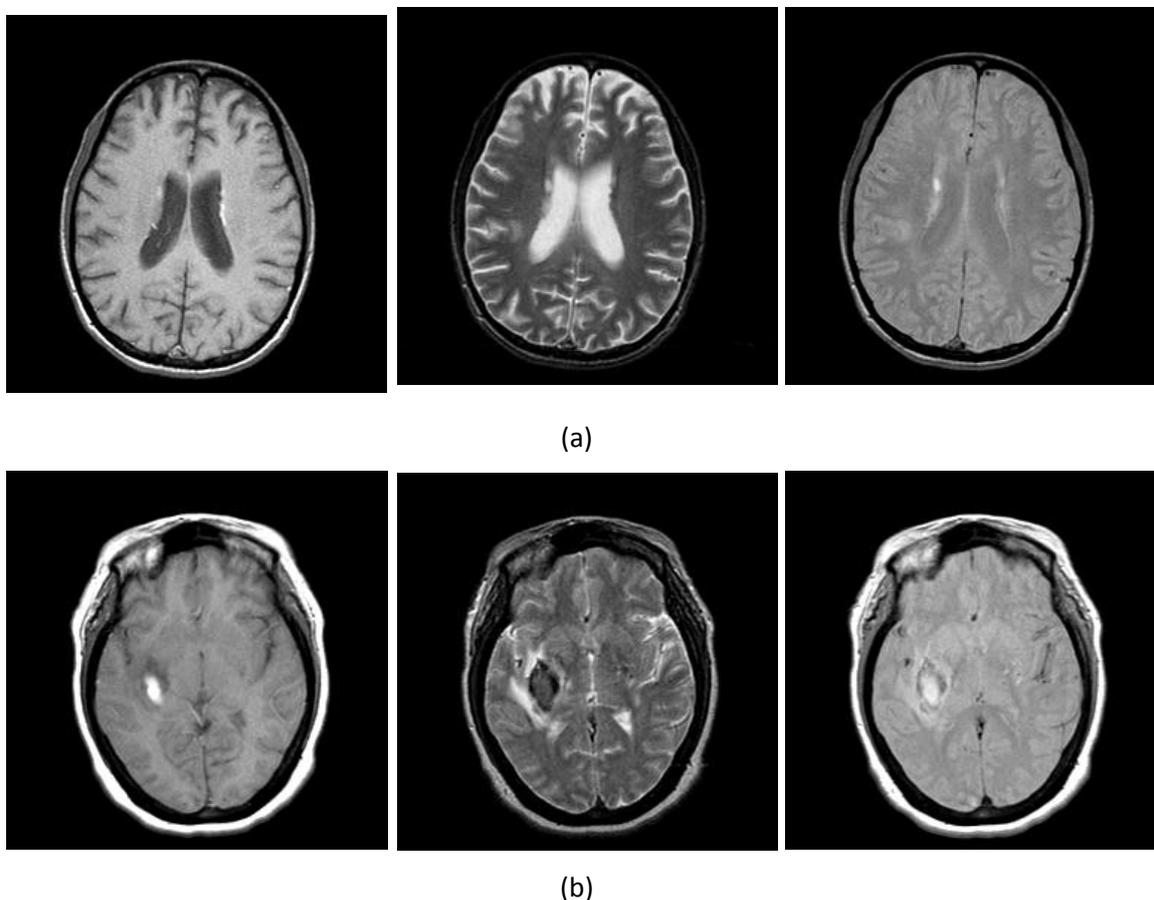
Figura 7.05 – Imagens de RMN mostrando o efeito da variação do tempo de repetição (TR) e do tempo de eco (TE) de um pulso de rf aplicado.



Fonte: Assemlal et al., 2011. ^[141]

A fig.(7.05) mostra a variação do TE de 10-100 ms e o TR de 500-2000 ms, em um cérebro sadio, e percebe-se que ao variar esses parâmetros obtêm-se diversas imagens com diferentes contrastes e resoluções. A imagem de ressonância mostrada na primeira coluna e primeira linha desta figura é a imagem ponderada por T_1 típica onde percebe-se um escurecimento dos sinais do hidrogênio da água e um clareamento dos sinais dos hidrogênios presente na massa encefálica. Já a imagem mostrada na terceira linha e quarta coluna é a imagem de ressonância ponderada por T_2 típica, onde é percebido um clareamento dos sinais dos átomos de hidrogênio da água e um escurecimento dos sinais dos átomos de hidrogênios presentes na massa encefálica. E na primeira linha e quarta coluna tem-se a imagem de RMN ponderada por DP típica. ^[134,137,141]

Figura 7.06 – Imagens de RMN no mesmo plano axial em a) cérebro sadio e b) com hemorragia cerebral ponderadas por obtenção das imagens ponderada por T1,T2 e DP respectivamente.



Fonte: Modificado de Silva, 2007.^[139]

A fig.(7.06) mostra imagens ponderadas por T_1 , T_2 e DP de um cérebro sadio e com hemorragia no mesmo plano axial. Na imagem ponderada por T_1 a hemorragia é observada em uma pequena região mais clara, porém não muito definida; na imagem de ressonância ponderada por T_2 essa mesma região torna-se escurecida e bem delimitada; e na imagem ponderada por DP essa região torna-se clara com a delimitação bem acentuada.^[137,139] As diferenças entre o contraste e resolução comentados para a fig.(7.05) também são vistos para a fig.(7.06).

Além das sequências de pulso e seus parâmetros envolvidos, outros fatores como a força do campo magnético, quantidade e tamanho das bobinas de rf, espessura do corte e campo de exploração (FOV) auxiliam no aumento da relação sinal-ruído e, conseqüentemente, melhoram a imagem de ressonância; porém, essas alterações, de um modo geral, aumentam o

tempo de aquisição da imagem. Por exemplo, se o número de repetições da sequência de pulso (NEX) for dobrado tem-se um incremento de cerca de 40% na relação sinal-ruído. No entanto o tempo de aquisição dessa imagem é aumentado em duas vezes aproximadamente em relação à aquisição anterior.^[134,137-140] A eq.(7.04) mostra como o tempo de aquisição de uma imagem de ressonância pode ser determinado.

$$\text{Tempo}_{\text{imagem}} = \frac{\text{TR (NCF) NEX}}{\text{Fator Turbo}} \quad \text{Eq.7.04}$$

Sendo $\text{Tempo}_{\text{imagem}}$ o tempo necessário para adquirir uma imagem de ressonância, TR o Tempo de repetição da sequência de pulso, NEX o número de aquisições realizadas, e o Fator Turbo ou tamanho do trem de eco, o número de pulso de rf de 180° empregado na sequência.

Agentes de contraste químicos também podem ser empregados para aumentar o contraste das imagens.^[147] Essas substâncias são paramagnéticas e, na presença de um campo magnético externo, geram campos magnéticos locais fortes que interagem fortemente com as moléculas tumorais de um tecido cerebral lesionado, por exemplo, causando assim, uma diminuição nos tempos de relaxação T_1 , T_2 desses e, conseqüentemente, aumentam o contraste entre as patologias e os tecidos normais.^[148] Os agentes de contraste químicos mais comuns em ressonância magnética são complexos de gadolínio (Gd), manganês (Mn) e óxidos de ferro. Nanopartículas também têm sido utilizadas para esse propósito.^[149] A fig.(7.07) apresenta imagens de ressonância ponderadas por T_1 sem e na presença de um agente de contraste de gadolínio em um mesmo plano axial.

Figura 7.07 – Imagens de ressonância magnética ponderadas por T_1 a) sem e na b) presença de um agente de contraste químico de gadolínio em um mesmo plano axial.



Fonte: Modificado de Silva, 2007.^[139]

Na fig.(7.07) percebe-se o aparecimento de uma região mais clara na imagem de ressonância com a administração do agente de contraste químico, indicando que o gadolínio associou-se aos tecidos lesionados por meio de campos magnéticos locais que causam uma diminuição nos tempos de relaxação dos átomos de hidrogênios da água presentes nesse ambiente e amplificando assim seu sinal e gerando uma região mais clara da imagem.

Algoritmos de reconstrução de imagem também são úteis para tratar problemas relacionados às deformações das imagens conforme discutido nos capítulos anteriores. Para o presente caso, a reconstrução de imagens em ressonância magnética visa obter a função de propriedade microscópica distribuição de spins $f(x, y)$ a partir o conjunto de dados macroscópicos de gradiente $g(x, y)$. Nesse processo de inversão, o objetivo é obter imagens que melhor representam a situação com o máximo de contraste possível nas regiões de interesse, porém nem sempre essa inversão é possível, e quando possível geram resultados inaceitáveis.^[113,141] Assim, nesse trabalho buscou-se a reconstrução de uma imagem de ressonância magnética de resolução espacial 256x256 pela transformada Inversa de Fourier (IFT, do inglês *inverse Fourier transform*), pelo método da retroprojeção utilizando a transformada de Radon, o SVD e a rede neural de Hopfield, que serão discutidos a seguir.

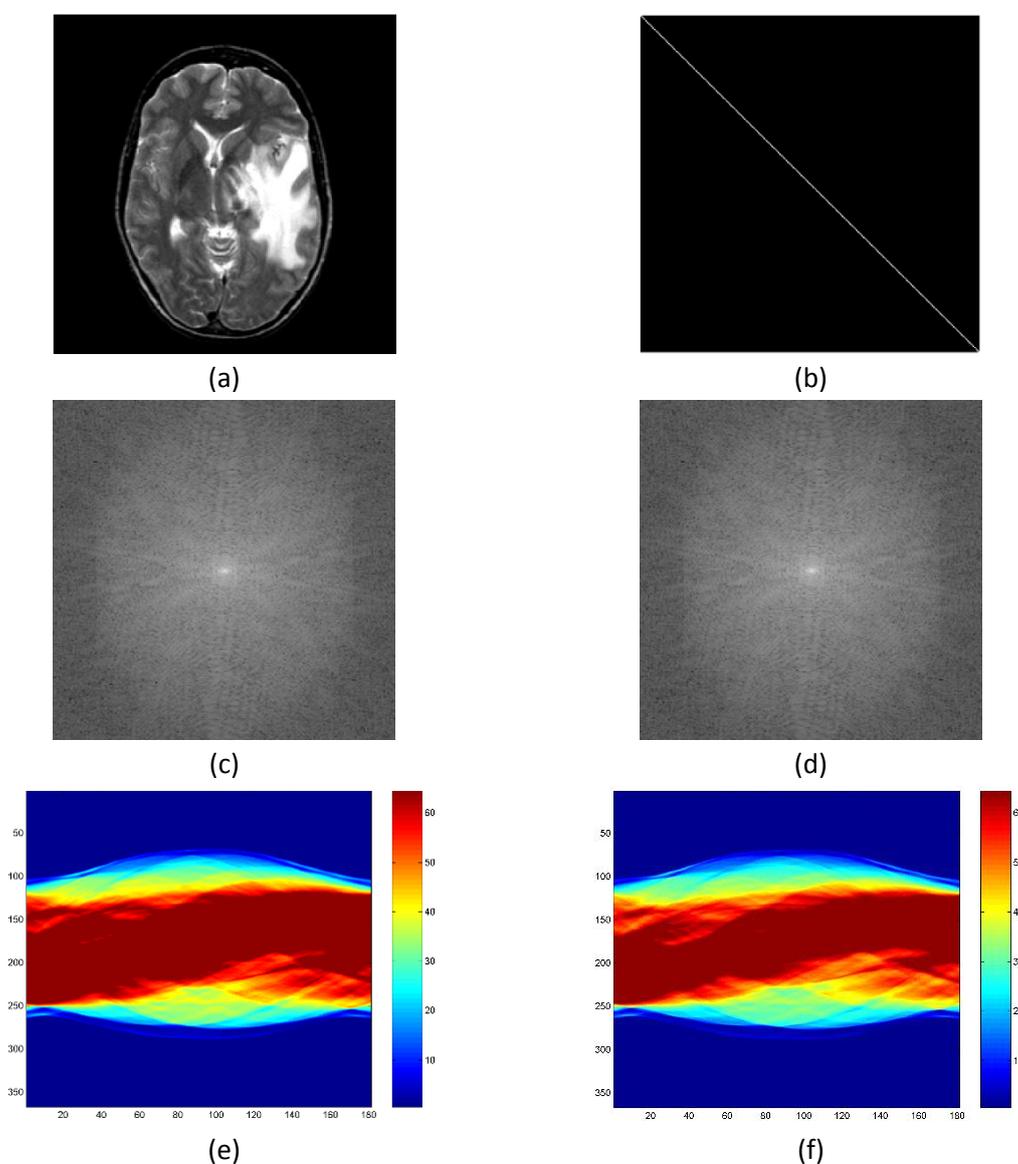
7.3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.3.1 – Reconstrução de uma Imagem de Ressonância Magnética a partir de Projeções.

No presente trabalho realizou-se a reconstrução de imagens de ressonância magnética baseada na técnica de retroprojeção das imagens de tomografia computadorizada, a partir de uma imagem de ressonância magnética de resolução espacial de 256x256 mostrada na fig.(7.08a). Dois vetores de projeção foram utilizados $\mathbf{P}_{\text{MRI_Radon}}$ e \mathbf{P}_{MRI} , sendo o primeiro determinado pela transformada de Radon, eq.(6.08), e o segundo pela representação matricial desta equação, $\mathbf{P}_{\text{MRI}} = \mathbf{AF}$. O vetor $\mathbf{P}_{\text{MRI_Radon}}$ foi determinado como na metodologia usual de imagens de TC, ou seja, utilizou-se a transformada de Radon com 181 ângulos, $\theta = 0$ a 180° , e $s = 145$ pixels em cada ângulo.

Já o segundo vetor \mathbf{P}_{MRI} foi determinado com apenas dois ângulos, $\theta = 0^\circ$ e 90° e 256 posições de pixels, $s = 256$, resultando em um vetor de projeção com 257 posições. Para o seu cálculo, primeiramente determina-se o kernel \mathbf{A} pela atribuição dos valores um ou zero aos pixels que contribuem ou não para a formação da projeção, conforme a metodologia discutida no capítulo anterior. A recuperação da imagem de ressonância por inversão direta pela transformada de Fourier também foi feita para fins de comparação. Esses resultados encontram-se na fig.(7.08).

Figura 7.08 – a) Imagem de RMN com resolução espacial 256x256, b) o seu kernel, c,d) o espaço k, e,f) suas projeções $\mathbf{P}_{\text{ph_Radon}}$ sem e com a adição de 10% de erro, respectivamente.

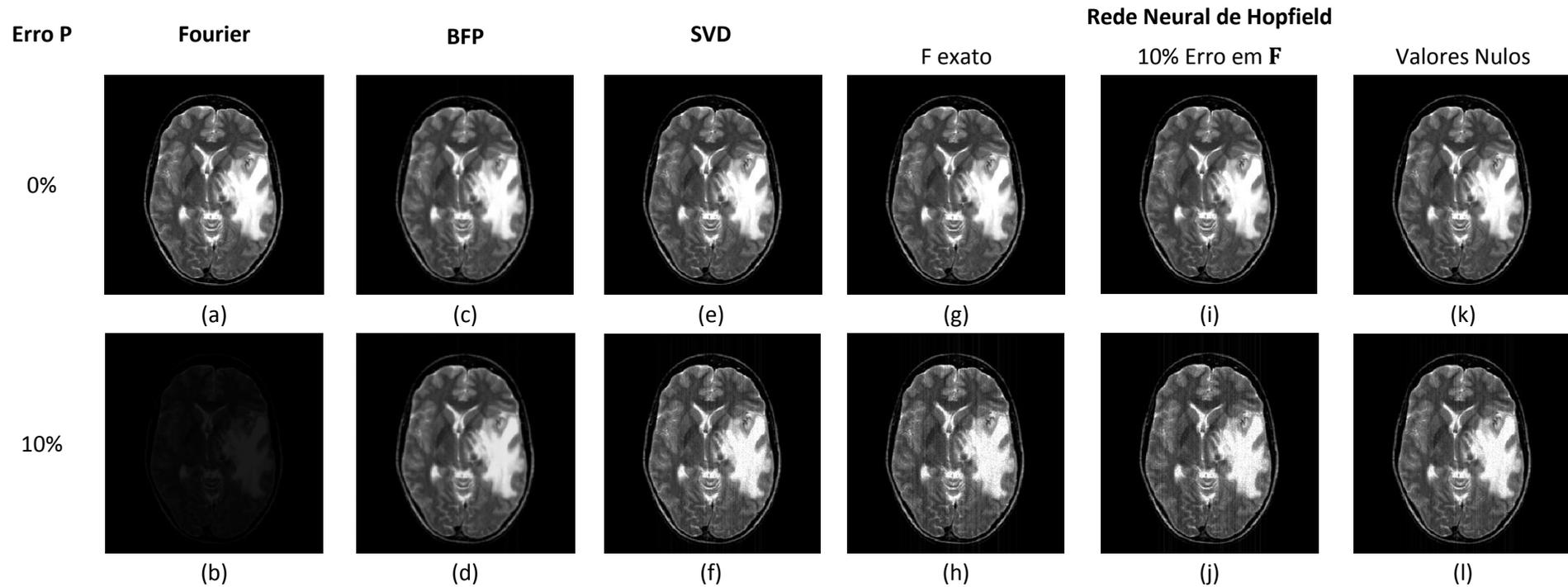


Fonte: Ferreira, 2016.

O kernel da imagem de ressonância magnética também foi determinado, o que resultou em uma matriz 257×256 com $\text{cond}(\mathbf{A}) = 16,0312$ e posto 256 caracterizando-a como uma matriz mal condicionada. As características dessas matrizes já foram explicadas neste trabalho, mas vale ressaltar que ao inverter esse tipo de matriz seus valores são amplificados com relação à matriz original. Dessa forma, a solução do problema $\mathbf{F} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{P}$ nem sempre é adequada. Para resolver esse problema e recuperar a imagem de RMN, metodologias robustas como o SVD e Rede Neural de Hopfield são necessárias. Os resultados da reconstrução da imagem de RMN foram obtidos através da inversão direta pela transformada de Fourier, pela retroprojeção utilizando a transformada de Radon, o SVD e a rede neural de Hopfield como mostra a fig.(7.09).

A fig.(7.09a) apresenta o resultado da inversão direta da imagem de ressonância utilizando a transformada de Fourier, com norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original de $\|\mathbf{F}_{\text{MRI_FFT}} - \mathbf{F}\| = 3,1774$. Essa diferença pode ser observada na perda de nitidez nas bordas do cérebro bem como a diminuição do contraste da imagem reconstruída. Erros de 10% foram adicionados ao espaço k na tentativa de simular erros de medidas experimentais e a imagem recuperada é apresentada na fig.(7.09b) com $\|\mathbf{F}_{\text{MRI_FFT_10}} - \mathbf{F}\| = 3,4151 \times 10^{08}$. Esses resultados mostram a sensibilidade dos dados pertencentes ao espaço k frente às pequenas alterações, demonstrando assim a ineficácia da inversão direta.

Figura 7.09 – Imagens de RMN com resolução espacial de 256x256 reconstruídas pela a,b) IF, c,d) BFP com filtro Ram-Lak, e,f) SVD e g-l) Rede Neural de Hopfield sem e com adição de 10% de erro na projeção da imagem.

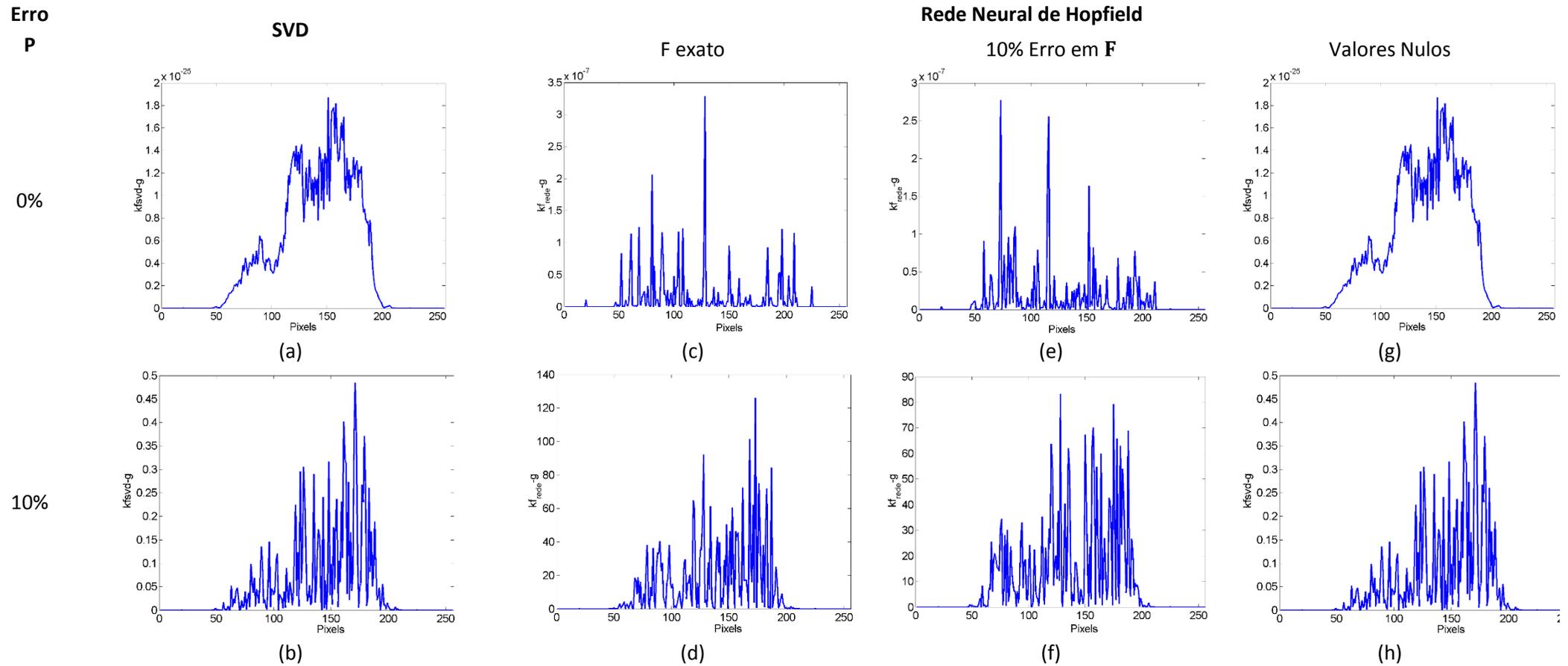


Fonte: Ferreira, 2016.

Os resultados obtidos pela reconstrução da imagem de RMN utilizando o algoritmo BFP foram melhores que os resultados obtidos pela inversão direta, $\|\mathbf{F}_{\text{MRI_Radon}} - \mathbf{F}\| = 13,9819$. Porém, observam-se borrões nas bordas da parte clara da imagem e contraste bem diminuído, o que dificulta sua visualização adequada, fig.(7.09c-d). Erros de 10% foram adicionados no vetor $\mathbf{P}_{\text{MRI_Radon}}$ e resultados semelhantes foram encontrados tendo $\|\mathbf{F}_{\text{MRI_Radon}_{10}} - \mathbf{F}\| = 63,3179$, mostrado na fig.(7.09h). Vale ressaltar que junto com o algoritmo BFP utilizou-se o filtro Ram-Lak; dessa forma a adição de filtros não resolveu o problema de mal condicionamento do kernel da matriz conforme já discutido nos capítulos anteriores. Além disso, a adição de mais filtros também não resolveria o problema, só propagaria o erro.

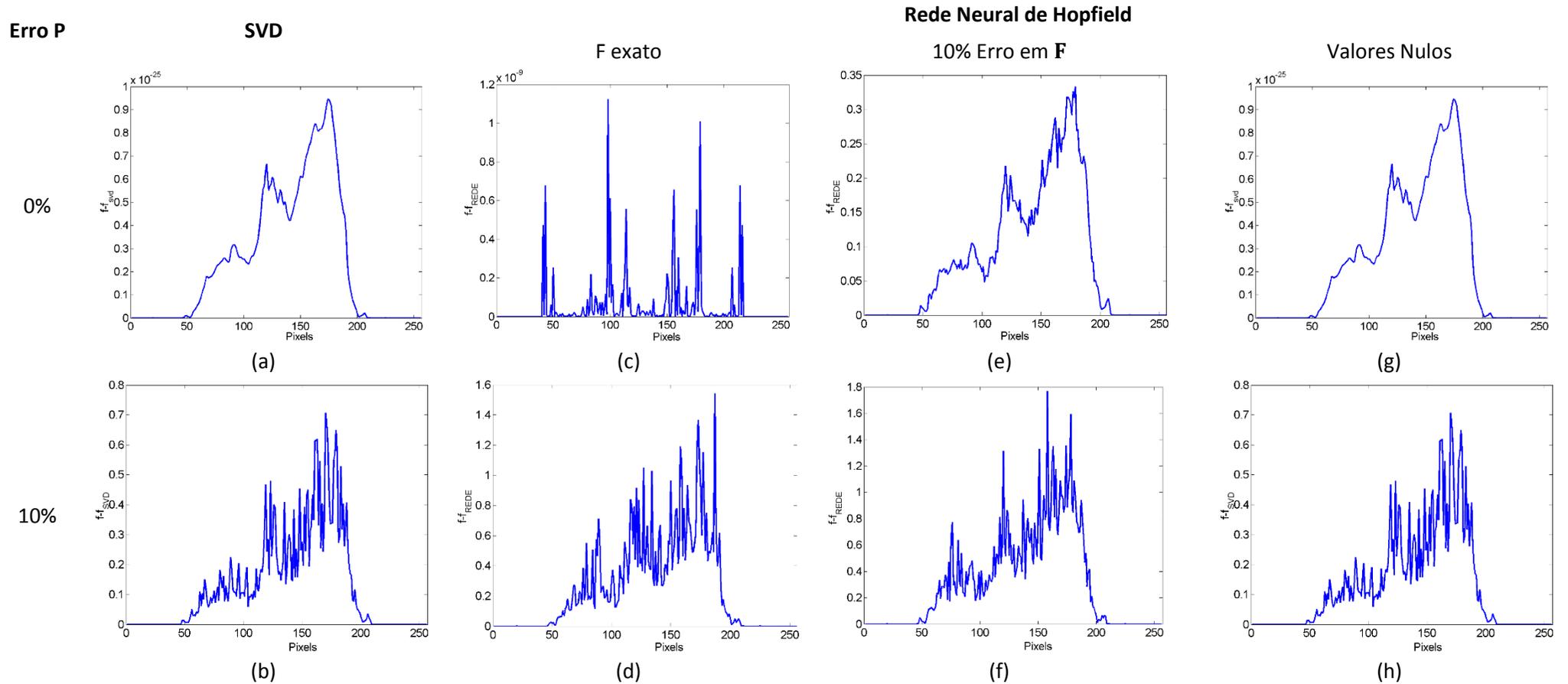
As fig.(7.09e,f) apresentam as imagens reconstruídas de RMN com resolução espacial 256x256 usando o algoritmo SVD com truncamento no posto da matriz \mathbf{A} e com os dados de projeção $\mathbf{P}_{\text{MRI_Tc}}$. Os erros residuais são mostrados nas fig.(7.10a) em função da coluna reconstruída, indicando que a solução encontrada representa uma excelente solução numérica do problema. Já o resultado para a norma da diferença entre a solução encontrada e a imagem original em função da coluna da imagem de ressonância magnética 256x256 encontra-se na fig.(7.11a), e informa que a solução encontrada pode ser considerada apenas como uma solução de mínimo local. Como pode ser observado na f.(7.09e), a imagem reconstruída apresenta-se desfocada com em relação à imagem original, fato esse representado pela diminuição do contraste da imagem. A norma da solução também é apresentada na fig.(7.12a). Erros aleatórios de 10% foram adicionados e os resultados foram similares conforme mostram as fig.(7.10b-7.12b).

Figura 7.10 – Valores dos erros residuais $\|AF - P\|$ em função da coluna reconstruída de uma imagem de RMN com resolução espacial 256x256 usando o algoritmo a,b) SVD e c-h) rede neural de Hopfield.



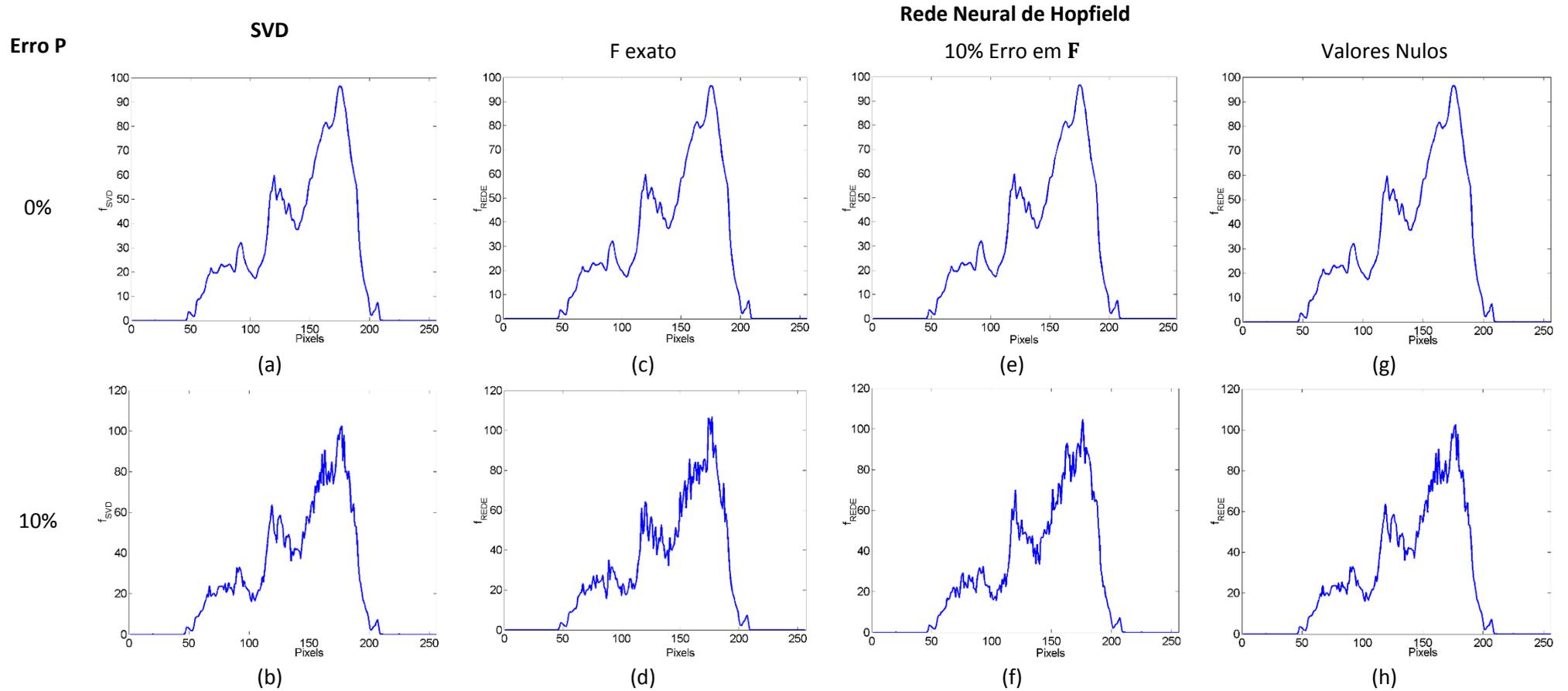
Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 7.11 – Valores da norma da diferença entre a imagem recuperada e a imagem original de RMN com resolução espacial 256x256 $\|F_{\text{Reconstruída}} - F\|$ em função da coluna reconstruída usando o algoritmo a,b) SVD e c-h) rede neural de Hopfield.



Fonte: Ferreira, 2016.

Figura 7.12 – Valores da norma da solução $\|F_{\text{Reconstruído}}\|$ em função da coluna reconstruída de uma imagem de RMN com resolução espacial 256x256 usando o algoritmo a,b) SVD e c-h) rede neural de Hopfield.



Fonte: Ferreira, 2016.

As imagens de RMN com resolução espacial 256x256 reconstruídas utilizando a rede neural de Hopfield com os dados de projeção $P_{MRI_{Tc}}$ e com os valores iniciais dos estados dos neurônios iguais a zero e com um valor aleatório de até 10% diferente da imagem original são mostradas nas fig.(7.09g-l). As normas do resíduo, da diferença entre a solução da imagem original e da solução em função da coluna da imagem são apresentadas nas fig.(7.09-7.11c-h). Pode-se perceber que o erro residual é da ordem de 10^{-7} , indicando que a imagem recuperada é uma das múltiplas soluções do problema, e a diferença com a imagem original sinaliza uma boa concordância entre as imagens, o que faz deste o melhor resultado de reconstrução obtido entre os métodos propostos.

Os ótimos resultados da rede para a recuperação das imagens de RMN com resolução espacial 256x256 podem ser explicados pela não inversão matricial do kernel, e ainda pelo critério de convergência da rede, que sempre aprimora a condição inicial fornecida aos estados dos neurônios. Dessa forma, se alguma informação sobre a imagem for fornecida inicialmente aos neurônios, a imagem recuperada sempre terá um menor valor de erro residual. Vale ressaltar que não foram utilizados filtros na reconstrução das imagens pela rede, demonstrando assim a robustez da técnica em minimizar as distorções e aumentar o contraste da imagem.

É importante destacar que na metodologia proposta, usando a rede neural de Hopfield para reconstruir as imagens de RMN analisadas, apenas dois ângulos de varredura nos dados experimentais são necessários para a recuperação de uma imagem de boa qualidade, ao contrário da inspeção em 180 graus usada nas metodologias usuais. Acredita-se que este resultado é de grande significado econômico e experimental para a realização dos experimentos.

7.3.2 – Simulações de Reconstrução em Imagem de Ressonância Magnética

Como a reconstrução de imagens depende de uma direção do fenômeno em análise, melhorias nos parâmetros que geram o sinal, como susceptibilidade do tecido, administração de agentes de contrastes ou distribuição de T_2 também são possíveis. Assim, em um primeiro momento levou-se em conta a diversidade espacial do campo magnético aplicado em cada pixel de uma imagem de ressonância simulada, contendo tecido nervoso cerebral composto de

60% de massa branca e 40% de massa cinzenta. Os tempos de relaxação usados nesses cálculos são os mostrados na tab.(7.02).

A magnetização total em cada elemento de imagem simulada de ressonância magnética pode ser escrita como uma distribuição do tempo de relaxação transversal, T_2 , como ilustra a eq. (7.05).^[150,151]

$$M_{xy} = \sum P(\lambda_i) e^{-t\lambda_i}, \text{ sendo } \lambda_i = \frac{1}{T_2^i} \quad \text{Eq. 7.05}$$

Sendo $P(\lambda_i)$ a probabilidade de ocorrência de cada processo e λ_i a taxa de decaimento deste. A eq.(7.05) pode ser reescrita como uma equação integral de Fredholm de primeira ordem, descrita no segundo capítulo desta tese, se a função densidade de probabilidade for contínua no tempo é descrita como $f(\lambda) = \frac{P(\lambda)}{\Delta\lambda}$.^[150,151]

Portanto, a partir das curvas de decaimento do sinal simuladas de ressonância em um tecido cerebral em questão, é possível determinar a função densidade de probabilidade, $f(\lambda)$, e, conseqüentemente, o tempo de relaxação do próton T_2 . Esse processo se caracteriza como um problema inverso mal condicionado, necessitando assim de um algoritmo robusto como a rede neural para a sua resolução.

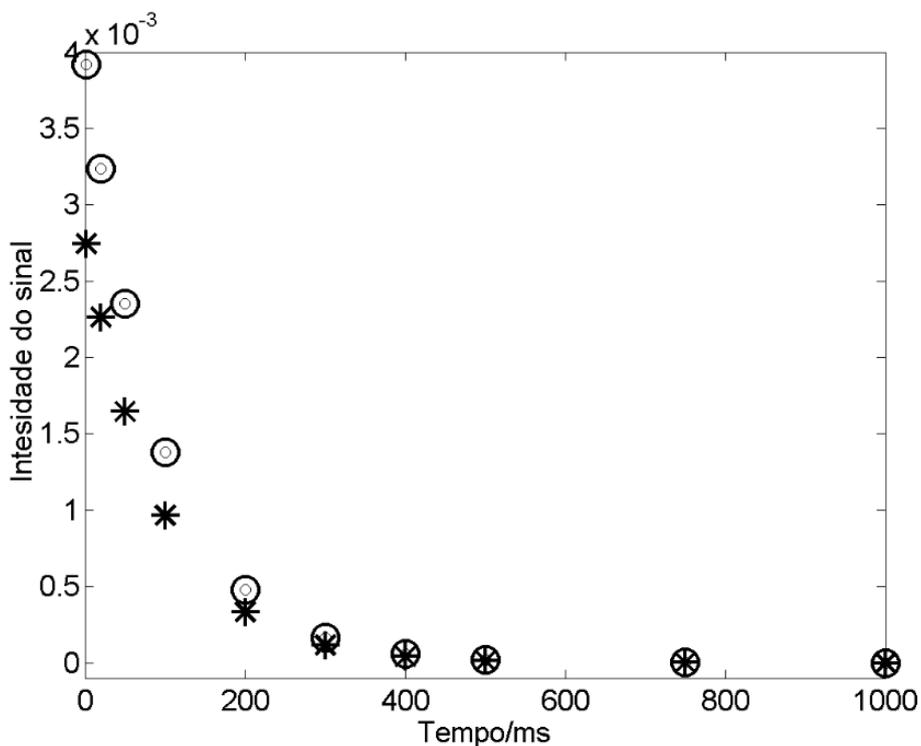
A composição cerebral com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta é teórica e foram consideradas nas simulações. As curvas simuladas do decaimento do FID pode ser representada matematicamente pela transformada inversa de Laplace (ILT do inglês *inverse Laplace transform*). Para isso utilizou-se uma função biexponencial, como mostra a eq.(7.06), que representa a curva exponencial de decaimento teórico de T_2 .

$$g(t) = \sum_{i=1}^2 A_i e^{-\alpha_i t} \quad \text{Eq. 7.06}$$

Sendo $g(t)$ o FID, A e α as constantes de amplitude e o inverso do tempo de relaxação T_2 , respectivamente.

Considerando erros de 0 a 30% na curva simulada de T_2 , determinaram-se por meio desta as constantes A_1 e A_2 , pela amplitude, e α_1 e α_2 , pela taxa de decaimento. O resultado é mostrado na fig.(7.13) para a curva simulada sem e com 30% de erro nos dados. As constantes calculadas são apresentadas na tab.(7.04).

Figura 7.13 – Curvas simuladas do FID para a composição cerebral com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta obtidas pela transformada inversa de Laplace sem (o) e com 30% (*) de erro.



Fonte: Ferreira, 2016.

Tabela 7.04 – Parâmetros utilizados no ajuste biexponencial representado na eq. (7.06).

% erro nos dados simulados	Valores			
	A ₁	A ₂	α ₁	α ₂
0	-2,5033	3,4173	0,0478	0,0301
5	-2,3221	3,2832	0,0478	0,0301
10	-2,8014	3,7265	0,0478	0,0301
15	-2,9011	3,6598	0,0478	0,0301
20	-3,3614	4,0614	0,0478	0,0301
25	-1,5220	2,6049	0,0478	0,0301
30	-3,6318	4,5133	0,0478	0,0301

Fonte: Ferreira, 2016.

A partir dos dados teóricos determinados pelas curvas de decaimento do sinal, os valores de T_2 para a composição cerebral com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta foram calculadas utilizando os métodos ILT e Rede neural de Hopfield, e esses são mostrados na tab.(7.05).

Tabela 7.05 – Valores de T_2 para a composição cerebral com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta determinados por ILT e pela rede.

% erro dados simulados	T_2 (ms)	
	ILT	Rede Neural de Hopfield
0	95,5238	95,5224
5	95,5388	95,5224
10	95,6465	95,5224
15	95,7518	95,5224
20	95,7597	95,5224
25	95,8541	95,5224
30	95,9769	95,5224

Fonte: Ferreira, 2016.

Pela tab.(7.05) percebe-se que o método ILT mostrou-se sensível na determinação dos valores de T_2 ao inserir erros nos dados simulados. Os valores de T_2 obtidos pela rede neural mostrados na tab.(7.05) foram obtidos pelo máximo da curva de distribuição de T_2 , e percebe-se que mesmo inserindo 30% de erro nos dados o máximo da curva manteve-se inalterado. Nesta metodologia assume-se que os spins presentes na amostra sentem o campo magnético de acordo com sua posição espacial e assim a representação por um único vetor de magnetização médio não é adequado. A distribuição de T_2 para a amostra hipotética representa os diferentes valores de T_2 que os vetores de magnetização médios locais podem assumir, devido à não homogeneidade do campo. Já os valores determinados pela ILT considera um único vetor de magnetização médio, portanto sendo representados por um único valor da constante. Dessa forma, calculou-se o erro dos valores de T_2 com relação à diferença entre os valores recuperados no problema direto e os valores simulados. Os erros residuais são mostrados na tab.(7.06).

Tabela 7.06 – Valores de erros residuais dos dados simulados obtidos a partir da transformada inversa de Laplace e da rede neural de Hopfield.

% erro nos dados simulados	ILT	Rede Neural de Hopfield
	$\ Kf - g\ _2^2 \cdot 10^{-5}$	$\ KV - g\ _2^2 \cdot 10^{-5}$
0	2,5848	1,9770
5	27,167	2,4737
10	56,084	4,3987
15	85,030	6,5932
20	113,98	8,8529
25	142,94	11,134
30	171,89	14,229

Fonte: Ferreira, 2016.

Conforme mostra a tab.(7.06) a rede neural de Hopfield, mesmo com altos erros de 30% nos dados, recuperou o valor de T_2 para o tecido simulado de maneira mais eficaz quando comparado à transformada inversa de Laplace. Esses resultados corroboram a hipótese que a heterogeneidade do campo magnético afeta de forma significativa o comportamento do material em análise e, conseqüentemente, uma distribuição dos valores de T_2 descreve melhor o fenômeno de relaxação. Assim a distribuição de T_2 obtida pela rede neural de Hopfield é ilustrada na fig.(7.14).

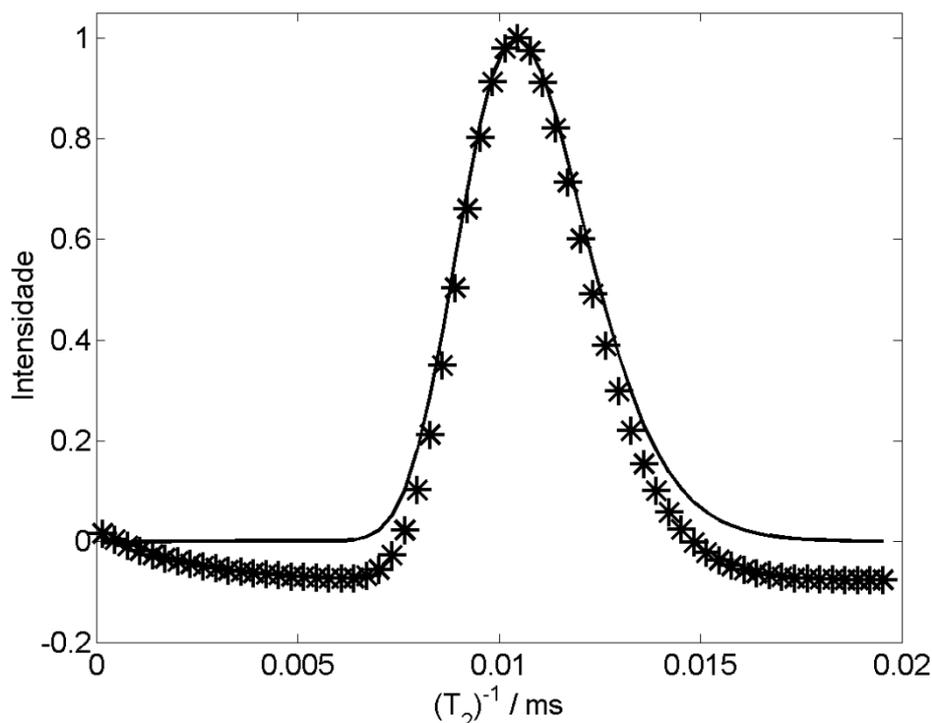
Nota-se pela fig.(7.14) que o máximo da curva de distribuição de T_2 mesmo inserindo 30% de erro nos dados simulados manteve-se inalterado em 95,524 ms. Este valor é próximo de 95,5 ms, sendo esse determinado por uma média ponderada na qual levou-se em consideração os tempos de relaxação das massas branca e cinzenta e suas composições. Isso demonstra a robustez da rede neural de Hopfield frente a outros métodos matemáticos, podendo essa metodologia ser aplicada a dados reais de FID.

Nesse trabalho verificou-se a eficácia da função distribuição de T_2 , mesmo em condições simuladas, ao invés de um valor único do parâmetro em um dado pixel de uma imagem simulada de ressonância em um campo heterogêneo. A rede neural de Hopfield se mostrou uma ferramenta poderosa em dados simulados de imagens de ressonância mesmo frente a altos erros nas condições iniciais dos neurônios.

A metodologia apresentada nesse trabalho mostra através de seus resultados, ainda de forma preliminar, ser uma ferramenta promissora nos estudos de imagens em ressonância

e uma boa razão para ser aplicadas em próximos passos como utilização de dados experimentais.

Figura 7.14 – Curvas de distribuições de T_2 para a composição cerebral com 60% de massa branca e 40% de massa cinzenta teóricas obtidas pela rede neural de Hopfield pela rede sem (-) e com 30% (*) de erro.



Fonte: Ferreira, 2016.

7.4 – CONCLUSÃO

O processo de reconstrução da imagem consiste na determinação da distribuição espacial dos coeficientes de absorção do objeto ou distribuição espacial das intensidades dos pixels a partir de dados macroscópicos de projeções da imagem. Essa relação ocorre através da transformada de Fourier e, embora o problema seja linear, a matriz espaço k das imagens é mal condicionada e o problema é classificado como problema inverso mal colocado, o que requer procedimentos matemáticos robustos para sua resolução.

Nesse trabalho utilizou-se uma imagem de ressonância de um cérebro de resolução espacial 256x256, em que foram determinados os dados de projeção pela transformada de Radon e pelo formalismo matricial. Neste caso, o kernel **A** foi estabelecido considerando-se dois ângulos de projeção e dez pixels ao longo da linha de projeção. Os algoritmos testados para a reconstrução da imagem foram a transformada inversa de Fourier, a retroprojeção com adição de filtro Ram-Lak, a Decomposição em Valores Singulares e a Rede Neural de Hopfield. Em todos os casos a Rede Neural se mostrou a técnica mais promissora, gerando imagens com maior resolução, alto contraste e fiéis à imagem original mesmo quando erros de 10% foram inseridos no valor inicial dos neurônios.

É interessante destacar que no formalismo matricial adotado, apenas dois ângulos de varredura nos dados experimentais são necessários para a reconstrução de uma imagem de boa qualidade, ao contrário da inspeção em 180 graus usada na metodologia de retroprojeção com ou sem filtro. Acredita-se que este resultado é de grande significado econômico e experimental para a realização dos experimentos e na área de processamento de imagens, de modo que a metodologia aqui proposta não se restringue a imagens médicas de TC e ressonância.

CAPÍTULO 08 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A área de problemas inversos é uma área multidisciplinar que cresce constantemente, e uma descrição matemática visa facilitar o entendimento de suas causas e de suas consequências. Na maioria das vezes, a resolução dos problemas mal condicionados, devido às suas características matemáticas peculiares, requer técnicas mais elaboradas como a rede neural artificial que tem-se mostrado uma poderosa ferramenta. Assim, este trabalho buscou resolver os problemas mal condicionados das áreas de cinética química e de imagens médicas por meio de dois tipos de rede neural: MLP e Hopfield.

O processo de decomposição térmica de fármacos antirretrovirais Efavirenz e Lamivudina presentes no coquetel anti-HIV assim como a decomposição de espumas rígidas de poliuretano com e sem adição de alumina proveniente de rejeito industrial foi estudado usando a rede MLP, uma vez que modelos cinéticos descritos na literatura se assemelham ao impulso nervoso da rede. As quatro redes MLP propostas utilizaram os onze modelos físicos como as funções ativação na camada intermediária e propiciaram menores erros residuais quando comparados aos ajustes individuais do modelo, indicando o melhor modelo cinético para a descrição do fenômeno.

O fenômeno de combustão do metano foi estudado através da obtenção dos parâmetros cinéticos fazendo o uso da rede neural de Hopfield que possui características dinâmicas que se assemelham às equações diferenciais propostas pelo modelo modificado de Westbrook-Dryer. A metodologia de recuperação das constantes cinéticas proposta foi confrontada com os métodos matemáticos Simplex e Levenberg-Marquardt utilizados em programas comerciais da área e apresentou melhores resultados mesmo quando erros de 10% nas concentrações iniciais foram adicionados.

A metodologia proposta de reconstrução das imagens médicas de TC e RMN simuladas e reais com diferentes resoluções espaciais baseou-se na técnica de retroprojeção e fez uso da rede neural de Hopfield para resolver o mal condicionamento das matrizes envolvidas no processo. Nessa proposta fez-se uso de apenas dois ângulos de varredura nos dados experimentais, ao contrário da inspeção em 180 graus, usada na metodologia de retroprojeção com filtro. Dessa forma as imagens reconstruídas por essa metodologia apresentaram melhores resultados tanto no contraste quanto na nitidez, frente aos outros

métodos usados. Também foram realizados diversos testes de estabilidade na rede proposta e em todos os resultado foram satisfatórios.

É interessante enfatizar que em todos os problemas estudados neste trabalho a rede neural, tanto a MLP quanto a de Hopfield, foi bastante eficiente, mostrando ser uma poderosa ferramenta matemática frente a outras técnicas convencionais. Também destaca-se sua flexibilidade com relação a aplicação em diferentes áreas e com diversos objetivos. Dessa forma, as metodologias utilizadas e desenvolvidas nos cinco trabalhos podem ser estendidas a diversas áreas da ciência, garantindo, assim, a este estudo um grande significado econômico e experimental para a área da cinética química e de imagens.

Com relação aos cinco trabalhos apresentados nessa tese, é interessante ressaltar:

- 1) O trabalho de modelamento da combustão do metano foi publicado na forma de artigo na revista química nova, e se encontra disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol36No2_262_10-AR12507.pdf
- 2) Os resultados obtidos pelos fármacos anti-HIV Efavirenz e Lamivudina já foram submetidos na forma de artigo em revista indexada, e, nesta data, encontra-se em processo de revisão.
- 3) Os resultados obtidos pelas espumas rígidas de poliuretano, com glicolato como reticulador, sem e com adição de 10% de alumina proveniente de rejeito industrial, estão em processo de redação, e oportunamente será submetido na forma de artigo a uma revista indexada.
- 4) Os resultados dos dois trabalhos de decomposição de análise térmica, fármacos anti-HIV e espumas rígidas de PU, apresentados no congresso internacional CEEC-TAC3 foram muito bem recebidos pelos pesquisadores presentes.
- 5) O trabalho referente à reconstrução de imagem de TC está sendo submetido a revista indexada, com resultados de reconstrução de uma imagem real de um paciente.
- 6) Os resultados da reconstrução de imagens de ressonância magnética nuclear estão em processo de redação e em breve será submetido com dados experimentais na forma de artigo a uma revista indexada.

E como perspectivas futuras destacam-se:

- ✓ Estudo de outras etapas do processo de combustão do metano, assim como a certificação de outros modelos utilizados para descrever esse fenômeno.
- ✓ Determinação da distribuição do tempo de residência do metano no processo de combustão em motores automotivos.
- ✓ Estudo de outros processos químicos e seus modelos através da rede neural artificial, em especial, a rede de Hopfield.
- ✓ Aplicação da teoria isoconversional no estudo cinético das substâncias aqui apresentadas.
- ✓ Comparação entre a teoria dos modelos cinéticos e a teoria isoconversional das substâncias aqui apresentadas.
- ✓ Determinação dos parâmetros termodinâmicos no estado de ativação pela rede neural artificial através de dados experimentais de análise térmica das substâncias aqui apresentadas.
- ✓ Realização da reconstrução de imagens a partir de dados experimentais em imagens de TC, bem como a determinação da distribuição de coeficientes de absorção.
- ✓ Realização da reconstrução de imagens a partir de dados experimentais do FID em imagens de RMN.
- ✓ Determinação da forma de pulsos de rf, susceptibilidade magnética do material através da bobina, distribuição de frequências e de relaxação a partir da distribuição de densidade espacial dos spins nucleares (imagem), obtida no item anterior.
- ✓ Extração de imagens de RMN dados e /ou a distribuição dos coeficientes de difusão dos agentes de contrastes em sistemas de interesse.
- ✓ Determinação qualitativa e quantitativa da concentração de uma espécie em imagens de microscopia.

REFERÊNCIAS

- [1] BRAGA, J. P. **Problemas inversos**. Notas não publicadas.
- [2] VELHO, H. F. C. **Problemas Inversos: Conceitos Básicos E Aplicações**. Nova Friburgo, 2002. 17p. Disponível em: <http://www.sbmac.org.br/bol/boletim_2002/campos-velho-4emc.pdf>. Acessado em: 31 jun. 2016.
- [3] DE CEZARO, A.; DE CEZARO, F. T. **Problemas Inversos em Tomografias: Notas em Matemática Aplicada**. São Carlos: SBMAC, v.59, 2012. 132p. Disponível em <http://www.sbmac.org.br/arquivos/notas/livro_59.pdf>. Acessado em: 31 jun. 2016.
- [4] GROETSCH, C. W. **Inverse problems in the Mathematical Sciences**. Vieweg Verlag, Wiesbaden/Braunschweig, Germany, 1993. ISBN 3-528-06545-1.
- [5] RADON, J. **Über die Berstimmung von Funktionen durch ihre Intergralwerte langs gewisser Mannigfaltigkeiten, Berichte Sachsische Akademie der Wissenschaften, Leipzig**. Mathematics Physics, Kl, v.69, p.262–267, 1917. Tradução por R. Lohner disponível em: <http://people.csail.mit.edu/bkph/courses/papers/Exact_Conebeam/Radon_English_1_917.pdf>. Acessado em: 31 jun. 2016.
- [6] ABEL, N. H.; SYLOW, L.; LIE, S. **Memoires publies par Abel**. Oeuvres completes de Niels Henrik Abel. Grøndahl & Søn, 1881. 992p.
- [7] HADAMARD, J. **Le probleme de gauchy et les equations aux derives partielles lineaires hyperboliques**. Paris: Hermann, 1932. 542p.
- [8] ALIFANOV, O. M. Solution of an inverse problem of heat conduction by iteration methods. **Journal of Engineering Physics**, v.26, p.471-476, 1974.
- [9] AMBARTSUMIAN, V. A. On Some Trends in the Development of Astrophysics. **Annual Review of Astronomy & Astrophysics**. v.18, p.1-13, 1980. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/1980ARA&A..18....1A>>. Acessado em: 31 jun. 2016.
- [10] BRAGA, J. P. Numerical comparison between Tikhonov regularization and singular value decomposition methods using the L curve criterion. **Journal of Mathematical Chemistry**. v.29, n.02, p.151-161, 2001.

- [11] FERREIRA, B. D. L. **Problemas Diretos e Inversos em Cinética Química e Ressonância Magnética Nuclear**. Belo Horizonte, 2012. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Química) - Departamento de Química – ICEX, UFMG, 2012.
- [12] TIKHONOV, A. N.; GONCHARSKY, A. V. **Ill-Posed Problem in Natural Sciences**. Moscow: Mir Publishers, 1987. 344p.
- [13] VEMURI, V.; JANG, G. S. Inversion of Fredholm integral equations of the first kind with fully connected neural networks. **Journal of the Franklin Institute**. v.329, n.02, p.241-257, 1992.
- [14] HAYKIN, S. **Neural Networks: A Comprehensive Foundation**. New York: Macmillan College Publishing, 1994. 696p.
- [15] HANSEN, C. **Rank-deficient and Discrete Ill-posed Problems - Numerical Aspects of Linear Inversion**. Philadelphia: SIAM, 1998. 247p.
- [16] BRAGA, J. P. **Álgebra Linear**. Notas não publicadas.
- [17] LEON, S. J. **Álgebra Linear com Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 1998. 390p.
- [18] FORSYTHE, G. E.; MALCOLM, M. A.; MOLER, C.B. **Computer methods for mathematical computations**. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1977. 270p.
- [19] XU, H. An SVD-like matrix decomposition and its applications. **Linear Algebra and its Applications**. v.368, p.1-24, 2003.
- [20] HAYKIN, S. **Neural Networks - A Comprehensive Foundation**. New Jersey: Prentice-Hall PRT, 1997. 768p.
- [21] BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. C. P. L. F.; LUDERMIR, T. B. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 260p.
- [22] WILDE, P. **Neural Network Models: Theory and Projects**. London: Springer Verlag, 1997. 174p.
- [23] MCCULLOCH, W.; PITTS, W. A Logical Calculus of the Ideas Immanent In Nervous Activity. **Bulletin of Mathematical Biophysics**. v.05, p.115-133, 1943.
- [24] HAGAN, M. T.; DEMUTH, H. B.; BEALE, M. **Neural Network Design**. Boston: PWS Publishing Co, 1996. 1012p.
- [25] RUMELHART, D. E.; MCCLELLAND, J. L.; CORPORATE PDP Research Group. **Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition, vol. 1: Foundations**. MIT Press, 1986. 547p.

- [26] WORKALEMAHU, T. **Singular Value Decomposition in Image Noise Filtering and Reconstruction**. Georgia, 2008. 59p. Theses (Master of Science) – Department of Mathematics and Statistics, Georgia State University, 2008.
- [27] SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P.; YOSHIDA, M. I. Artificial neural network applied to solid state thermal decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.74, n.03, p.811-818, 2003.
- [28] SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P.; YOSHIDA, M. I. Competition between kinetic models in thermal decomposition: analysis by artificial neural network. **Thermochimica Acta**. v.412, n.01-02, p.107-111, 2004.
- [29] HOPFIELD, J. J. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v.79, p.2254-2558, 1982.
- [30] HOPFIELD, J. J. Neurons with graded response have collective computational properties like those of two-state neurons. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v.81, p.3088-3092, 1984.
- [31] HOPFIELD, J. J.; TANK, D. W. Neural computation of decisions in optimization problems. **Biological Cybernetics**. v.52, p.141-152, 1985.
- [32] LEMES, N. H. T.; SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P. Potential energy function from second virial data using sensitivity analysis. **Inverse Problems in Science and Engineering**. v.14, n.06, p.581-587, 2006.
- [33] TSENG, A.; SEET, J.; PHILLIPS, E J. The evolution of three decades of antiretroviral therapy: challenges, triumphs and the promise of the future. **British Journal of Clinical Pharmacology**. v.79, n.02, p.182-194, 2014.
- [34] GALWEY, A.K. Solid state reaction kinetics, mechanisms and catalysis: a retrospective rational review. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v.114, n.01, p.1-29, 2014.
- [35] TSENG, A.; SEET, J.; PHILLIPS, E J. The evolution of three decades of antiretroviral therapy: challenges, triumphs and the promise of the future. **British Journal of Clinical Pharmacology**. v.79, n.02, p.182-194, 2014.
- [36] ARAÚJO, A. A. S.; STORPIRTIS, S.; MERCURI, L. P.; CARVALHO, F. M. S.; FILHO, M. S.; MATOS, J. R. Thermal analysis of the antiretroviral zidovudine (AZT) and evaluation of the compatibility with excipients used in solid dosage forms. **International Journal Of Pharmaceutics**. v.260, n.02, p.303-314, 2003.

- [37] SOUZA, M. V. N.; ALMEIDA, M. V. Drogas anti-HIV: passado, presente e perspectivas futuras. **Química Nova**. v.26, n.03, p.366-372, 2003.
- [38] VIANA, O. S.; ARAUJO, A. A. S.; SIMOES, R. A.; SOARES, J. L.; MATOS, C. R. S.; GRANGEIRO-JUNIOR, S.; LIMA, C. M.; ROLIM-NETO, P. J. Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Efavirenz and Compatibility Studies with Selected Excipients. **Latin American Journal of Pharmacy**. v.27, n.02, p.211-216, 2008.
- [39] FANDARUFF, C.; ARAYA-SIBAJA, A. M.; PEREIRA, R. N.; HOFFMEISTER, C. R. D.; ROCHA, H. V. A.; SILVA, M. A. S. Thermal behavior and decomposition kinetics of efavirenz under isothermal and non-isothermal conditions. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**. v.115, n.03, p.2351-2356, 2014.
- [40] VERONESE, V. B.; MENGER, R. K.; FORTE, M. M. D. C.; PETZOLD, C. L. Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. **Journal of Applied Polymer Science**. v.120, n.01, p.530-537, 2011.
- [41] HENTSCHEL, T.; MÜNSTEDT, H. Kinetics of the molar mass decrease in a polyurethane melt: a rheological study. **Polymer**. v.42, n.07, p.3195-3203, 2001.
- [42] DEMIRYÜREK, O.; KOÇ, E. Predicting the unevenness of polyester/viscose blended open-end rotor spun yarns using artificial neural network and statistical models. **Fiber and Polymers**. v.10, n.02, p.237-245, 2009.
- [43] ASHIDA, K. **Polyurethane and related foams: chemistry and technology**. Boca Raton: CRC Press Editions, 2007. 175p.
- [44] EAVES, D. Rigid polyurethane foams. In: **Handbook of Polymer**, ed. D.Eaves., Shawbury: Rapra Technology Limited, 2004. pp.55-84.
- [45] CHUAYJULJIT, S.; MAUNGCHAREON, A.; SAVARI, O. Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**. v.29, n.02, p.218-225, 2010.
- [46] OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. New York: Hanser, 1994.
- [47] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2000. 244p.
- [48] SATO, T. Thermal decomposition of aluminium hydroxides to aluminas. **Thermochimica Acta**. v.88, n.01, p.69-84, 1985.
- [49] THIRUMAL, M.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; MANJUNATH, B. S.; NAIK, Y. P. Mechanical, morphological and thermal properties of rigid polyurethane foam: effect of the fillers. **Cellular Polymers**. v.26, n.04, p.245-259, 2007.

- [50] GU, R.; SAIN, M. M.; KONAR, S. K. A feasibility study of polyurethane composite foam with added hardwood pulp. **Industrial Crops and Products**. v.42, n.01, p.273-279, 2013.
- [51] FEYZ, E.; JAHANI, Y.; ESFANDEH, M. Effect of a nanoclay/triphenyl phosphate hybrid system on the fire retardancy of polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blend. **Journal of Applied Polymer Science**. v.120, n. 06, p.3435-3442, 2011.
- [52] HATAKEYEMA, H.; TANAMACHI, N.; MATSUMURA, H.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, T. Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**. v.431, n.01-02, p.155-160, 2005.
- [53] Yeremin, F. N.; **The Foundations of Chemical Kinetics**, Mir: Moscow, 2001.
- [54] GALWEY, K.; BROWN, M. E. Kinetic Models for solid state reactions. **Series: Studies in Physics and Theoretical Chemistry**. v. 86, p.75-115, 1999.
- [55] RODANTE, F.; VECCHIO, S.; TOMASSETTI, M. Multi-step decomposition processes for some antibiotics: A kinetic study. **Thermochimica Acta**. v.394, n.01, p.7-18, 2002.
- [56] Tompkins, P. W. M.; In **Chemistry of the Solid State**, ed. Garner, W. E.; London: Butterworths Scientific Publication, 1983. pp.184–211.
- [57] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**. v.07, n.12, p.1103-1112, 1939.
- [58] TARRÍO-SAAVEDRA, J.; LÓPEZ-BECEIRO, J.; NAYA, S.; FRANCISCO-FERNÁNDEZ, M.; ARTIAGA, R. Simulation study for generalized logistic function in thermal data modeling. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**. v.118, n.02, p.1253-1268, 2014.
- [59] YOSHIDA, M. I.; SILVA, V. R.; PINTO, P. C .C.; SANT´ANNA, S. S.; SILVA, M. C.; CARVALHO, C. F. Effect of alkali treatment on mechanical and thermal properties of Kenaf fiber-reinforced thermoplastic polyurethane composite. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**. v.109, n.03, p.1429-1433, 2012.
- [60] MANSHA, M.; SALEEMI, A. R.; GHAURI, B. M. Kinetic models of natural gas combustion in an internal combustion engine. **Journal of Natural Gas Chemistry**. v.19, n.01, p.06-14, 2010.
- [61] FRENKLACH, M.; WANG, H.; RABINOWITZ, J. M. Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method—combustion of methane. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.18, n.01, p.47-73, 1992.

- [62] <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/poluentes-atmosf%C3%A9ricos>>. Acessado em: 31 maio 2016.
- [63] BOUDGHENE STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E. Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.06, n.05, p.433-455, 2002.
- [64] ARCOUMANIS, C.; BAE, C.; CROOKES, R.; KINOSHITA, E. D. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. **Fuel**. v.87, n.07, p.1014-1030, 2008.
- [65] DAJUN, Y.; FENGQI, Y.; SNYDER, S. W. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. **Computers and Chemical Engineering**. v.66, n.04, p.36-56, 2014.
- [66] SIMS, R. E. H.; MABEE, W.; SADDLER, J. N.; TAYLOR, M. An overview of second generation biofuel Technologies. **Bioresource Technology**. v.101, n.06, p.1570-1580, 2010.
- [67] DANG, P. H.; HUU, H. N.; WENSHAN, G. A mini review on renewable sources for biofuel. **Bioresource Technology**.v.169, n.01, p.742-749, 2014.
- [68] PORPATHAM, E.; RAMESH, A.; NAGALINGAM, B. Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. **Fuel**. v.87, n.07, p.1651-1659, 2008.
- [69] YIN, J.; SU, S.; YU, X. X.; WENG, Y. Thermodynamic characteristics of a low concentration methane catalytic combustion gas turbine. **Applied Energy**. v.87, n.06, p.2102-2106, 2010.
- [70] KARAGIANNIDIS, S.; MANTZARAS, J.; BOULOUCHOS, K. Stability of hetero-/homogeneous combustion in propane- and methane-fueled catalytic microreactors: Channel confinement and molecular transport effects. **Proceedings of the Combustion Institute**. v.33, n.02, p.3241-3249, 2011.
- [71] WESTBROOK, C.K.; CREIGHTON, J.; LUND, C.; DRYER, F. L. A numerical model of chemical kinetics of combustion in a turbulent flow reactor. **The Journal of Physical Chemistry**. v.81, n.25, p.2542-2554, 1977.
- [72] BATTIN-LECLERC, F. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.34, n.04, p.440-498, 2008.

- [73] BENDTSEN, A. B.; GLARBORG, P.; DAM-JOHANSEN, K., Low temperature oxidation of methane: the influence of nitrogen oxides. **Combustion Science and Technology**. v.151, n. 06, p.31-71, 2000.
- [74] DINC, C.; ARSLAN, H.; MEHDIYEV, R. CO₂ Emission Reduction Using Stratified Charge in Spark-Ignition Engines. **Energy & Fuels**. v.23, n.04, p.1781-1785, 2009.
- [75] HAUTMAN, D. J.; DRYER, F. L.; SCHUG, K. P.; GLASSMAN I. A multiple-step overall kinetic mechanism for the oxidation of hydrocarbons. **Combustion Science and Technology**. v.25, n.05, p.219-235, 1981.
- [76] LIN, K. C.; LAI, J. Y. W.; VIOLI, A. The role of the methyl ester moiety in biodiesel combustion: A kinetic modeling comparison of methyl butanoate and *n*-butane. **Fuel**. v.92, n. 01, p.16-26, 2012.
- [77] OLSON, D. B.; GARDINER JR., W. C. An evaluation of methane combustion mechanisms. **The Journal of Physical Chemistry**. v.81, n.25, p.2514-2519, 1977.
- [79] FONSECA, A. A.; CAMPINHO, M. A.; ARBILLA, G.; CORRÊA, S. M. Modelagem Numérica de Sistemas Cinéticos Complexos. **Química Nova**.v.19, n.02, p.108-115, 1996.
- [80] Adžić, M.; Fotev, V.; Jovičić, V.; Milivojević, A.; Milekić, G.; Adžić, V.; Bogner, M. Potentials for Usage of Significantly Reduced Chemical Mechanisms in Numerical Modeling of Combustion Processes. **FME Transactions**. v. 36, n.01, p.01-07, 2008.
- [81] SMITH, G. P.; GOLDEN, D. M.; FRENKLACH, M.; MORIARTYM N. W.; EITENEER, B.; GOLDENBERG, M.; BOWMAN, C. T.; HANSON, R. K.; SONG, S.; GARDINER, W. C. Jr.; LISSIANSKI, V. V.; ZHIWEI, Qin. **GRI-Mech**. Disponível em: <http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/>. Acessado em: 20 maio 2016.
- [82] WESTBROOK, C. K.; DRYER, F.L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. **Combustion Science and Technology**. v.27, n.01, p.31-43, 1981.
- [83] WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.10, n.01, p.01-57, 1984.
- [84] FERREIRA, B. D. L; PAULO, J. M.; BRAGA, J. P.; SEBASTIÃO, R. C. O. Methane combustion kinetic rate constants determination: an ill-posed inverse problem analysis. **Química Nova**.v.36, n.02, p.262-266, 2013.
- [85] ANDERSEN, J.; RASMUSSEN, C. L.; GISELSSON, T.; GLARBORG, P. Global Combustion Mechanisms for Use in CFD Modeling under Oxy-Fuel Conditions. **Energy & Fuels**. v.23,

- n.03, p.1379-1389, 2009.
- [86] GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing**. Massachusetts: Person, 2002. 976p.
- [87] FALCÃO, A. X. **Fundamentos de Imagem Digital – Notas de Aulas**, 2014. Disponível em: <<http://www.ic.unicamp.br/~afalcao/mo443/index.html>>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [88] WILLIAMS, D.; FRIEDLANDER, J. **Imagem Lua do Ranger 7**. Disponível em: <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/imgcat/html/mission_page/EM_Ranger_7_page1.html>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [89] Figura disponível em: <<http://pt.hrhwalls.com/paisagem-natureza-cores-3d-abstract/>>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [90] Siemens Medical Solutions. Figura disponível em: <<http://www.imaginis.com/ct-scan/brief-history-of-ct>>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [91] Figura disponível em: <<http://www.med.harvard.edu/aanlib/cases/caseNA/pb9.htm>>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [92] PEDRINI, H.; SCHWARTZ, W. R. **Análise de Imagens Digitais: Princípios, Algoritmos e Aplicações**. São Paulo: Thomson, 2008. 528p.
- [93] GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing Using Matlab**. Massachusetts: Prentice Hall, 2002. 793p.
- [94] Figura disponível em: <http://pt.gde-fon.com/download/cachoeira_pedras_gua/379625/1680x1050>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [95] HANSEN, P. C.; NAGY, J. G.; O'LEARY D.P. **Deblurring Images: Matrices, Spectra and Filtering**. Philadelphia: SIAM, 2006. 130p.
- [96] ALMEIDA, L. L. **Geração de Imagens de Melhor Resolução a Partir de Sequências de Imagens**. Presidente Prudente, 2001. 132f. Dissertação (Mestrado em Ciências Cartográficas) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP, 2001.
- [97] Figura disponível em: <<http://yaqui.mxl.uabc.mx/~larredondo/Multimedia/Unidad3.htm>>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [98] CIDADE, G. A. G.; NETO, A. J. S.; ROBERTY, N. C.; SBMAC. São Carlos. São Paulo. v.1. 2003. 102p. Disponível em: <http://www.sbmac.org.br/arquivos/notas/livro_01.pdf>. Acessado em: 01 Jun. 2016.

- [99] Figura disponível em: <http://www.mathworks.com/help/images>>. Acessado em: 30 maio 2016.
- [100] KOTALL, S. Figura disponível em: <<https://carestreamdentalblogdotcom1.wordpress.com/2014/02/19/three-dimensional-basics-pixels-and-voxels/>>. Acessado em: 03 Jun. 2016.
- [101] Figura disponível em: <https://www.medicine.uiowa.edu/mri/images/3t_neuro/>. Acessado em: 03 Jun. 2016.
- [102] ZENG, G. L. **Medical Image Reconstruction – A conceptual Tutorial**. Beijing: Higher Education Press, 2009. 198p.
- [103] BERTERO, M.; BOCCACCI, P. **Introduction to Inverse Problems in Imaging**. IOP Publishing Ltda, 1998. 350p.
- [104] JAN, J. **Medical Image Processing, Reconstruction and Restoration: Concepts and Methods**. CRC Press, 2006. 760p.
- [105] FEEMAN, G. T. **The Mathematics of Medical Imaging: A Beginner's Guide**. New York: Springer, 2010. 141p.
- [106] EMIL, O.; ÅKESSON, E. O.; DAUN, K. J. Parameter selection methods for axisymmetric flame tomography through Tikhonov regularization. **Applied Optics**. v.47, n.03, p.407-416.2008.
- [107] DAUN, K. J.; THOMSON, K. A.; LIU, F.; SMALLWOOD, G. J. Deconvolution of axisymmetric flame properties using Tikhonov regularization. **Applied Optics**. v.45, n.19, p.4638-4646, 2006.
- [108] CAMERON, J. D. One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods. **Applied Optics**. v.31, n.8, p.1146-1152, 1992.
- [109] CORMACK, A. M. Representation of a Function by Its Line Integrals, with Some Radiological Applications. **Journal Applied Physics**. v.34, n.09, p.2722-2727, 1963.
- [110] CORMACK, A. M. Representation of a Function by Its Line Integrals, with Some Radiological Applications. II. **Journal Applied Physics**. v.35, n.10, p.2908-2913, 1964.
- [111] CORMACK, A. M., Sampling the Radon transform with beams of finite width. **Physics in Medicine and Biology**. v.23, n.06, p.1141-1148, 1978.
- [112] HOUNSFIELD, G. N., Computerized transverse axial scanning (tomography): Part 1. Description of system. **The British Journal of Radiology**. v.46, n.552, p.1016-1022, 1973.

- [113] <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1979/>. Acessado em: 15 Jun. 2016.
- [114] CIERNIAK, R. **X-Ray Computed Tomography in Biomedical Engineering**. Springer-Verlag London, 2011. 319p.
- [115] ZENG, G. L. Image Reconstruction: A Tutorial. **Computerized Medical Imaging and Graphics**. v.25, n.02, p.97-103, 2001.
- [116] GUBARENI, N. Algebraic Algorithms for Image Tomographic Reconstruction from Incomplete Projection Data, In: **Engineering the Computer Science and IT**. Safeeullah Soomro ed. Intech, 2009. pp.231-260. DOI: 10.5772/7757. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/engineering-the-computer-science-and-it/algebraic-algorithms-for-image-tomographic-reconstruction-from-incomplete-projection-data>>. Acessado em: 16 Jun. 2016.
- [117] BARRETO, A. S. **Lectures Notes: Symposium on Spectral and Scattering Theory**. Recife, 2003. 22p. Disponível em: <<https://www.math.purdue.edu/~sabarre/Papers/radon1.pdf>>. Acessado em: 16 Jun. 2016.
- [118] RAMACHANDRAN, G. N.; LAKSHMINARAYANAN, A. V. Three-dimensional Reconstruction from Radiographs and Electron Micrographs: Application of Convolutions instead of Fourier Transforms. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v.68, n.09, p.2236-2240, 1971.
- [119] SHEPP, L. A.; LOGAN, B. F. The Fourier Reconstruction of a Head Section. **IEEE Transactions on Nuclear Science**.v.21, n.01, p.228-236, 1974.
- [120] Figura disponível em: <<http://www.mathworks.com/help/images/ref/phantom.html>>. Acessado em: 02 jun. 2016.
- [121] ABRAGAM, A. **The principles of nuclear magnetism**. Oxford: Oxford University Press, 2004. 614p.
- [122] BRAGA, J. P. **Ressonância Magnética Nuclear**. Notas não publicadas.
- [123] BATHISTA, A. L. B. S.; NOGUEIRA, J. S. Elementos Históricos da Ressonância Magnética Nuclear. **VII Jornada Brasileira de Ressonância Magnética**. Maringá-PR. 2002.
- [124] BLOCH, F.; HANSON, W. W.; PACKARD, M. Nuclear Induction. **Physical Review**. v.69, n.03-04, p.127, 1946.
- [125] BLOCH, F. Nuclear Induction. **Physical Review**. v.70, n.07-08, p.460-474, 1946.

- [126] BLOCH, F.; HANSON, W. W.; PACKARD, M. The Nuclear Induction Experiment. **Physical Review**. v.70, n.07-08, p.474-485, 1946.
- [127] PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**. v.69, n.01-02, p.37-38, 1946.
- [128] GRANDINETTI, P. J. **Nuclear Magnetic Resonance for the People**, 2009. 123p. Disponível em: <http://www.grandinetti.org/resources/Teaching/Chem824/Notes/NMRftp.pdf>. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [129] LEVITT, M. H. **Spin dynamics - Basics of Nuclear Magnetic Resonance**. New York: John Wiley & Sons, 2001. 740p.
- [130] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1952/. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [131] <http://www.aip.org/history/ohilist/4510.html>. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [132] <http://www.aip.org/history/ohilist/4373.html>. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [133] LAUTERBUR, P. C. Image formation by induced local interactions: examples employing nuclear magnetic resonance. **Nature**. v.242, n.16, p.190-191, 1973.
- [134] Garroway P., Grannell, Mansfield P. J. *Phys. C: Solid State Phys.* v.7.L457.1974.
- [135] GARROWAY P., GRANNELL, MANSFIELD P. Image-formation in NMR by a selective irradiative process. **Journal of Physics C: Solid State Physics**. v.07, n.24, p.L457-L462, 1974.
- [136] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/2003/. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [137] CALLAGHAN, P. T. **Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy**. Oxford: Clarendon Press, 1991. 516p.
- [138] HARRIS, R. K. **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Physicochemical View**. New York: Longman Scientific & Technical, 1983. 282p.
- [139] KEELER, J. **Understanding NMR Spectroscopy**. Wiley, 2010. 526p.
- [140] Mazzola, A. A. Ressonância magnética: princípios de formação da imagem e aplicações em imagem funcional. **Revista Brasileira de Física Médica**. v.03, n.01, p.117-129, 2009.
- [141] PLEWES, D. B.; KUCHARCZYK, W. Physics of MRI: A Primer. **Journal of Magnetic Resonance Imaging**. v.35, n.05, p.1038-1054, 2012.

- [142] SILVA, C. M. **Notas de Imagens de ressonância magnética nuclear**, 2009. 16p. Disponível em: <http://w3.ualg.pt/~cmsilva/documentos/RMN_Mestrado.pdf>. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [143] FESSLER, J. A. Model-Based Image Reconstruction for MRI. **IEEE Signal Processing Magazine**. v.27, n.04, p.81-89, 2010.
- [144] PAIVA, F. F. **Imagens por Ressonância Magnética: Princípios e Aplicações**. IFSC, 2012. 90p. Disponível em: <<http://www.ifsc.usp.br/efc/2012/images/stories/RessonanciaMAGntica.pdf>>. Acessado em: 18 jun. 2016.
- [145] ASSEMLAL, H.; TSCHUMPERLE, D.; BRUN, L.; SIDDIQI, K. Recent advances in diffusion MRI modeling: angular and radial reconstruction. **Medical Image Analysis**. v.15, n.04, p.369-396, 2011.
- [146] MENON, R. S., ALLEN, P. S. Application of continuous relaxation time distributions to the fitting of data from model systems and excised tissue. **Magnetic Resonance in Medicine**. v.20, n.02, p.214-227, 1991.
- [147] RAYMOND, K. N.; PIERRE, V. C. Next Generation, High Relaxivity Gadolinium MRI Agents. **Bioconjugate Chemistry**. v.16, n.03, p.03-08, 2005.
- [148] DE DEENE, Y. Review of quantitative MRI principles for gel dosimetry. **Journal of Physics: Conference Series**. v.164, n. 012033, p.01-43, 2009.
- [149] BERNSTEIN, M. A.; KING, K. F.; ZHOU, X. J. **Handbook of MRI Pulse Sequences**. Academic Press, 2004. 1040p.
- [150] Hao D., Ai T. Goerner F., Hu X., Runge V.M., Tweedle M. *J.Mag.Reson.Imag.v.36*. p.1060. 2012.
- [151] HAO, D.; AI, T.; GOERNER, F.; HU, X.; RUNGE, V. M.; TWEEDLE, M. MRI contrast agents: Basic chemistry and safety. **Journal of Magnetic Resonance Imaging**. v.36, n.05, p.1060-1071, 2012.
- [152] TRIEU, J.; WU, L. Liver MRI Technique: Pulse Sequences and Contrast Agents. **Journal of Medical Imaging and Radiation Sciences**. v41, n.02, p.47-56, 2010.
- [153] WEINMANN, H.-J.; EBERT, W.; MISSELWITZ, B.; SCHMITT-WILLICH, H. Tissue-specific MR contrast agents. **European Journal of Radiology**. v.46, n.01, p.33-44, 2003.
- [154] WAI-YAN CHAN K.; WING-TAK WONG, Small molecular gadolinium(III) complexes as MRI contrast agents for diagnostic imaging. **Coordination Chemistry Reviews**. v.251, n. 17-20, p.2428-2451, 2007.

-
-
- [155] GUO-PING YAN; ROBINSON, L.; HOGG, P. Magnetic resonance imaging contrast agents: Overview and perspectives. **Radiography**. v.13, n.01, p.e05-e19, 2007
- [156] MARSHALL, G.; KASAP, G. Adverse events caused by MRI contrast agents: Implications for radiographers who inject. **Radiography**. v.18, n.01, p.132-136, 2012.
- [157] SETHI, R.; MACKEYEV, Y.; WILSON, L. J. The Gadonotubes revisited: A new frontier in MRI contrast agent design. **Inorganica Chimica Acta**. v.393, n.01, p.165-172, 2012.
- [158] SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P. Retrieval of transverse relaxation time distribution from spin-echo data by recurrent neural network. **Journal of Magnetic Resonance**. v.177, n.01, p.146-151, 2005.
- [159] SEBASTIÃO, R. C. O.; BRAGA, J. P. Diffusion coefficient distribution from NMR-DOSY experiments using Hopfield neural network. **Journal of Magnetic Resonance**. v.182, n.01, p.22-28, 2006.