

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS RODRIGUES DA SILVA

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR COM USO DE REDES NEURAIS**

PONTA GROSSA

2017

LUCAS RODRIGUES DA SILVA

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE  
EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR COM USO DE REDES NEURAIIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Elis Regina Duarte

**PONTA GROSSA**

**2017**



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

Predição de Propriedades Termodinâmicos de Equilíbrio Líquido-Vapor Com Uso de Redes Neurais

por

Lucas Rodrigues da Silva

Monografia apresentada no dia 06 de Novembro de 2017 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof. Dr. Everton Moraes Matos  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha Watanabe  
(UTFPR)

---

Profa. Dra. Elis Regina Duarte  
(UTFPR)  
Orientadora

---

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins  
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

*A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química.*

A Deus pelo fôlego de vida e a sabedoria concedida, a cada manhã, para os aprendizados da vida.

Aos meus pais, Osmar e Carmem, pela paciência, instrução, amor e carinho em toda a minha jornada até aqui.

## **AGRADECIMENTOS**

Desde já, afirmo que faltarão palavras de agradecimento pelo apoio e incentivo recebidos ao longo desta graduação.

Agradeço ao apoio incondicional da minha família, me mantendo forte em momentos difíceis e me fazendo visualizar o objetivo final.

À minha namorada que de forma tão paciente se propôs a tornar esta luta também sua, me ajudando com apoio e incentivo.

Aos meus amigos não se distinguindo pela distância que de longe ou perto me fizeram acreditar em meus projetos e planos.

À minha orientadora Profa. Dra. Elis Regina Duarte que aceitou a tarefa de não apenas me orientar durante a realização deste trabalho com conhecimento e dedicação, como, também, me aconselhar nas decisões da vida acadêmica.

À UTFPR pela estrutura e apoio científico concedido a mim como aluno.

“Entrega o teu caminho ao SENHOR, confia nEle, e o mais Ele fará.”  
Salmos 37:5

## RESUMO

SILVA, Lucas Rodrigues da. PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR COM USO DE REDES NEURAIAS. 71 f. – Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a utilização de redes neurais artificiais (RNAs) na predição de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor (ELV), sendo discutido e avaliado o uso das RNAs para a predição de dados termodinâmicos de ELV para o sistema ternário clorofórmio-benzeno-1-butanol. Para a avaliação da eficiência, foram utilizados um total de 10 conjuntos que fazem menção às diversas condições de predição para as RNAs em relação a dados termodinâmicos, sendo formados por dados calculados pelo método NRTL, com o desenvolvimento de um algoritmo iterativo, e dados experimentais via literatura. Os dados foram para um sistema em equilíbrio às pressões de 105, 205 e 303 kPa. As RNAs foram desenvolvidas no ambiente MATLAB®. Foi realizado um estudo da melhor topologia para as RNAs que representassem cada um dos conjuntos. Na análise dos resultados apresentados pelas RNAs, verificou-se a eficiência em prever dados após o treinamento com um conjunto inteiramente experimental resultando em desvios da ordem de  $10^{-2}$ . Em condições de utilização de dados calculados observou-se uma maior dispersão dos dados em relação aos valores esperados. Assim, foi possível concluir que as RNAs conseguem prever com eficiência propriedades termodinâmicas de sistemas em equilíbrio, sempre que treinadas com dados confiáveis, apresentando-se como uma alternativa para a predição de dados de sistemas que apresentam pouco ou nenhum referencial na literatura.

**Palavras-chave:** Termodinâmica. Redes neurais. Predição de dados.

## ABSTRACT

SILVA, Lucas Rodrigues da. PREDICTION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID-VAPOR EQUILIBRIUM USING NEURAL NETWORKS. 71 f. – Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

This work aims to evaluate the use of artificial neural networks (ANNs) in the prediction of thermodynamic vapor-liquid equilibrium (VLE) data. The use of ANNs for the prediction of thermodynamic VLE data for the chloroform-benzene-1-butanol ternary system was discussed and evaluated. For the evaluation of the efficiency, a total of 10 sets were used that mention the various conditions of prediction for ANNs in relation to thermodynamic data. These are formed by data calculated by the NRTL method, with the development of an iterative algorithm, and experimental data via literature. The data were for a system in equilibrium at pressures of 105, 205 and 303 kPa. ANNs were developed in the MATLAB® environment. A study of the best topology for the ANNs representing each of the sets was carried out. In the analysis of the results presented by ANNs, the efficiency in predicting data after training with a fully experimental set was found to result in deviations of the order of  $10^{-2}$ . Under conditions of use of calculated data a greater dispersion of the data was observed in relation to the expected values. Thus, it was possible to conclude that ANNs can efficiently predict thermodynamic properties of equilibrium systems, whenever trained with reliable data, presenting as an alternative for predicting data from systems that have little or no reference in the literature.

**Keywords:** Thermodynamic. Neural networks. Prediction of data.



## LISTA DE FIGURAS

|          |  |    |
|----------|--|----|
| FIGURA 1 | – Diagrama do processo iterativo de Bolha T para modelo NRTL ..... | 25 |
| FIGURA 2 | – Representação de um neurônio biológico e suas estruturas .....   | 28 |
| FIGURA 3 | – Modelo do neurônio artificial MCP .....                          | 28 |
| FIGURA 4 | – Exemplos gráficos de funções de ativação .....                   | 30 |
| FIGURA 5 | – Ilustração de uma rede MLP com duas camadas ocultas .....        | 32 |
| FIGURA 6 | – Fluxograma do processo de aprendizado supervisionado .....       | 34 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|            |   |   |    |
|------------|---|---|----|
| GRÁFICO 1  | – | Diagrama de ELV para o sistema acetona(1)-etanol(2)                       | 18 |
| GRÁFICO 2  | – | Diagrama de ELV para o sistema acetonitrila(1)-propanol(2)                | 19 |
| GRÁFICO 3  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C1  | 41 |
| GRÁFICO 4  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C1  | 41 |
| GRÁFICO 5  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C1    | 42 |
| GRÁFICO 6  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C2  | 43 |
| GRÁFICO 7  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C2  | 43 |
| GRÁFICO 8  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C2    | 44 |
| GRÁFICO 9  | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C3  | 45 |
| GRÁFICO 10 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C3  | 45 |
| GRÁFICO 11 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C3    | 46 |
| GRÁFICO 12 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C4  | 47 |
| GRÁFICO 13 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C4  | 47 |
| GRÁFICO 14 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C4    | 48 |
| GRÁFICO 15 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C5  | 49 |
| GRÁFICO 16 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C5  | 49 |
| GRÁFICO 17 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C5    | 50 |
| GRÁFICO 18 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C6  | 51 |
| GRÁFICO 19 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C6  | 51 |
| GRÁFICO 20 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C6    | 52 |
| GRÁFICO 21 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C7  | 53 |
| GRÁFICO 22 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C7  | 53 |
| GRÁFICO 23 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C7    | 54 |
| GRÁFICO 24 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C8  | 55 |
| GRÁFICO 25 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C8  | 55 |
| GRÁFICO 26 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C8    | 56 |
| GRÁFICO 27 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C9  | 57 |
| GRÁFICO 28 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C9  | 57 |
| GRÁFICO 29 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C9    | 58 |
| GRÁFICO 30 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_1$ da RNA para o C10 | 59 |
| GRÁFICO 31 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $y_2$ da RNA para o C10 | 59 |
| GRÁFICO 32 | – | Relação entre o valor esperado e o calculado para $T$ da RNA para o C10   | 60 |

## LISTA DE TABELAS

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| TABELA 1  | – Constantes da Eq. de Antoine para os componentes do sistema ternário ...                  | 36 |
| TABELA 2  | – Parâmetros binários do método NRTL para o sistema ternário à pressão de 105-303 kPa ..... | 36 |
| TABELA 3  | – Resultados da rede para o conjunto C1 .....   | 40 |
| TABELA 4  | – Resultados da rede para o conjunto C2 .....   | 42 |
| TABELA 5  | – Resultados da rede para o conjunto C3 .....   | 44 |
| TABELA 6  | – Resultados da rede para o conjunto C4 .....   | 46 |
| TABELA 7  | – Resultados da rede para o conjunto C5 .....   | 48 |
| TABELA 8  | – Resultados da rede para o conjunto C6 .....   | 50 |
| TABELA 9  | – Resultados da rede para o conjunto C7 .....   | 52 |
| TABELA 10 | – Resultados da rede para o conjunto C8 .....   | 54 |
| TABELA 11 | – Resultados da rede para o conjunto C9 .....   | 56 |
| TABELA 12 | – Resultados da rede para o conjunto C10 .....  | 58 |

## LISTA DE QUADROS

|          |   |   |    |
|----------|---|---|----|
| QUADRO 1 | – | Tipos de métodos iterativos para cálculo de pontos de saturação .....   | 23 |
| QUADRO 2 | – | Resumo dos resultados das RNAs para os diversos conjuntos de dados para o sistema clorofórmio-benzeno-1-butanol ..... | 62 |

## LISTA DE SIGLAS

|      |  |
|------|--|
| ELV  | Equilíbrio Líquido-Vapor                 |
| RNAs | Redes Neurais Artificiais                |
| MSE  | Média do Somatório do Quadrado dos Erros |
| SSE  | Somatório do Quadrado dos Erros          |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|            |                               |
|------------|-------------------------------|
| $\pi$      | Número de fases do sistema    |
| $\mu$      | Potencial químico             |
| $f$        | Fugacidade                    |
| $R$        | Constante universal dos gases |
| $T$        | Temperatura                   |
| $P$        | Pressão                       |
| $\phi_i$   | Coefficiente de fugacidade    |
| $\gamma_i$ | Coefficiente de atividade     |
| $\gamma$   | Número Efetivo de Parâmetros  |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b>  | <b>15</b> |
| <b>2</b> | <b>OBJETIVOS</b>   | <b>16</b> |
| 2.1      | OBJETIVO GERAL   | 16        |
| 2.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS  | 16        |
| <b>3</b> | <b>PROPRIEDADES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR</b>                        | <b>17</b> |
| 3.1      | EQUILÍBRIO DE FASES  | 17        |
| 3.2      | DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO  | 17        |
| 3.3      | EQUAÇÃO DE ANTOINE: TEMPERATURA E PRESSÃO DE SATURAÇÃO                 | 19        |
| 3.4      | MODELOS TERMODINÂMICOS PARA ELV  | 20        |
| 3.4.1    | Modelo de Idealidade: Lei de Raoult                                    | 21        |
| 3.4.2    | A Não-Idealidade da Fase Líquida: Modelo NRTL                          | 22        |
| 3.4.3    | Métodos Iterativos para Cálculo dos Modelos de ELV                     | 23        |
| 3.4.3.1  | Processo iterativo para o Bolha T                                      | 24        |
| <b>4</b> | <b>CONCEITOS E MODELAGEM DAS REDES NEURAIS ARTIFICIAIS</b>             | <b>26</b> |
| 4.1      | HISTÓRICO  | 26        |
| 4.2      | O QUE SÃO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS?                                   | 27        |
| 4.2.1    | Neurônio Artificial vs Biológico                                       | 27        |
| 4.2.1.1  | Funções de ativação  | 29        |
| 4.3      | ARQUITETURAS DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS                              | 30        |
| 4.3.1    | Redes <i>Feedforward</i>   | 30        |
| 4.3.1.1  | <i>Perceptron</i> simples  | 31        |
| 4.3.1.2  | MLP: <i>perceptron</i> de múltiplas camadas e o <i>Backpropagation</i> | 31        |
| 4.3.2    | Tipos de Aprendizado   | 33        |
| 4.3.2.1  | Aprendizado supervisionado   | 33        |
| 4.3.2.2  | Aprendizado não-supervisionado   | 34        |
| 4.4      | ALGORITMOS DE TREINAMENTO  | 34        |
| 4.4.1    | <i>Resilient Backpropagation</i>                                       | 34        |
| 4.4.2    | Algoritmo de Levenberg-Marquardt                                       | 35        |
| 4.4.2.1  | Regularização Bayesiana  | 35        |
| <b>5</b> | <b>METODOLOGIA</b>   | <b>36</b> |
| 5.1      | ELABORAÇÃO DO SCRIPT BOLHA T   | 36        |
| 5.2      | CONJUNTOS DE DADOS   | 37        |
| 5.2.1    | Camadas de Entrada e Saída   | 37        |
| 5.3      | ELABORAÇÃO DAS REDES NEURAIS ARTIFICIAIS                               | 38        |
| 5.3.1    | Parâmetros Utilizados para a Elaboração das RNAs                       | 38        |
| 5.3.2    | Parâmetros de Performance  | 39        |
| <b>6</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>   | <b>40</b> |
| 6.1      | DEFINIÇÃO DAS TOPOLOGIAS   | 40        |
| 6.1.1    | Rede para o Conjunto C1  | 40        |
| 6.1.2    | Rede para o Conjunto C2  | 42        |
| 6.1.3    | Rede para o Conjunto C3  | 43        |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.1.4 Rede para o Conjunto C4 .....                        | 46        |
| 6.1.5 Rede para o Conjunto C5 .....                        | 48        |
| 6.1.6 Rede para o Conjunto C6 .....                        | 50        |
| 6.1.7 Rede para o Conjunto C7 .....                        | 52        |
| 6.1.8 Rede para o Conjunto C8 .....                        | 54        |
| 6.1.9 Rede para o Conjunto C9 .....                        | 56        |
| 6.1.10 Rede para o Conjunto C10 .....                      | 58        |
| 6.2 ANÁLISE DAS REDES .....                                | 60        |
| 6.2.1 Análise das RNAs dos Conjuntos C1-C3 .....           | 60        |
| 6.2.2 Análise das RNAs dos Conjuntos C4-C6 .....           | 61        |
| 6.2.3 Análise da RNA do Conjunto C7 .....                  | 61        |
| 6.2.4 Análise das RNAs dos Conjuntos C8-C10 .....          | 62        |
| 6.3 RESUMO DOS RESULTADOS PARA OS CONJUNTOS DE DADOS ..... | 62        |
| <b>7 CONCLUSÕES .....</b>                                  | <b>63</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                   | <b>65</b> |
| <b>Apêndice A – ALGORITMO PARA O SCRIPT BOLHA T .....</b>  | <b>67</b> |



## 1 INTRODUÇÃO

No cotidiano de uma indústria ou no desenvolver da pesquisa científica de um estudante é necessário constantemente a obtenção de dados experimentais, ou simplesmente dados que representem numericamente um determinado fenômeno físico ou químico. Se tratando propriamente de propriedades termodinâmicas, o uso se torna constante e necessário a depender da área. Esse uso pode se tornar enfadonho pela limitação da diversidade dos dados, dada a especificidade dos mesmos variando para cada composto e condição, levando à situação de obtenção seja por via da modelagem matemática ou experimentalmente em laboratório.

Para dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) os ensaios laboratoriais por vezes requerem condições de difícil satisfação (pressão e temperatura crítica, por exemplo), além de trazer demora aos estudos científicos devido ao tempo empreendido em cada ensaio. Já por modelagem matemática encontra-se pela frente a complexidade as equações que se aproximam de um sistema real, quando opta-se pela simplificação, por vezes, é deixado de lado a precisão necessária para a resolução de diversos problemas.

Estudos em diversas áreas tem mostrado o uso eficiente de redes neurais artificiais ou RNAs para predizer situações, ações, dentre outras como dados termodinâmicos. Sua capacidade de se “adaptar” às diversas situações levando à resolução de problemas, conferem às RNAs uma *maleabilidade* quanto às aplicações. É pensando nisto que foi trazida a interrogação: as RNAs podem predizer com eficiência dados termodinâmicos?

Neste trabalho foi discutido e avaliado o uso das RNAs para a predição de dados termodinâmicos de ELV para o sistema ternário clorofórmio-benzeno-1-butanol. A escolha deste sistema foi realizada mediante a disponibilidade dos dados experimentais para diversas condições de temperatura e pressão na literatura. Foi realizado um estudo das diversas topologias possíveis para a aplicação das RNAs neste caso, assim como os diversos métodos de aprendizagem. Para provar a eficiência e usabilidade comparou-se as predições com os modelos termodinâmicos usuais e dados experimentais.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de redes neurais artificiais na predição de dados termodinâmicos de equilíbrio líquido-vapor.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um algoritmo para o script bolha T.
- Obter para o sistema ternário clorofórmio-benzeno-1-butanol os dados de equilíbrio líquido-vapor, pelo script bolha T e via literatura, para os conjuntos de treinamento e testes, e selecioná-los.
- Definir os conjuntos de dados para cada diferente situação de predição e avaliar a melhor topologia para cada um deles.
- Verificar a precisão da predição dos dados do modelo selecionado para cada conjunto.

### 3 PROPRIEDADES DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Neste capítulo serão discutidos conceitos intrínsecos à compreensão de toda a parte termodinâmica que sustenta a problemática deste trabalho. Noções da representação do equilíbrio, sua importância e aplicações; assim como, os modelos termodinâmicos presentes na literatura para o estudo de um ELV.

#### 3.1 EQUILÍBRIO DE FASES

Pode-se definir equilíbrio como um estado estático no qual o sistema não sofre variações em suas propriedades macroscópicas ao longo do tempo. Esse sistema pode ser composto por duas ou mais fases homogêneas em equilíbrio, onde é admitido que em todos os pontos destas fases as propriedades intensivas<sup>1</sup> são as mesmas. Para o equilíbrio líquido-vapor essa condição pode ser satisfeita quando o fluxo de moléculas é permanente na interface das fases em equilíbrio, ou seja, não há transferência líquida de matéria entre as fases (SMITH et al., 2007; PRAUSNITZ et al., 1999).

#### 3.2 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Para uma análise quantitativa do equilíbrio líquido-vapor (ELV) tem-se o uso de diagramas que representam graficamente suas propriedades. Utilizar-se-á misturas binárias com dados da literatura de forma a elucidar à interpretação desses diagramas.

Para definir o número máximo de propriedades que devem ser especificadas para definir o estado do sistema, tem-se a Regra das Fases de Gibbs. Esta é definida por  $P = 2 + m - \pi$ , onde  $m$  é o número de componentes (portanto, igual a dois) e neste sistema deve existir ao menos uma fase (portanto,  $\pi = 1$ ), o que resulta em  $P = 3$ . Logo, tem-se um máximo de três propriedades igual a três, que geralmente são: temperatura, pressão e fração mássica (ou molar) (SMITH et al., 2007; SANDLER, 2006).

O Gráfico 1 representa um diagrama de ELV formado por uma mistura binária ideal

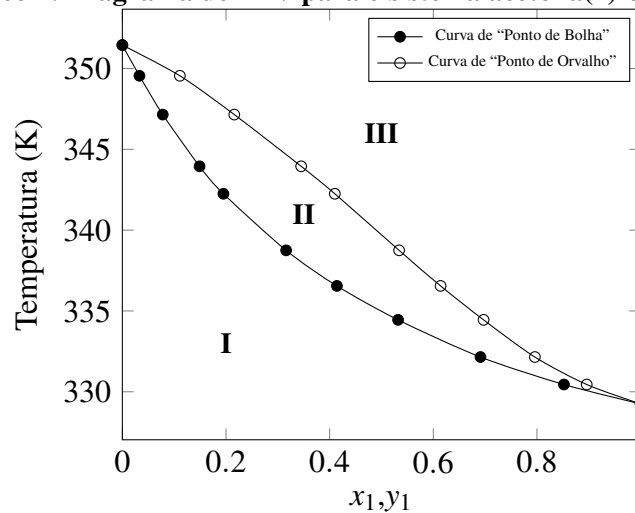
---

<sup>1</sup>Propriedades intensivas são propriedades que independem da massa, tamanho ou forma do sistema. Por exemplo: temperatura, pressão, etc.

ou *comum* caracterizada por certas curvas e áreas que estão descritas a seguir.

- **Área I:** é a região de líquido, onde mantendo-se uma fração mássica qualquer constante à medida que aumentamos a temperatura até tocar a primeira curva, passa-se de líquido sub-resfriado a saturado;
- **Área II:** é a região entre as curvas, que representa a mistura de líquido-vapor saturada;
- **Área III:** é região acima da curva superior, onde seguindo verticalmente de qualquer ponto dessa curva passa-se de vapor saturado a superaquecido.

**Gráfico 1: Diagrama de ELV para o sistema acetona(1)-etanol(2)**



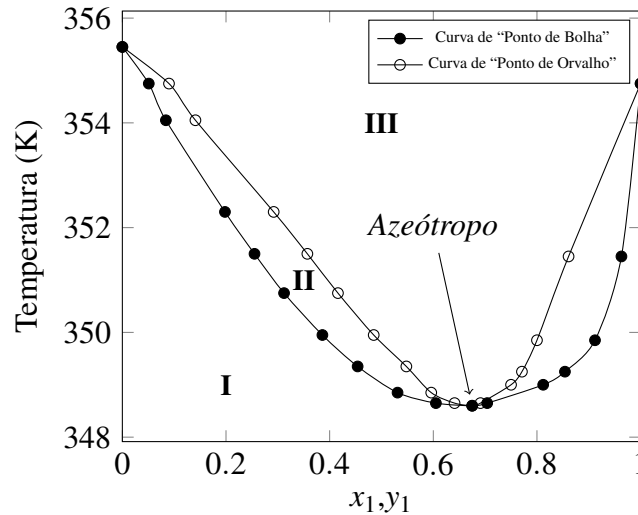
**Fonte:** Dados experimentais obtidos de [Amer et al. \(1956\)](#).

As curvas representadas no Gráfico 1 ganham esses nomes devido aos conceitos de ponto de orvalho e ponto de bolha que nada mais são do que pontos de saturação. Um *ponto de orvalho* é o ponto onde, para uma determinada pressão e temperatura, ocorre a condensação de uma certa espécie química, em outras palavras, ocorre a primeira “gota de orvalho”. Já um *ponto de bolha* é onde ocorre a vaporização para determinada pressão e temperatura, portanto, é formada a primeira bolha no sistema.

Pode existir um ponto no diagrama de ELV que as curvas de ponto de orvalho e bolha se tocam, neste ponto as frações mássicas de líquido e vapor seriam iguais a uma dada temperatura e pressão, o que sugere que a composição do vapor e do líquido permanecem iguais para aquela solução à medida que ela evapora ou condensa. Caso isso ocorra, diz-se que há formação de um *azeótropo* conforme ilustrado no Gráfico 2. Quando tem-se um ponto de azeotropia chama-se essa mistura de não-ideal, que ao contrário de uma mistura comum esse tipo contém um

ponto de ebulição constante, portanto no ponto de azeotropia ela não pode ser separada por métodos que utilizem a faixa de temperatura de ebulição dos componentes como parâmetro, vide destilação (SMITH et al., 2007).

**Gráfico 2: Diagrama de ELV para o sistema acetonitrila(1)-propanol(2)**



**Fonte: Dados experimentais obtidos de Tu e Ou (1998).**

### 3.3 EQUAÇÃO DE ANTOINE: TEMPERATURA E PRESSÃO DE SATURAÇÃO

Para resolver os modelos de ELV se faz necessário o cálculo iterativo das pressões e temperaturas de saturação dos componentes. Uma maneira de se obter esses valores, não mediante o trabalho exaustivo de consulta às tabelas, é recorrer à equação de Antoine, definida de forma a explicitar  $T$  como,

$$T = \frac{B_i}{A_i - \log_{10} P_i^S} - C_i \quad (3.1)$$

onde  $P_i^S$  é a pressão da fase vapor,  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  são constantes específicas para a espécie  $i$  em questão, as unidades para  $T$  e  $P$  dependem das constantes. Caso inverta, admitindo temperatura como de saturação e  $P$  como a pressão parcial do sistema na Equação 3.1, chega-se ao resultado de

$$T_i^S = \frac{B_i}{A_i - \log_{10} P} - C_i \quad (3.2)$$

obtendo a temperatura de saturação para a espécie  $i$ . Pode-se também, através de manipulações básicas explicitar a pressão de saturação na Equação 3.1, chegando-se à relação

$$P_i^S = 10 \left( A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \right) \quad (3.3)$$

é importante lembrar que para uma espécie química  $j$  o resultado é análogo.

### 3.4 MODELOS TERMODINÂMICOS PARA ELV

Em termos matemáticos a igualdade das propriedades intensivas dado um sistema em equilíbrio, conforme conceituado na seção 3.1, para um número  $\pi$  de fases e  $m$  componentes segundo Prausnitz et al. (1999) é descrita como,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(\pi)} \quad (3.4)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(\pi)} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\ &\vdots \\ \mu_m^{(1)} &= \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

essa relação matemática demonstrada nas equações acima é obtida quando considera-se um equilíbrio interno do sistema (fechado e heterogêneo), assim, os fenômenos de transferência de calor, massa e trabalho de fronteira são uniformes em toda parte do sistema. Estas equações trazem um critério fundamental para um equilíbrio de fases (PRAUSNITZ et al., 1999).

No conjunto de Equações 3.6 foi representado o potencial químico,  $\mu$ , que governa a transferência de massa do sistema. Este pode se relacionar com uma propriedade definida por Lewis como *fugacidade*, de símbolo  $f$  (PRAUSNITZ et al., 1999), generalizando a equação diferencial do potencial químico para substâncias reais. Por definição, a Equação 3.7 traz esta relação,

$$\mu - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.7)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura em K. A fugacidade leva a outro critério que pode ser estabelecido se tratando do equilíbrio de fases, pois segundo Smith et al. (2007, p. 300) “[...] múltiplas fases nas mesmas  $T$  e  $P$  estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases.” O que leva à outras igualdades:

$$\begin{aligned} f_1^{(1)} &= f_1^{(2)} = \dots = f_1^{(\pi)} \\ f_2^{(1)} &= f_2^{(2)} = \dots = f_2^{(\pi)} \\ &\vdots \\ f_m^{(1)} &= f_m^{(2)} = \dots = f_m^{(\pi)} \end{aligned} \quad (3.8)$$

Pode-se definir para um componente  $i$  qualquer a fugacidade das fases líquida ( $L$ ) e vapor ( $V$ ). Por definição, de [Smith et al. \(2007, Cap. 11\)](#), tem-se as seguintes equações,

$$f_i^V = y_i \phi_i P \quad (3.9)$$

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i \quad (3.10)$$

onde  $\phi_i$  é o coeficiente de fugacidade e  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade. Levando-se em consideração a igualdade estabelecida pelo conjunto de Equações 3.8, pode-se igualar as Equações 3.9 e 3.10 obter a seguinte relação:

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (3.11)$$

Por definição,  $f_i$  é dado pela equação,

$$f_i = \underbrace{\phi_i^S P_i^S}_{\text{Fator de Poynting}} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT} \right] \quad (3.12)$$

na equação o sobrescrito  $S$  representa o termo “saturação”, que designa aos estados líquido ou vapor saturado conforme a variável, já a exponencial é um fator de correção que pode assumir valor unitário em pressões baixas e moderadas ([RIBEIRO, 2005](#)). Substituindo a Equação 3.12 na 3.11 e rearranjando, tem-se

$$y_i = x_i \gamma_i \frac{\phi_i^S P_i^S}{\phi_i P} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^S)}{RT} \right] \quad (3.13)$$

desprezando o fator de Poynting dadas as condições de ELV e supondo modelo de gás ideal para a fase vapor, onde a razão dos coeficientes de fugacidade assume, também, o valor unitário. A Equação 3.14 chega ao valor de  $y_i$ :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^S}{P} \quad (3.14)$$

Estas considerações e conceitos são necessários para explicitar e resolver os modelos termodinâmicos de ELV, abordados a seguir, especificando o problema e muitas vezes simplificando o cálculo das equações de modelos complexos.

#### 3.4.1 Modelo de Idealidade: Lei de Raoult

Pode-se fazer uma simples aplicação para as relações de equilíbrio. Para a Equação 3.8 dado um sistema com dois componentes, tendo duas fases em equilíbrio: líquido e vapor; a

distribuição do equilíbrio para o componente 1 (PRAUSNITZ et al., 1999), é dada por

$$f_1^V = f_1^L \quad (3.15)$$

onde os sobrescritos  $L$  e  $V$  representam, respectivamente, as fases líquida e vapor. A partir de agora fazer-se-á algumas considerações para estabelecer uma relação entre a fugacidade e a fração molar de cada fase. Para a fase vapor, irá se estabelecer que para  $T$  e  $P$  constantes a fugacidade desta fase é proporcional à fração molar,  $y_1$ ; igualmente para a fase líquida, a fugacidade é proporcional à fração molar,  $x_1$  (PRAUSNITZ et al., 1999). Assim a Equação 3.15, torna-se

$$y_1 f_1^V = x_1 f_1^L \quad (3.16)$$

onde essas considerações partem da premissa de que ambas as fases são ideais. Considerando agora que o componente 1 é puro e sua fase vapor representa um gás ideal, e na fase líquida o efeito da pressão na fugacidade ser desprezível às moderadas pressões (PRAUSNITZ et al., 1999). A Equação (3.16) torna-se

$$y_1 P = x_1 P_1^S \quad (3.17)$$

conhecida como *lei de Raoult*, onde  $P_1^S$  é a pressão de vapor de saturação do componente 1 puro e o lado esquerdo,  $y_1 P$ , representa a pressão parcial do componente 1 (SMITH et al., 2007).

### 3.4.2 A Não-Idealidade da Fase Líquida: Modelo NRTL

Mesmo que a lei de Raoult forneça uma boa aproximação para determinadas condições, ela não é aplicável quando se trata da maioria das misturas reais. Conforme abordado na seção 3.4.1, as condições estabelecidas para a fase líquida levam a assumir que as espécies em equilíbrio devem ser quimicamente parecidas, limitando o uso do modelo (SMITH et al., 2007).

Para corrigir o fato da não-idealidade da fase líquida é apresentado o modelo NRTL do inglês *non-random-two-liquid* de Prausnitz et al. (1999), que considera a energia de Gibbs ( $G$ ) em excesso (não desprezando o coeficiente de atividade) e trabalhando diretamente com o conceito de *composição local* sendo elucidado da seguinte forma:

No interior de uma solução líquida, composições locais, diferentes da composição global da mistura, são supostamente responsáveis pelas orientações moleculares não-aleatórias e interações de curto alcance, que resultam de diferenças no tamanho molecular e nas forças intermoleculares (SMITH et al., 2007, p. 335).

Em comparação ao modelo de Raoult, por levar em consideração as forças



intermoleculares o modelo NRTL tem melhor aproximação aos dados experimentais (MARTINS et al., 2010). Portanto, é possível agora fazer uma boa aproximação da fase líquida pela introdução de parâmetros que aumentam a complexidade do cálculo, mas, generalizam o uso para misturas reais.

Agora, o coeficiente de atividade para uma espécie qualquer  $i$  e um sistema de  $m$  componentes, é dado por Prausnitz et al. (1999),

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \right] \quad (3.18)$$

onde

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{a_{ji} + \frac{b_{ji}}{T}}{R} \quad (3.19)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad \text{e} \quad (\alpha_{ji} = \alpha_{ij}) \quad , \quad (a_{ii} = b_{ii} = \alpha_{ii} = 0). \quad (3.20)$$

O subíndice  $j$  se refere às outras espécies que não a  $i$ . Os parâmetros  $a_{ii}$ ,  $a_{ij}$  e  $\alpha_{ji}$  são obtidos mediante consulta a literatura, para o sistema multicomponente em questão e as determinadas pressões ou temperaturas fornecidas (RIBEIRO, 2005).

### 3.4.3 Métodos Iterativos para Cálculo dos Modelos de ELV

Existem métodos iterativos que facilitam a obtenção de propriedades de ELV através dos modelos apresentados, para obtenção da fração mássica,  $T$  e  $P$ . Os métodos apresentados na literatura consistem em iniciar o processo iterativo pela estimativa de duas propriedades, e ao final obter outras duas. Através das variáveis de saída tem-se a nomenclatura para o método iterativo, que consiste em quatro tipos conforme o Quadro 1.

**Quadro 1: Tipos de métodos iterativos para cálculo de pontos de saturação**

| Método           | Variáveis de Entrada | Variáveis de Saída |
|------------------|----------------------|--------------------|
| <i>Bolha P</i>   | $x_i$ e $T$          | $y_i$ e $P$        |
| <i>Orvalho P</i> | $y_i$ e $T$          | $x_i$ e $P$        |
| <i>Bolha T</i>   | $x_i$ e $P$          | $y_i$ e $T$        |
| <i>Orvalho T</i> | $y_i$ e $P$          | $x_i$ e $T$        |

Fonte: Smith et al. (2007)

### 3.4.3.1 Processo iterativo para o Bolha T

O método iterativo escolhido de forma à se adequar com o interesse deste trabalho é o Bolha T, onde irá se obter como propriedades de saída a fração mássica da fase vapor e a temperatura, entrando com a pressão parcial obtida pelos dados experimentais da literatura. Irá se empregar o modelo NRTL para ELV e para a estimativa inicial e cálculo de algumas etapas do processo iterativo demonstrar-se-á outras equações de relevância.

A primeira estimativa para a temperatura do sistema será dada pela média ponderada das temperaturas de saturação dos  $m$  componentes da mistura, o que leva à

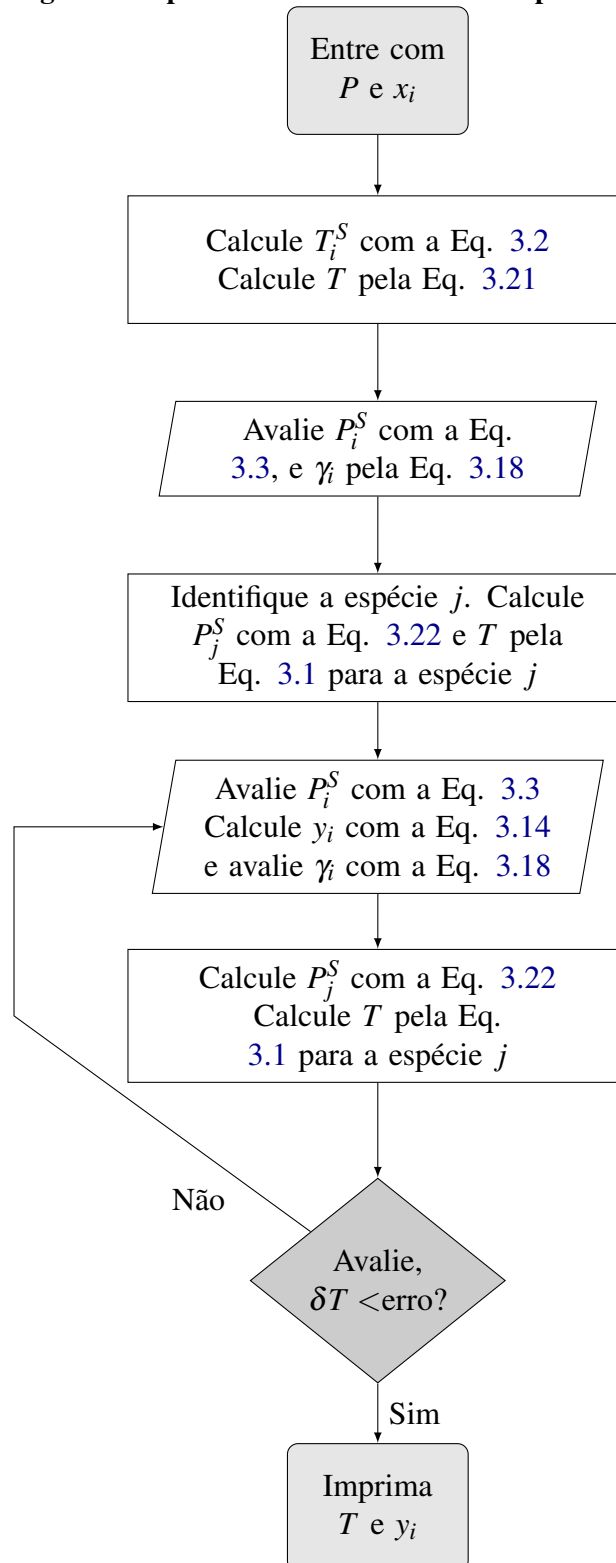
$$T = \sum_{i=1}^m x_i T_i^S \quad (3.21)$$

Uma das etapas do método iterativo é a identificação da espécie  $j$ , que em linguagem simples se trata da outra espécie que está variando a fração mássica no sistema. Logo, para um sistema ternário um dos componentes permanecerá com uma determinada fração mássica constante enquanto variar-se-á a espécie de interesse  $i$  e a espécie  $j$ . Um pensamento análogo pode ser feito para um sistema multicomponente, de tal forma que apenas duas espécies irão variar sua composição para o cálculo, é importante lembrar que somatório das frações mássicas de todas as espécies deve sempre resultar em um. Para o cálculo da pressão de vapor da espécie  $j$ , irá se manipular a Equação 3.14 obtendo-se o termo  $P_j^S$  através da multiplicação de ambos os lados da igualdade pelo mesmo, e aplicando o somatório (RIBEIRO, 2005). O resultado é a Equação 3.22:

$$P_j^S = \frac{P}{\sum_{i=1}^m x_i \gamma_i \frac{P_i^S}{P_j^S}} \quad (3.22)$$

Por fim, pode-se ilustrar o método iterativo aplicado ao modelo NRTL a partir do diagrama na Figura 1.

Figura 1: Diagrama do processo iterativo de Bolha T para modelo NRTL



Fonte: Reproduzido de [Ribeiro \(2005\)](#)

## 4 CONCEITOS E MODELAGEM DAS REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

Para complementação do conhecimento necessário para a realização deste trabalho será apresentado neste capítulo, de forma breve, um pouco sobre as RNAs. Desde seu desenvolvimento histórico, modelagem primitiva, até os modelos mais utilizados e suas evoluções aplicáveis ao problema da predição de dados.

### 4.1 HISTÓRICO

Através do trabalho desenvolvido por Warren McCulloch e Walter Pitts, em 1943, intitulado “*A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity*” teve-se a ideia do modelo do primeiro neurônio artificial. Neste trabalho foram discutidos aspectos da modelagem matemática com respeito ao sistema nervoso humano, concentrando-se então em descrever como seria a representação de um neurônio artificial e suas capacidades (BRAGA et al., 2007; COPPIN, 2013).

Apenas em 1949, foi introduzido o estudo das técnicas de aprendizagem para as redes neurais artificiais ou RNAs, onde Donald Hebb pode introduzir que variação dos pesos nas entradas dos neurônios é a base para a flexibilidade de aprendizado das RNAs; a sua teoria ficou conhecida como *Regra Hebb* e é utilizada ainda hoje. Mais tarde Widrow e Hoff também contribuíram com a *Regra Delta*, conhecida pelo uso do gradiente descendente para minimização do erro. No ano de 1958, teve-se através de Rosenblatt um novo modelo nomeado de *perceptron*, que acredita em uma “independência” das RNAs para a classificação de padrões sem exigir grandes interferências humanas quanto às pressuposições na entrada dos dados. O modelo *perceptron* foi questionado por Minsky e Papert anos mais tarde, devido a limitação para resolução de problemas de maior complexidade se limitando à funções linearmente separáveis. Sem avanços consideráveis nas pesquisas, o estudo das RNAs voltou a chamar à atenção em 1982 com John Hopfield mostrando a capacidade associativa das RNAs se relacionando com problemas físicos. Com a exposição do algoritmo *Back-propagation* contrariando a visão de Minsky e Papert sobre o modelo *perceptron* demonstrando que RNAs de múltiplas camadas são capazes de resolver problemas bem complexos (BRAGA et al., 2007).

Desde então, devido ao crescente progresso da tecnologia o estudo e desenvolvimento

das RNAs tem tido grandes avanços, e atualmente os estudos se concentram em desenvolvimento de modelos de treinamento eficientes e à aplicação para solução de problemas reais (BRAGA et al., 2007).

## 4.2 O QUE SÃO REDES NEURAIS ARTIFICIAIS?

As RNAs derivam da associação com o cérebro humano, ou o sistema nervoso, que consegue processar informações complexas e diversas em um período muito pequeno em relação a supercomputadores, por exemplo. A facilidade em reconhecer padrões desse tipo de estrutura biológica chama a atenção para estudos. Esse tipo de característica provêm de uma aprendizagem contínua armazenando dados associados a cada tipo de situação para um posterior uso, característica das RNAs. Essa inspiração no entanto não garante a igualdade das RNAs com o cérebro humano, e na maneira simples de defini-las diz-se que são estruturas modeladas para realizar uma única tarefa da forma que faria o cérebro humano. Essa forma de realizar pode ser modelada por dois atributos herdados pelas RNAs, a capacidade de aprendizagem adquirindo conhecimento e a “energia” das ligações conferidas pelos pesos atribuídos às entradas dos neurônios (HAYKIN, 2001).

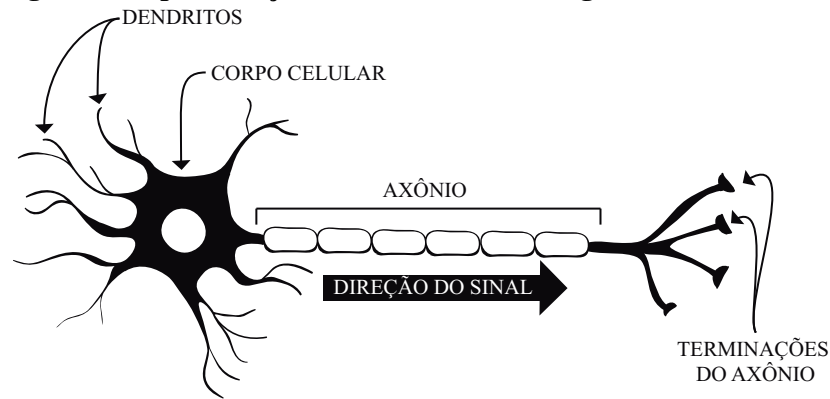
### 4.2.1 Neurônio Artificial vs Biológico

Um neurônio biológico, ilustrado na Figura 2, é uma unidade do sistema nervoso humano que se caracteriza pela associação em paralelo e estrutura composta por três unidades majoritárias: dendritos, corpo celular e axônio. Os dendritos são responsáveis por receber os sinais dos outros neurônios e transmitir ao corpo celular, que por sua vez no núcleo contém a informação sobre os traços hereditários. O axônio é responsável por receber do corpo celular o sinal e transmiti-lo através da sinapse nervosa pelo caminho dos seus terminais aos outros dendritos do neurônio posterior (BASHEER; HAJMEER, 2000).

A analogia para o neurônio artificial dá-se primeiramente pelos sinais de entrada, que representam os sinais variados vindos de outras terminações conectadas aos dendritos. Estes são recebidos pela função soma que realiza um somatório dos sinais ponderados pelas sinapses relacionadas a cada neurônio e chegam até uma função de ativação representada pelo papel do axônio (BASHEER; HAJMEER, 2000; HAYKIN, 2001).

O modelo que representa de maneira primitiva um neurônio biológico é o MCP, proposto inicialmente por McCulloch e Pitts. Este modelo representado na Figura 3, tem entradas com pesos associados ( $w_{kj}$ ) que provêm dos terminais de  $m$  neurônios. Esses pesos

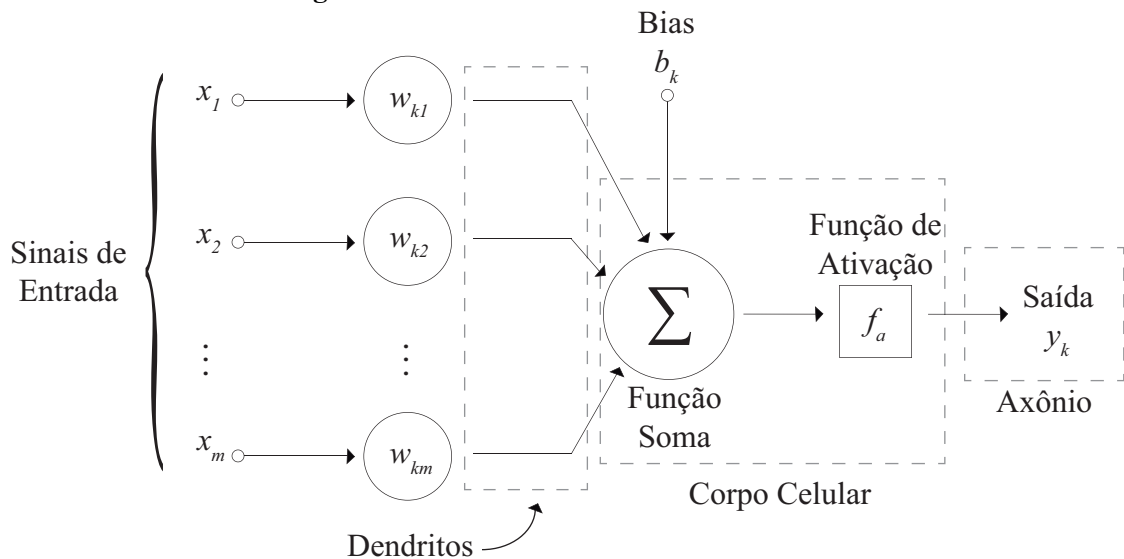
**Figura 2: Representação de um neurônio biológico e suas estruturas**



Fonte: Autoria Própria

diferem dos neurônios biológicos por poderem assumir valores negativos. Caso o valor da função soma atinga um valor limite, a função de ativação libera ou não a saída (BRAGA et al., 2007). Cada neurônio recebe também um *bias* ( $b_k$ ), termo que causa o aumento ou diminuição

**Figura 3: Modelo do neurônio artificial MCP**



Fonte: Reproduzido e adaptado de Haykin (2001)

da entrada líquida (a depender do seu sinal) da função de ativação. O sinal de saída  $y_k$  de um neurônio pode ser modelado como

$$y_k = f_a(v_k) \quad (4.1)$$

onde

$$v_k = b_k + \sum_{j=1}^m w_{kj}x_j \quad (4.2)$$

para  $m$  neurônios. Onde o índice  $j$  representa o neurônio e o  $k$  o terminal de onde provêm a

entrada e  $v_k$  é o potencial de ativação (HAYKIN, 2001).

#### 4.2.1.1 Funções de ativação

Na literatura encontra-se, diversos tipos para funções de ativação ( $f_a$ ) para definir a saída de um neurônio, sendo essas lineares ou não-lineares. Funções de ativação lineares tem pouco uso perante problemas reais, para as não lineares pode-se dividi-las em que assumem valores de 0 a 1, e de -1 a 1 (DUARTE, 2004).

Para funções que assumem valores de 0 a 1, tem-se como exemplo a *função de Heaviside*, demonstrada na Equação 4.3 pelo seu uso na modelagem do neurônio MCP. Nesta função, caso o valor seja não-negativo o neurônio irá realizar um sinal de valor 1, e caso contrário o valor 0 (HAYKIN, 2001).

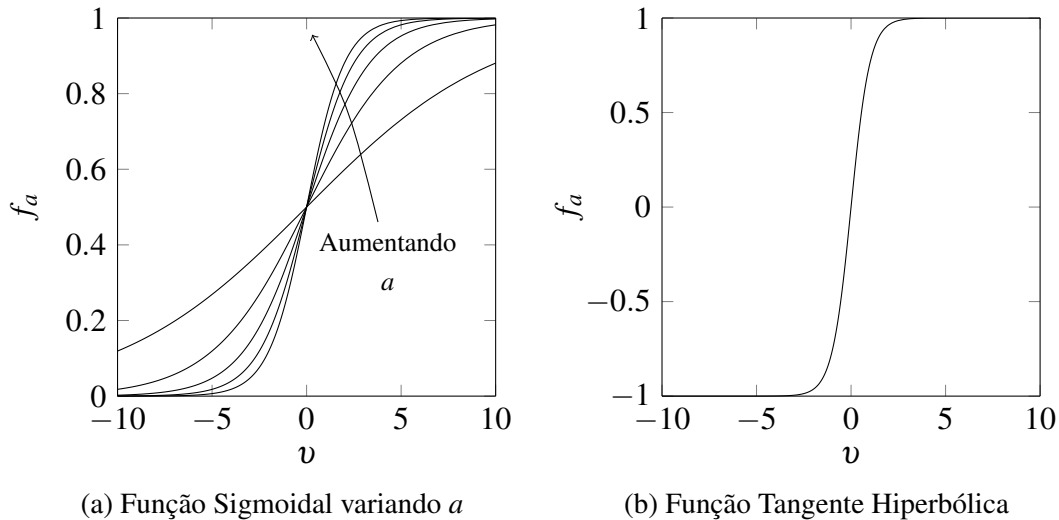
$$f_a(v_k) = \begin{cases} 1, & \text{se } v_k \geq 0 \\ 0, & \text{se } v_k < 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

Outra função que assume apenas valores positivos é a função sigmoideal, tendo características que a fazem como de longe a mais usada atualmente. Ela alia a forma de um comportamento linear com um não-linear. A Equação 4.4 representa um tipo de função sigmoideal a *função logística*, tendo  $a$  como seu parâmetro de inclinação. Diferente da função de Heaviside, a função logística assume valores contínuos de 0 a 1, vide exemplo gráfico na Figura 4a (BRAGA et al., 2007; HAYKIN, 2001).

$$f_a(v_k) = \frac{1}{1 + \exp(-av_k)} \quad (4.4)$$

Já a função tangente hiperbólica assume valores de -1 a 1, sendo representada pela Equação 4.5. Seu exemplo gráfico é visto na Figura 4b. A possibilidade de assumir valores negativos traz à esta função benefícios quanto à análise dos dados, podendo acelerar o processo de convergência da rede em relação a funções não-simétricas (como a função logística) (HAYKIN, 2001).

$$f_a(v_k) = \tanh(v_k) \quad (4.5)$$

**Figura 4: Exemplos gráficos de funções de ativação**

Fonte: Reproduzido de Haykin (2001)

### 4.3 ARQUITETURAS DE REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS

Quando fala-se da *arquitetura* de uma RNA trata-se do modo em que os neurônios, uns em relação aos outros, estão organizados. Nesta seção serão abordados alguns tipos de arquiteturas de RNAs. Antes, porém, define-se uma RNA como dividida em três conjuntos principais, sendo eles: camadas de entrada, camadas intermediárias (ou ocultas) e camadas de saída.

Basicamente, as camadas de entrada são responsáveis por receber os dados que chegam à rede. Estes dados ou sinais são normalizados em relação às funções de ativação, para posteriormente responder com uma melhor precisão aos cálculos empregados na rede. O próximo conjunto são as camadas ocultas, às quais conferem o trabalho de processar a informação extraída de acordo com as características do problema. Por último, os neurônios da camada de saída tem o papel fundamental de, através dos dados provenientes das camadas anteriores, apresentar os resultados da rede (SILVA et al., 2010).

#### 4.3.1 Redes *Feedforward*

Tendo como significado redes com alimentação direta, as redes do tipo *Feedforward* tem a característica dos dados transitarem de maneira unidirecional, ou seja, cada camada se conecta à próxima seguindo em direção à camada de saída. Estas podem se apresentar com uma única camada neural ou camadas múltiplas. Alguns dos tipos mais comuns que apresentam a arquitetura *Feedforward* são: *Perceptron* simples e o MLP (SILVA et al., 2010; HAYKIN,



2001).

#### 4.3.1.1 *Perceptron* simples

O *Perceptron* é utilizado para o reconhecimento de padrões que são linearmente separáveis<sup>1</sup>, sendo a arquitetura mais simples para esse tipo de problema. Esse tipo de rede é composto por apenas uma camada neural, a camada de saída, e esta contendo apenas um neurônio (a saída esperada). Mesmo com sua simplicidade, o *Perceptron* foi o impulso inicial necessário para o desenvolvimento da pesquisa em RNAs que chegaria à modelos com maior capacidade computacional (SILVA et al., 2010).

#### 4.3.1.2 MLP: *perceptron* de múltiplas camadas e o *Backpropagation*

O tipo de rede MLP (*Multilayer Perceptron*), consiste basicamente no surgimento de uma ou mais camadas intermediárias, com funções de ativação sigmoidais, na arquitetura da rede. Essas camadas garantem um poder computacional muito forte às redes MLP, lidando com problemas não-linearmente separáveis (SILVA et al., 2010). Segundo Braga et al. (2007), com duas camadas intermediárias as redes MLP são capazes de representar teoricamente qualquer função, dada que a precisão dos resultados será de acordo com o aumento do número de neurônios (complexidade) das camadas intermediárias.

Conforme observado na Figura 5, o sinal advindo de cada uma das entradas percorre cada um dos neurônios em direção à camada de saída. Diferente do modelo simples do *Perceptron* o MLP conta com  $m$  saídas correspondentes ao processo de estudo, número que corresponde à quantidade de neurônios da última camada neural (SILVA et al., 2010).

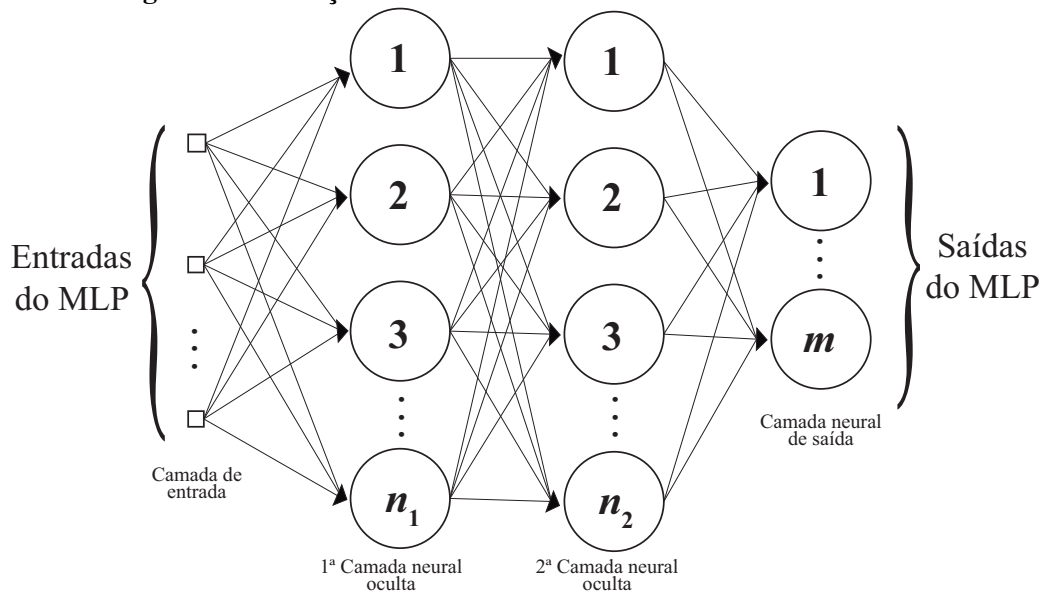
Nesta arquitetura a trajetória que o sinal percorre é inicialmente entrando pela camada de entrada, depois chegam as camadas ocultas que tratam de coletar todas as características inerentes ao processo e reproduzem isso na forma do ajuste dos pesos de cada um dos neurônios. Os números gerados na saída desses neurônios são tratados, pela respectiva função de ativação da camada intermediária correspondente, e chegam à camada de saída, onde produzem os resultados de acordo com o padrão que se espera das saídas do processo (SILVA et al., 2010).

O algoritmo de treinamento desenvolvido inicialmente para solucionar o problema dos ajustes de pesos dos neurônios do MLP foi o *Backpropagation* (ou retropropagação), fazendo uso do método do gradiente descendente. Este processo de treinamento tem duas fases bem

---

<sup>1</sup>São linearmente separáveis padrões que podem ser resolvidos utilizando-se uma reta ou um hiperplano (HAYKIN, 2001).

**Figura 5: Ilustração de uma rede MLP com duas camadas ocultas**



**Fonte: Reproduzido e adaptado de Silva et al. (2010)**

evidentes, nomeadas de: fase *forward* e fase *backward* (BRAGA et al., 2007; SILVA et al., 2010). Com base na Figura 5, tendo uma rede exemplo com essas características, pode-se descrever segundo Braga et al. (2007) essas fases a seguir.

- **Fase *forward***: se dá no sentido da esquerda para a direita da figura. Nessa fase os ajustes dos pesos são realizados de acordo com as entradas, seguindo os determinadas etapas:
  1. Um vetor com os dados de entrada é apresentado à camada de entrada, e são calculados os valores de saída dos neurônios da primeira camada oculta.
  2. Os valores de saída provenientes da camada oculta anterior se destinam as entradas da próxima camada. Então, as saídas desta camada são calculadas. Este processo é análogo para todas as camadas intermediárias até que se chegue à camada de saída.
  3. As saídas geradas pela camada de saída são comparadas com os resultados desejados para o vetor de entrada correspondente. A diferença entre esses dois valores gera o erro para cada um dos vetores.
- **Fase *backward***: se dá no sentido da direita para a esquerda da figura. Utilizando-se do erro entre a saída desejada e a saída obtida pela rede para o ajuste dos pesos de cada um dos neurônios que compõem a rede. As etapas são:
  1. O erro obtido na última etapa pela camada de saída, é tido como parâmetro para ajuste dos pesos desta mesma camada. O método utilizado é o gradiente

descendente<sup>2</sup>.

2. O valor do erro é levado para a camada anterior à camada de saída, a última camada oculta. Com uso dos pesos calculados por esta camada, se obtém o erro proporcional à influência de cada um dos neurônios, da mesma, no erro obtido na saída.
3. Os valores dos erros obtidos na última camada oculta são usados para o recálculo dos seus respectivos pesos de acordo com o gradiente descendente.
4. Ocorre a propagação do erro até que os pesos da primeira camada oculta sejam ajustados, assim todos os pesos das camadas neurais são ajustados segundo o vetor de entrada e a saída esperada.

#### 4.3.2 Tipos de Aprendizado

Sobre o aprendizado no contexto de RNAs, Mendel e McClaren (1970, apud HAYKIN, 2001, p. 75) trazem a definição a seguir.

Aprendizado é um processo pelo qual os parâmetros livres de uma rede neural são adaptados através de um processo de estimulação pelo ambiente no qual a rede está inserida. O tipo de aprendizagem é determinado pela maneira pela qual a modificação dos parâmetros ocorre.

Nesta seção serão elucidadas duas grandes classes de aprendizado utilizado nas RNAs, isto irá conduzir ao maior entendimento das características de adaptabilidade e generalização já discutidas quanto esta classe da inteligência artificial.

##### 4.3.2.1 Aprendizado supervisionado

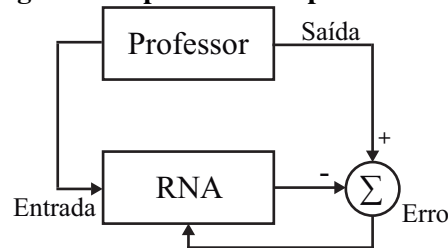
Nesta classe de aprendizado, diz-se que a rede aprende com o auxílio de um “professor”. Este professor é representado pelo conhecimentos dos dados de entrada e saída, os quais são desconhecidos para a rede em treinamento. Um fluxograma do aprendizado supervisionado está ilustrado na Figura 6 (HAYKIN, 2001).

Desta forma, ocorre o ajuste contínuo dos pesos devido à análise dos conjuntos de entrada e saída, essas ações de análise são direcionadas conforme o algoritmo de treinamento utilizado finalizando quando o erro máximo desejado é obtido (SILVA et al., 2010).

---

<sup>2</sup>A dedução das equações do método do gradiente descendente, ou regra Delta, não é o objetivo deste trabalho, mas, pode ser conferida em Haykin (2001, p. 188-200).

**Figura 6: Fluxograma do processo de aprendizado supervisionado**



Fonte: Reproduzido de Braga et al. (2007)

#### 4.3.2.2 Aprendizado não-supervisionado

No caso do aprendizado não-supervisionado a rede desconhece os dados de saída esperados. Logo, ela mesma deve prever suas ações com base nas características presentes em cada conjunto de treinamento. Dividindo-os em subconjuntos (*clusters*) com características parecidas que possam auxiliar no ajuste dos pesos para reproduzir essas particularidades internas da rede (SILVA et al., 2010).

#### 4.4 ALGORITMOS DE TREINAMENTO

No treinamento pode-se ter diferentes regras de aprendizado, estas são traduzidas na forma de algoritmos de treinamento. A depender do problema diferentes formas de treinamento podem conferir maior precisão à RNA, em contrapartida apresentam cálculos mais complexos no tratamento do erro exigindo maior poder computacional.

Um dos problemas encontrados no treinamento de RNAs é o *overtraining* ou supertreinamento. O supertreinamento se dá pelo treinamento excessivo causando a perda de generalização em uma rede neural. Na prática para o tipo MLP (Seção 4.3.1.2) um aumento indefinido no número de camadas intermediárias e dos neurônios, não irão conferir [sempre] uma maior precisão aos resultados esperados. Isso ocorre devido à capacidade da RNA se ajustar apenas aos pontos específicos dados na etapa de treinamento, consequentemente o erro (em relação aos resultados) será baixo nesta etapa e alto na etapa de testes, onde a rede recebe vetores de entrada até então desconhecidos (SILVA et al., 2010; HAYKIN, 2001).

##### 4.4.1 Resilient Backpropagation

Como uma evolução ao *Backpropagation*, que conforme dito (Seção 4.3.1.2) geralmente faz uso da função sigmoide nas camadas intermediárias, o algoritmo *Resilient*

*Backpropagation* (RPROP) diminui os efeitos prejudiciais das magnitudes das derivadas parciais dos pesos. O uso da função sigmoide faz com que o um conjunto de dados de intervalo infinito seja transformado a um intervalo finito; por vezes, então, surge um problema ao utilizar o gradiente descendente para o treinamento; já que sua magnitude pode ser muito pequena provocando pequenos ajustes, embora os valores para os pesos e desvios estão distantes dos ideais. Portanto, o algoritmo RPROP faz uso apenas da direção das derivadas parciais e não da magnitude, fazendo com que, se necessário, a alteração dos pesos e desvios possa ocorrer em maior grau (RIEDMILLER; BRAUN, 1993).

#### 4.4.2 Algoritmo de Levenberg-Marquardt

O algoritmo de Levenberg-Marquardt (LM) é uma otimização do *backpropagation*, o qual tem por característica uma convergência mais rápida em relação ao mesmo, apresentando portanto um maior desempenho. Sendo considerado um dos algoritmos mais rápidos de aprendizado para redes *Feedforward*, ele pode ter como desvantagem o requisito de maior poder de processamento computacional (RIBEIRO, 2005; GONÇALVES et al., 2010).

##### 4.4.2.1 Regularização Bayesiana

A regularização Bayesiana faz o ajuste dos pesos e bias segundo o algoritmo de otimização de Levenberg-Marquardt. Entretanto para a redução do erro quadrático e melhor ajuste dos pesos ela adiciona mais um termo, o somatório do quadrado dos pesos e *bias* (SSW), que confere uma nova característica capaz de produzir uma rede com maior generalização e com respostas mais adequadas (MACKAY, 1991). A adição deste termo modifica a chamada função-objetivo ( $F$ ), a qual tem o objetivo de ser minimizada e tem a seguinte forma:

$$F = \alpha \cdot SSE + \beta \cdot SSW \quad (4.6)$$

Os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  são coeficientes ajustáveis pela aplicação da lei de Bayes. O somatório dos erros quadrados é dado por SSE (RIBEIRO, 2005).

## 5 METODOLOGIA

O objetivo deste capítulo consiste em descrever o procedimento de pesquisa para a comprovação da eficiência na predição de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) pelas redes neurais artificiais (RNAs).

### 5.1 ELABORAÇÃO DO SCRIPT BOLHA T

Os chamados “dados calculados” utilizados nos conjuntos para cada uma das redes foram obtidos pela geração de uma matriz-resultado do algoritmo do script Bolha T.

O script Bolha T, consistindo em um código para o cálculo iterativo de dados de ELV, foi desenvolvido em ambiente MATLAB®, conforme descrito na Seção 3.4.3.1. Os parâmetros para a equação de Antoine (veja a Seção 3.3) para cada um dos componentes do sistema clorofórmio-benzeno-1-butanol estão descritos na Tabela 1, em que as unidades para a temperatura e pressão, são graus Celsius e milímetros de mercúrio, respectivamente. Os parâmetros para as equações do método NRTL para cada um dos componentes do sistema estão descritos na Tabela 2, para esses as unidades estão de acordo com o SI (Sistema Internacional de Unidades).

**Tabela 1: Constantes da Eq. de Antoine para os componentes do sistema ternário**

| <b>Componentes</b> | <b>A</b> | <b>B</b> | <b>C</b> |
|--------------------|----------|----------|----------|
| clorofórmio        | 7,44777  | 1488,99  | 264,915  |
| benzeno            | 7,20090  | 1415,80  | 248,028  |
| 1-butanol          | 7,93060  | 1738,40  | 226,606  |

Fonte: [Gmehling et al. \(1977\)](#)

**Tabela 2: Parâmetros binários do método NRTL para o sistema ternário à pressão de 105-303 kPa**

| <b>Componentes <math>ij</math></b> | $a_{ij}$ | $a_{ji}$ | $b_{ij}$ | $b_{ji}$ | $\alpha_{ij}$ |
|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------------|
| clorofórmio-benzeno                | -1,0488  | 0,6209   | 607,006  | -480,842 | 0,3           |
| clorofórmio-1-butanol              | -4,4258  | 0,9208   | 1899,05  | -410,59  | 0,3           |
| benzeno-1-butanol                  | 0,0504   | -0,9781  | 519,583  | 323,861  | 0,3           |

Fonte: [Gmehling et al. \(1977\)](#)

O código-fonte do algoritmo do script Bolha T utilizado nesse trabalho está disponível no Apêndice A.

## 5.2 CONJUNTOS DE DADOS

Para a adequação com o objetivo desse trabalho foram utilizados diversos conjuntos que fazem menção às diversas condições de predição para as RNAs em relação a dados termodinâmicos. Os dados experimentais são disponíveis para os equilíbrios isobáricos às pressões de 105, 205 e 303 kPa. Estes dados foram obtidos mediante literatura experimental pelo DECHEMA (veja [Gmehling et al. \(1977\)](#)).

Ao todo foram utilizados 10 conjuntos, sendo estes subdivididos em conjuntos de treinamento e teste. A nomenclatura dos conjuntos é dada por C<sub>n</sub>, onde n representa o número do respectivo conjunto.

Os conjuntos C1, C2 e C3 representando cada uma das três pressões disponíveis nos dados experimentais, cada um destes compostos em sua totalidade por dados experimentais, sendo 20 vetores para o subconjunto de treinamento e 5 vetores para o subconjunto de teste. Os conjuntos C4, C5 e C6 representando cada uma das três pressões disponíveis nos dados experimentais, cada um destes compostos por dados calculados e experimentais, sendo 100 vetores de dados calculados para o subconjunto de treinamento e 25 vetores de dados experimentais para o subconjunto de teste.

O conjunto C7 é formado por 300 vetores de dados calculados, para as três pressões disponíveis, no subconjunto de treinamento e 75 vetores de dados experimentais, também para todas as pressões, no subconjunto de teste. O conjunto C8 é formado por 200 vetores de dados calculados, para as pressões de 105 e 205 kPa, no subconjunto de treinamento e 25 vetores de dados experimentais, para a pressão de 303 kPa, no subconjunto de teste. O conjunto C9 é formado por 200 vetores de dados calculados, para as pressões de 105 e 303 kPa, no subconjunto de treinamento e 25 vetores de dados experimentais, para a pressão de 205 kPa, no subconjunto de teste. O conjunto C10 é formado por 200 vetores de dados calculados, para as pressões de 205 e 303 kPa, no subconjunto de treinamento e 25 vetores de dados experimentais, para a pressão de 105 kPa, no subconjunto de teste.

### 5.2.1 Camadas de Entrada e Saída

As propriedades para a camada de entrada das redes formadas pelos conjuntos C1, C2, C3, C4, C5 e C6 são as frações molares  $x_1$  e  $x_2$  e para a camara de saída:  $y_1$ ,  $y_2$  e  $T$ . A partir

do conjunto C7, foi introduzida a pressão do sistema na camada de entrada da RNA, portanto, como propriedades na camada de entrada das redes formadas pelos conjuntos C7, C8, C9 e C10 temos  $P$ ,  $x_1$  e  $x_2$ , e para a camada de saída:  $y_1$ ,  $y_2$  e  $T$ .

Os dados fazem referência ao sistema ternário (1)clorofórmio-(2)benzeno-(3)1-butanol. Os números entre parêntesis se relacionam com os subíndices das propriedades.

### 5.3 ELABORAÇÃO DAS REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

A elaboração das RNAs foi realizada com uso do *software* MATLAB<sup>®</sup> (versão R2013b) em linha de código, com uso majoritário da função *fitnet* (*Neural Network Fitting*) para a criação de cada RNA e da função *train* (*Train Neural Network*) para o treinamento e testes.

#### 5.3.1 Parâmetros Utilizados para a Elaboração das RNAs

Segundo Si-Moussa et al. (2008), para uma escolha adequada de uma RNA aplicada a problemas de engenharia, levam-se em conta os seguintes fatores:

1. **Arquitetura da Rede** (Seção 4.3)
2. **Topologia da Rede** (número de camadas ocultas, número de neurônios das camadas ocultas)
3. **Funções de Ativação** (Seção 4.2.1.1)
4. **Algoritmos de Treinamento** (Seção 4.4)

A arquitetura de rede utilizada foi do tipo *Feedforward*. A topologia das RNAs foi dada por no máximo duas camadas intermediárias já que segundo citado na Seção 4.3, uma RNA de duas camadas ocultas pode aproximar praticamente qualquer função. Ainda sobre a topologia, o número de neurônios de cada uma destas camadas ocultas foi parte da avaliação deste trabalho com a observação dos parâmetros de performance, permitindo observar a melhor estrutura para cada conjunto de dados.

A função de ativação escolhida foi a sigmoideal e para o treinamento o algoritmo de Levenberg-Marquardt com Regularização Bayesiana, já que apresenta uma otimização em relação aos outros algoritmos (veja a Seção 4.4.2.1).



### 5.3.2 Parâmetros de Performance

Para adotar um critério de parada o algoritmo de treinamento se utiliza diversos parâmetros de performance da rede, estes, também, utilizados para a avaliação da precisão e eficiência da rede posteriormente. O parâmetro de performance principal do algoritmo de Levenberg-Marquardt com Regularização Bayesiana é média do somatório do quadrado dos erros (MSE) obtido pelo somatório do quadrado dos erros (SSE), os quais são calculados, respectivamente, pelas Equações 5.2 e 5.1.

$$\text{SSE} = \overbrace{\sum_{i=1}^N (y_{1,\text{teste}} - y_{1,\text{calculado}})^2}^{\text{SSE}_{y_1=}} + \overbrace{\sum_{i=1}^N (y_{2,\text{teste}} - y_{2,\text{calculado}})^2}^{\text{SSE}_{y_2=}} + \overbrace{\sum_{i=1}^N (T_{\text{teste}} - T_{\text{calculado}})^2}^{\text{SSE}_T=} \quad (5.1)$$

$$\text{MSE} = \frac{\text{SSE}}{N} \quad (5.2)$$

onde N é o número de vetores de entrada, e cada um dos termos somados na Eq. 5.1 representa o SSE de cada saída individual.

O MSE permite verificar a magnitude do erro entre os valores esperados e os valores calculados pela rede, sendo assim quanto mais próximo a zero melhor. Outro parâmetro importante é o  $\gamma$ , o qual indica o número de parâmetros (pesos e *bias*) efetivos da rede, de modo que, mesmo com o aumento de neurônios em camadas intermediárias esse número tende a ficar constante, indicando a topologia adequada (RIBEIRO, 2005).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo será apresentado os resultados alcançados com o uso das redes neurais artificiais (RNAs) e também as análises para cada um dos conjuntos de dados perante os resultados.

### 6.1 DEFINIÇÃO DAS TOPOLOGIAS

Foram realizados testes dos conjuntos de dados com diferentes topologias de RNA. Para os conjuntos C1 a C6, as topologias serão representadas por  $2 \times n \times 3$ , representando 2 neurônios na camada de entrada ( $x_1$  e  $x_2$ ),  $n$  neurônios na camada intermediária e 3 neurônios na camada de saída ( $y_1$ ,  $y_2$  e  $T$ ). Para os conjuntos C7 a C10, as topologias são representadas por  $3 \times n \times 3$ , representando 3 neurônios na camada de entrada ( $P$ ,  $x_1$  e  $x_2$ ),  $n$  neurônios na camada intermediária e 3 neurônios na camada de saída ( $y_1$ ,  $y_2$  e  $T$ ).

Todas os testes para as diferentes topologias das RNAs se iniciaram com 2 neurônios na camada intermediária, variando até um número máximo que, com a observação dos parâmetros de performance, se verifique a satisfação da topologia para o conjunto de dados.

#### 6.1.1 Rede para o Conjunto C1

A Tabela 3 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C1.

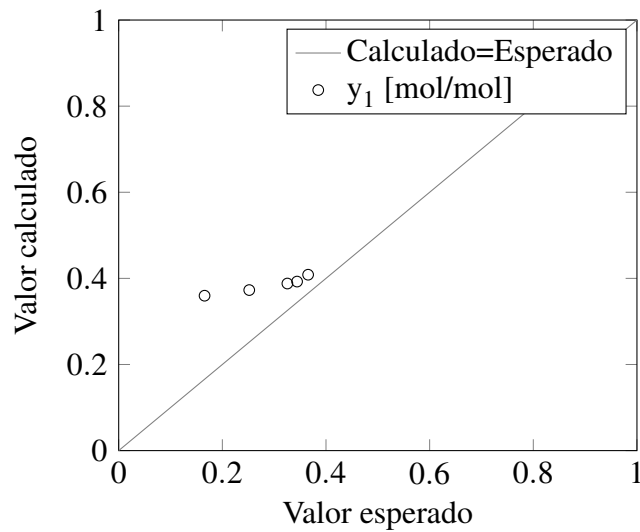
**Tabela 3: Resultados da rede para o conjunto C1**

| <b>Topologia</b> | <b>MSE treinamento</b> | <b>MSE testes</b> | <b><math>\gamma</math></b> |
|------------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 2x2x3            | 9,98E-02               | 3,24E-01          | 2,09                       |
| 2x3x3            | 8,35E-02               | 7,07E-01          | 4,15                       |
| 2x4x3            | 5,71E-02               | 3,20E-01          | 3,45                       |
| <b>2x5x3</b>     | <b>1,12E-01</b>        | <b>9,49E-02</b>   | <b>2,99</b>                |
| 2x6x3            | 9,28E-02               | 1,28E-01          | 2,82                       |
| 2x7x3            | 6,33E-05               | 2,93E+00          | 3,83                       |
| 2x8x3            | 1,08E-01               | 7,65E-02          | 2,78                       |

**Fonte: Autoria própria.**

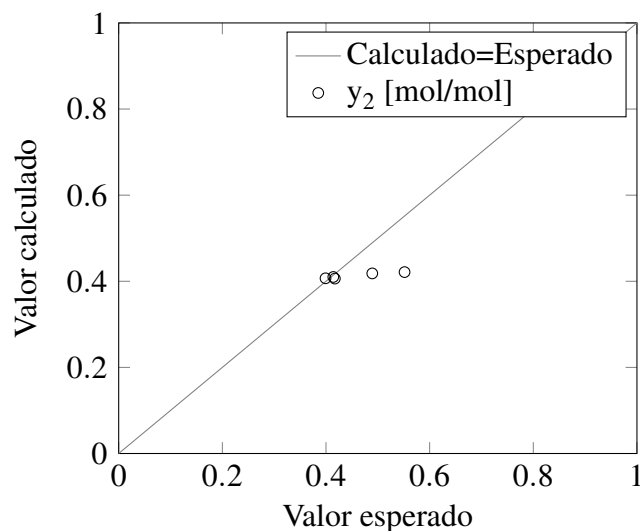
Analisando a Tabela 3, verifica-se que com 5 neurônios na camada intermediária a rede apresentou MSE baixo observando que houve pouca divergência entre os resultados esperados e os calculados pela rede. Também, a partir de 5 neurônios verifica-se que a rede apresenta um  $\gamma$  que tende a ficar constante, dando ainda mais confiança para a escolha da topologia 2x5x3 como a melhor para o conjunto C1. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C1.

**Gráfico 3: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C1**



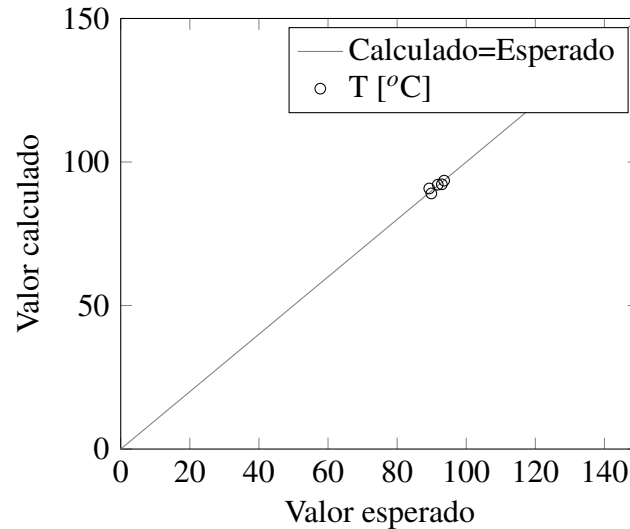
**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 4: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C1**



**Fonte: Autoria própria.**

Conforme observado nos Gráficos 3 e 4 as frações molares  $y_1$  e  $y_2$  apresentaram uma

**Gráfico 5: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C1**

**Fonte: Autoria própria.**

dispersão considerável diante da natureza decimal dessas propriedades. Já no Gráfico 5 observa-se uma boa correlação entre os dados da temperatura do sistema.

#### 6.1.2 Rede para o Conjunto C2

A Tabela 4 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C2.

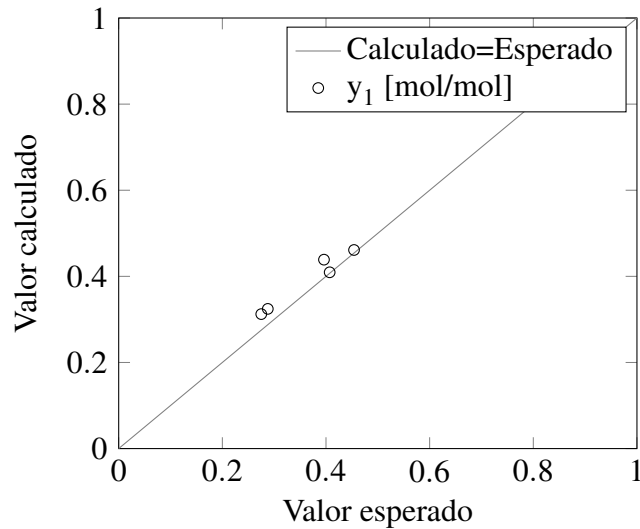
**Tabela 4: Resultados da rede para o conjunto C2**

| Topologia    | MSE treinamento | MSE testes      | $\gamma$    |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 2x2x3        | 5,34E-02        | 1,70E-01        | 1,73        |
| 2x3x3        | 2,85E-02        | 1,65E-01        | 3,73        |
| <b>2x4x3</b> | <b>3,94E-02</b> | <b>9,19E-02</b> | <b>3,05</b> |
| 2x5x3        | 4,66E-02        | 2,21E-01        | 2,80        |
| 2x6x3        | 2,00E-02        | 3,20E-01        | 3,12        |
| 2x7x3        | 1,69E-02        | 1,40E-01        | 3,14        |

**Fonte: Autoria própria.**

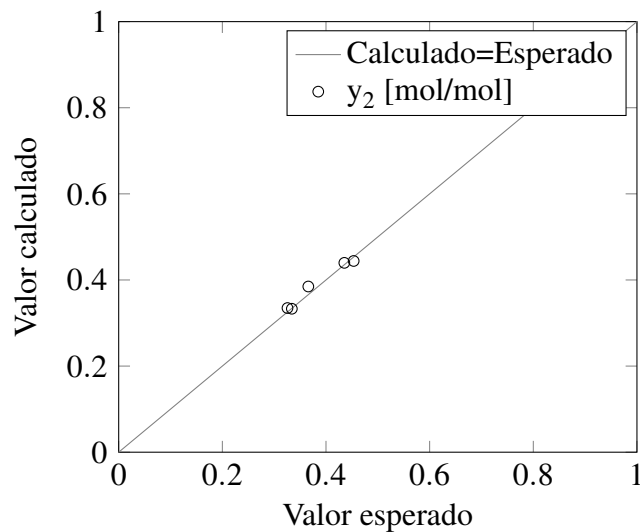
Seguindo a mesma análise feita para o conjunto C1, na Tabela 4 verifica-se que com 4 neurônios na camada intermediária a rede apresentou MSE baixo, com pouca divergência entre os resultados esperados e os calculados pela rede. Também, a partir de 4 neurônios verifica-se que a rede apresenta um  $\gamma$  que tende a ficar constante, dando ainda mais confiança para a escolha da topologia 2x4x3 como a melhor para o conjunto C2. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C2.

**Gráfico 6: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C2**



**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 7: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C2**



**Fonte: Autoria própria.**

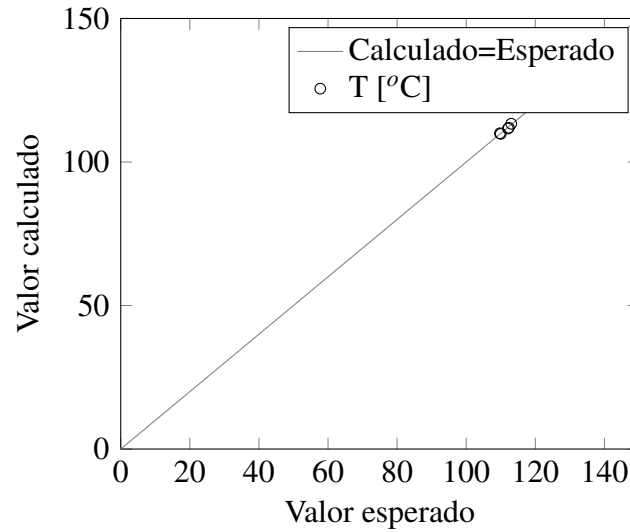
Foi possível em observar nos Gráficos 6, 7 e 8 uma boa concordância entre os valores calculados e os esperados para o conjunto C2.

### 6.1.3 Rede para o Conjunto C3

A Tabela 5 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C2.

Na Tabela 5 observa-se que o menor MSE pertence a topologia com com 7 neurônios

**Gráfico 8: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C2**



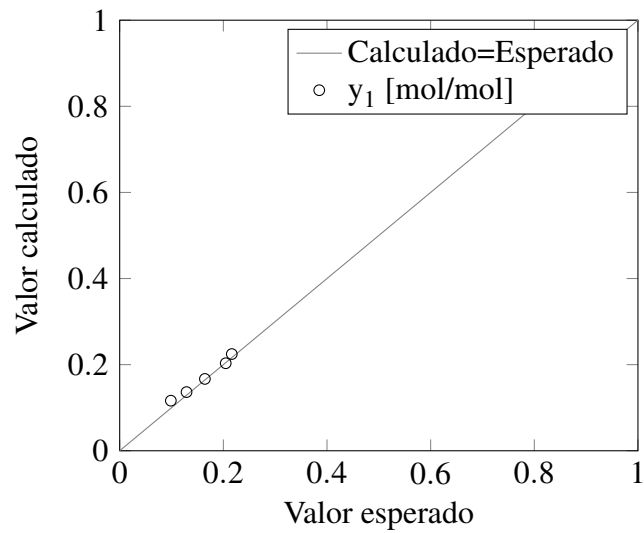
**Fonte: Autoria própria.**

**Tabela 5: Resultados da rede para o conjunto C3**

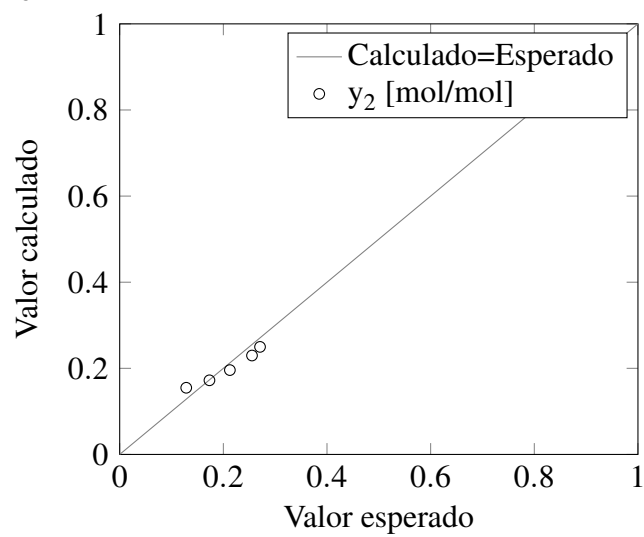
| <b>Topologia</b> | <b>MSE treinamento</b> | <b>MSE testes</b> | <b><math>\gamma</math></b> |
|------------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 2x2x3            | 4,75E-02               | 7,75E+00          | 2,05                       |
| 2x3x3            | 1,68E-02               | 1,93E-01          | 2,54                       |
| 2x4x3            | 2,90E-03               | 3,22E-02          | 5,25                       |
| 2x5x3            | 2,30E-03               | 7,61E-02          | 2,80                       |
| 2x6x3            | 2,20E-03               | 1,01E-01          | 2,63                       |
| <b>2x7x3</b>     | <b>3,40E-03</b>        | <b>1,68E-02</b>   | <b>1,92</b>                |
| 2x8x3            | 6,70E-04               | 1,77E-02          | 2,16                       |

**Fonte: Autoria própria.**

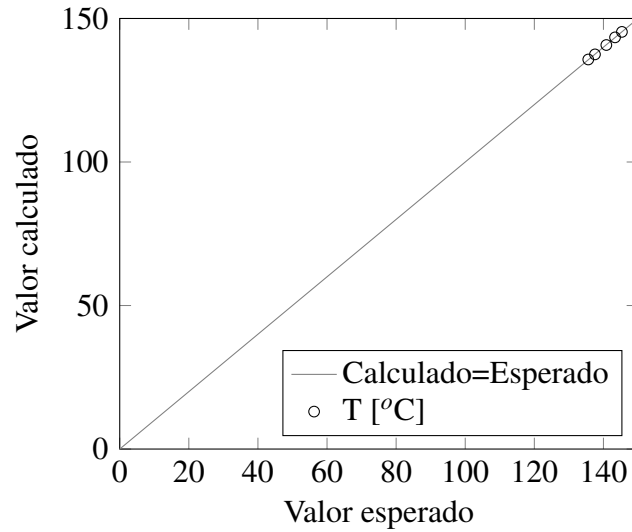
na camada intermediária, e o parâmetro  $\gamma$  também se apresenta constante, demonstrando a eficiência da rede para a predição do conjunto C3. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C3.

**Gráfico 9: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C3**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 10: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C3**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 11: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C3**

**Fonte: Autoria própria.**

Observando os Gráficos 9, 10 e 11 verifica-se que todas as propriedades foram preditas com ótima correlação aos resultados esperados.

#### 6.1.4 Rede para o Conjunto C4

A Tabela 6 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C4.

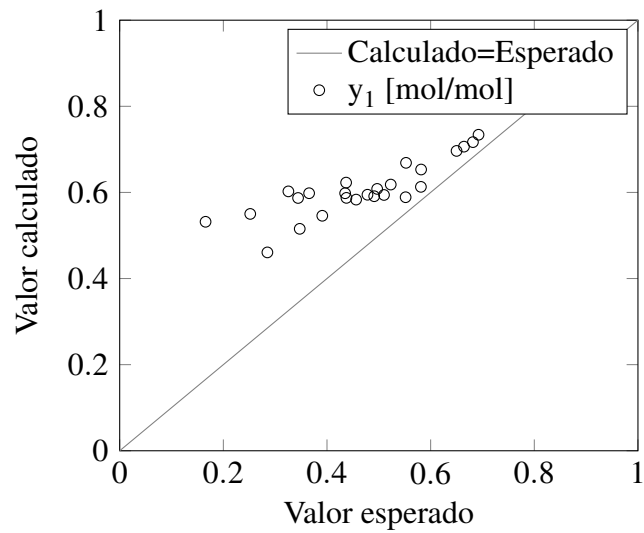
**Tabela 6: Resultados da rede para o conjunto C4**

| Topologia    | MSE treinamento | MSE testes      | $\gamma$    |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 2x2x3        | 7,06E-09        | 4,55E+01        | 3,16        |
| <b>2x3x3</b> | <b>2,45E-09</b> | <b>4,59E+01</b> | <b>2,90</b> |
| 2x4x3        | 1,82E-10        | 4,59E+01        | 2,44        |
| 2x5x3        | 3,51E-11        | 4,59E+01        | 3,38        |
| 2x6x3        | 4,30E-11        | 4,59E+01        | 2,97        |
| 2x7x3        | 2,01E-11        | 4,59E+01        | 2,90        |

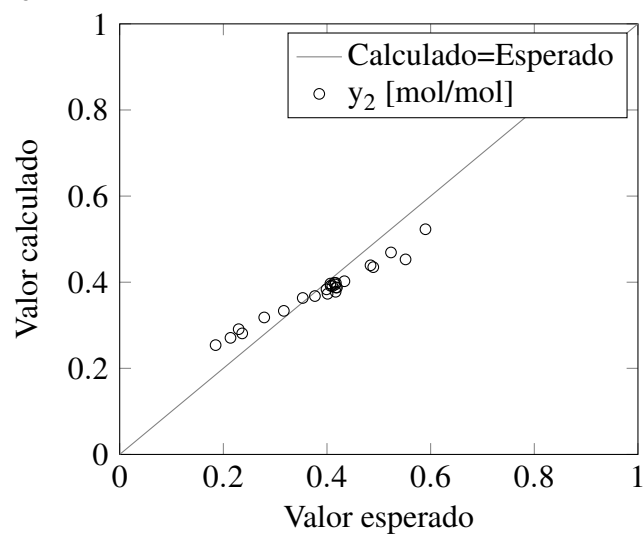
**Fonte: Autoria própria.**

Analisando a Tabela 6, verifica-se que com 2 ou 3 neurônios na camada intermediária as redes apresentaram os menores valores de MSE. Contudo, a partir de 3 neurônios verifica-se que a rede apresenta um  $\gamma$  que tende a ficar constante, mostrando a escolha da topologia 2x3x3 como a melhor para o conjunto C4. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C4.

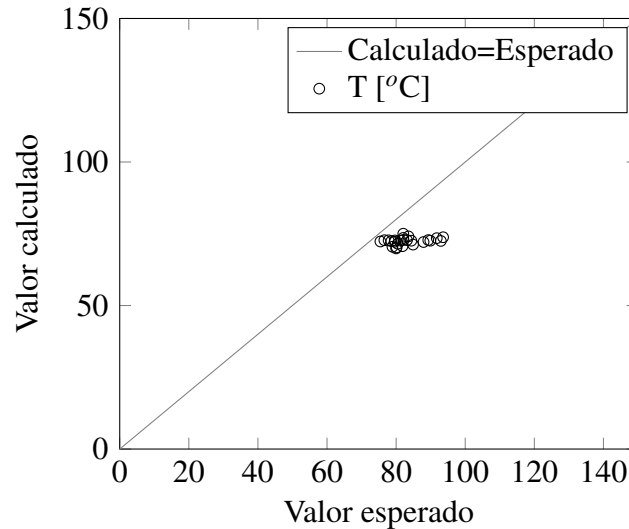


**Gráfico 12: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C4**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 13: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C4**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 14: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C4**

**Fonte: Autoria própria.**

Observando o Gráfico 12 verifica-se que houve uma grande dispersão frente aos resultados esperados para  $y_1$ , já para  $y_2$ , observa-se no Gráfico 13 uma boa correlação com pequena dispersão, e para a temperatura (Gráfico 14) se observa uma dispersão significativa.

#### 6.1.5 Rede para o Conjunto C5

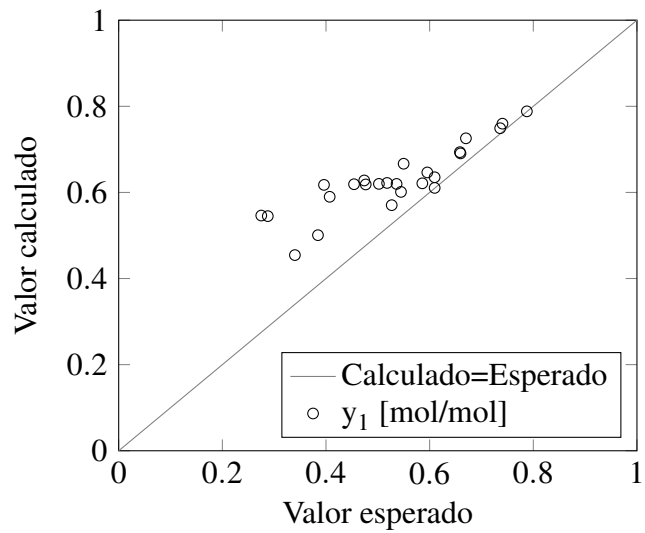
A Tabela 7 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C5.

**Tabela 7: Resultados da rede para o conjunto C5**

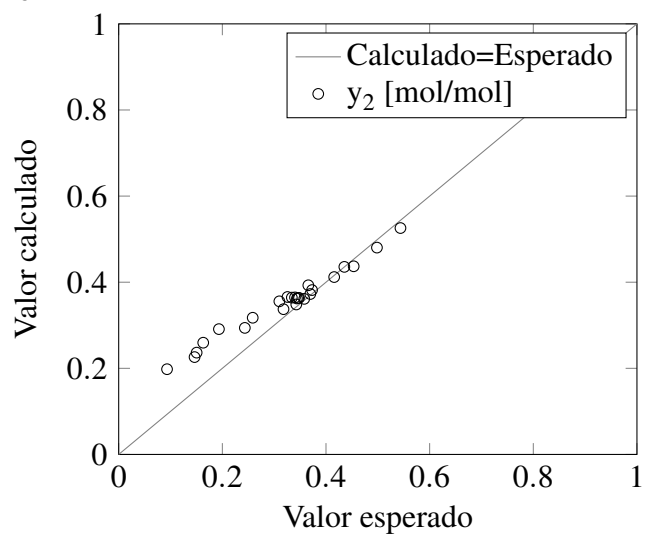
| Topologia    | MSE treinamento | MSE testes      | $\gamma$    |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 2x2x3        | 3,89E-08        | 2,72E+02        | 6,55        |
| 2x3x3        | 4,54E-09        | 3,46E+01        | 5,05        |
| <b>2x4x3</b> | <b>7,99E-11</b> | <b>3,44E+01</b> | <b>4,89</b> |
| 2x5x3        | 7,05E-11        | 3,44E+01        | 3,12        |
| 2x6x3        | 3,81E-10        | 3,44E+01        | 4,80        |
| 2x7x3        | 2,83E-11        | 3,45E+01        | 6,86        |

**Fonte: Autoria própria.**

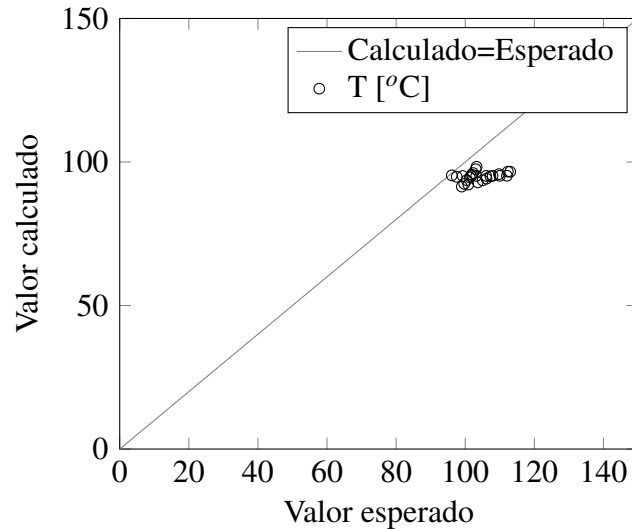
Na Tabela 7 observa-se que o menor MSE pertence a topologia com 4, 5 e 6 neurônios na camada intermediária e escolheu-se então a topologia 2x4x3 por verificar que a partir desta o parâmetro  $\gamma$  se apresenta constante, demonstrando a eficiência da rede para a predição do conjunto C5. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C5.

**Gráfico 15: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C5**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 16: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C5**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 17: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C5**

**Fonte: Autoria própria.**

É possível observar no Gráfico 15 que a maior parte dos dados para  $y_1$  não apresentam uma boa correlação, contudo valores maiores apresentaram correlações melhores. No Gráfico 16 observa-se uma boa correlação para a maioria dos valores, demonstrando menores desvios dos valores esperados para  $y_2$ . A predição para a temperatura em sua maioria não apresenta boa correlação, conforme apresentado no Gráfico 17.

#### 6.1.6 Rede para o Conjunto C6

A Tabela 8 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C6.

**Tabela 8: Resultados da rede para o conjunto C6**

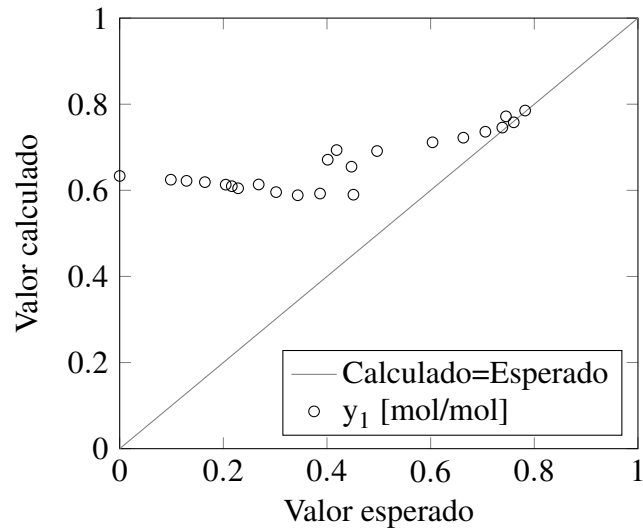
| <b>Topologia</b> | <b>MSE treinamento</b> | <b>MSE testes</b> | <b><math>\gamma</math></b> |
|------------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 2x2x3            | 1,78E-08               | 1,42E+02          | 2,34                       |
| 2x3x3            | 8,21E-09               | 1,40E+02          | 2,39                       |
| 2x4x3            | 1,87E-10               | 1,40E+02          | 3,80                       |
| <b>2x5x3</b>     | <b>6,04E-11</b>        | <b>1,36E+02</b>   | <b>2,35</b>                |
| 2x6x3            | 1,29E-10               | 1,43E+02          | 2,17                       |
| 2x7x3            | 3,85E-11               | 1,38E+02          | 2,06                       |
| 2x8x3            | 3,29E-11               | 1,42E+02          | 2,12                       |

**Fonte: Autoria própria.**

Analisando a Tabela 8, verifica-se que com 5 neurônios na camada intermediária a rede apresentou o menor MSE diante das topologias testadas. Também, a partir de 5 neurônios

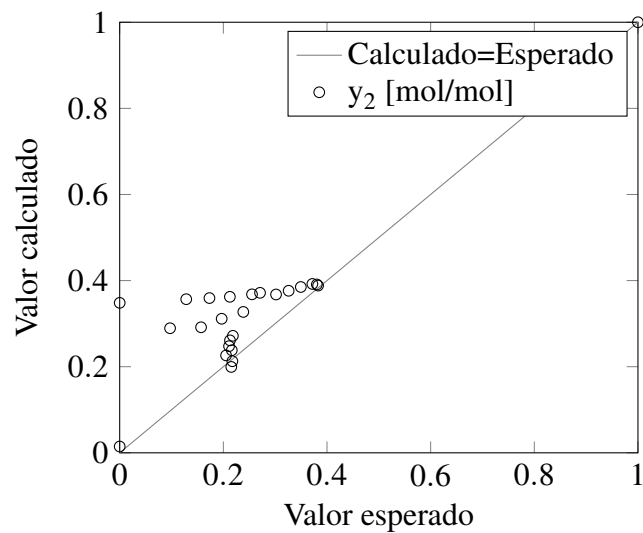
verifica-se que a rede apresenta um  $\gamma$  que tende a ficar constante, dando ainda mais confiança para a escolha da topologia 2x5x3 como a melhor para o conjunto C6. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C6.

**Gráfico 18: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C6**

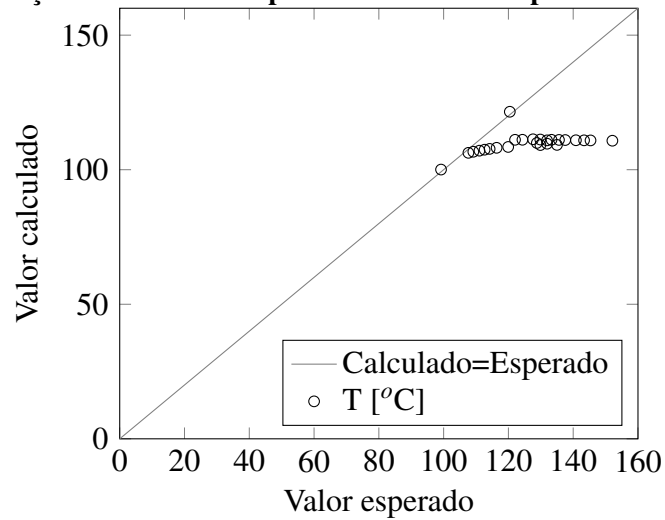


**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 19: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C6**



**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 20: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C6**

**Fonte: Autoria própria.**

Houve grande dispersão para  $y_1$  conforme demonstrado no Gráfico 18. O mesmo ocorreu para a maioria dos valores de  $y_2$  (Gráfico 19). Os valores para  $T$  também apresentam elevada dispersão, conforme o Gráfico 20.

#### 6.1.7 Rede para o Conjunto C7

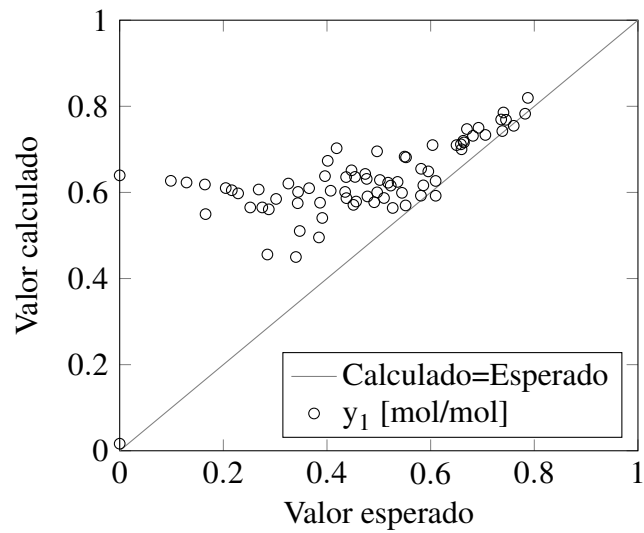
A Tabela 9 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C7.

**Tabela 9: Resultados da rede para o conjunto C7**

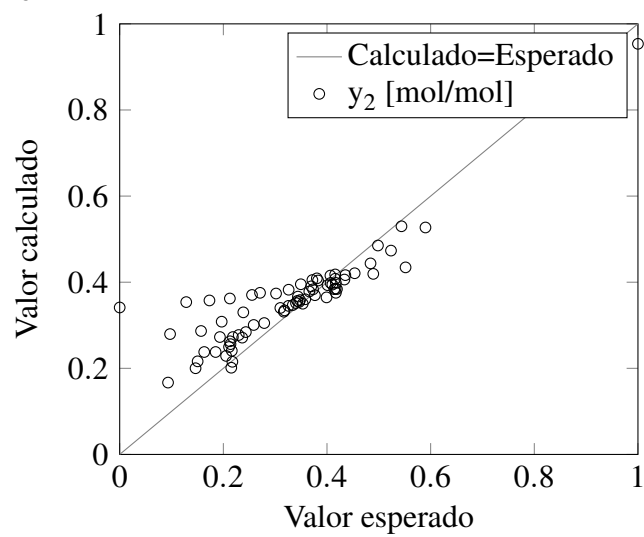
| Topologia    | MSE treinamento | MSE testes      | $\gamma$    |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| <b>3x2x3</b> | <b>4,23E-04</b> | <b>5,11E+01</b> | <b>6,13</b> |
| 3x3x3        | 1,91E-05        | 7,32E+01        | 3,51        |
| 3x4x3        | 5,08E-07        | 6,84E+01        | 6,87        |
| 3x5x3        | 1,06E-07        | 7,52E+01        | 6,49        |
| 3x6x3        | 1,49E-08        | 7,34E+01        | 3,39        |
| 3x7x3        | 2,07E-09        | 7,36E+01        | 3,66        |

**Fonte: Autoria própria.**

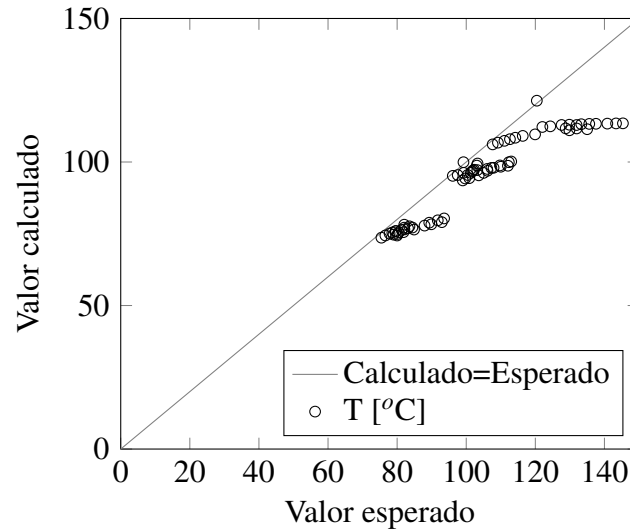
Na Tabela 9 é apresentada a topologia 3x2x3 com o menor MSE, a partir desta ocorre apenas o aumento do MSE de teste com o aumento do número de neurônios da camada intermediária.

**Gráfico 21: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C7**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 22: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C7**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 23: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C7**

**Fonte: Autoria própria.**

Para a fração mássica  $y_1$  verifica-se uma grande dispersão no Gráfico 21. Já para a  $y_2$  a maior parte dos dados encontra-se com boa correlação de acordo com o Gráfico 22. A temperatura apresenta considerável dispersão conforme visto no Gráfico 23.

#### 6.1.8 Rede para o Conjunto C8

A Tabela 10 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C8.

**Tabela 10: Resultados da rede para o conjunto C8**

| Topologia    | MSE treinamento | MSE testes      | $\gamma$    |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 3x2x3        | 2,02E-05        | 7,49E+01        | 4,65        |
| 3x3x3        | 1,42E-07        | 7,54E+01        | 4,20        |
| 3x4x3        | 4,30E-08        | 7,61E+01        | 3,47        |
| 3x5x3        | 8,51E-10        | 1,03E+02        | 3,32        |
| 3x6x3        | 3,17E-09        | 6,14E+01        | 3,03        |
| <b>3x7x3</b> | <b>5,46E-10</b> | <b>5,19E+01</b> | <b>3,19</b> |
| 3x8x3        | 6,96E-09        | 5,78E+01        | 3,15        |
| 3x9x3        | 3,18E-10        | 5,61E+01        | 3,22        |
| 3x10x3       | 1,36E-10        | 6,25E+01        | 3,25        |

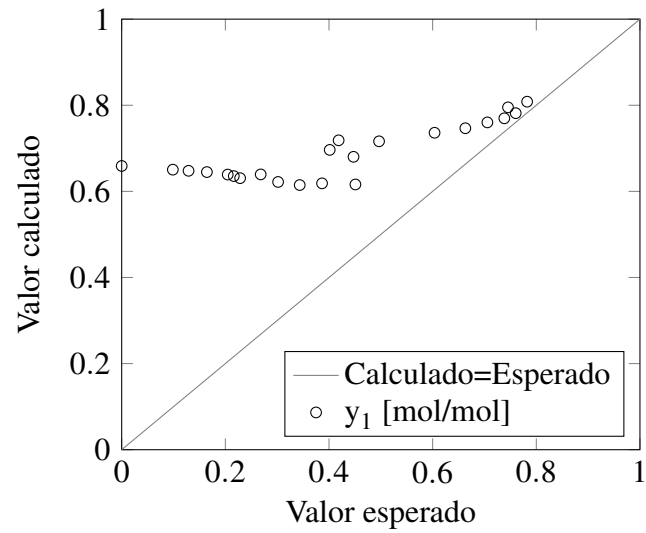
**Fonte: Autoria própria.**

A partir da topologia com 7 neurônios na camada intermediária, na Tabela 10, verifica-se novamente o aumento da MSE. Portanto, a topologia 3x7x3 apresenta-se como a mais



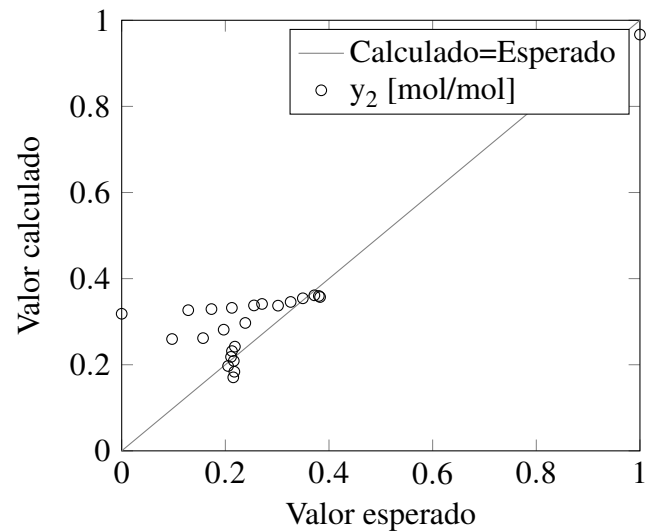
adequada para o conjunto C8 já que tem o menor MSE e um  $\gamma$  se aproximando de uma constante.

**Gráfico 24: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C8**

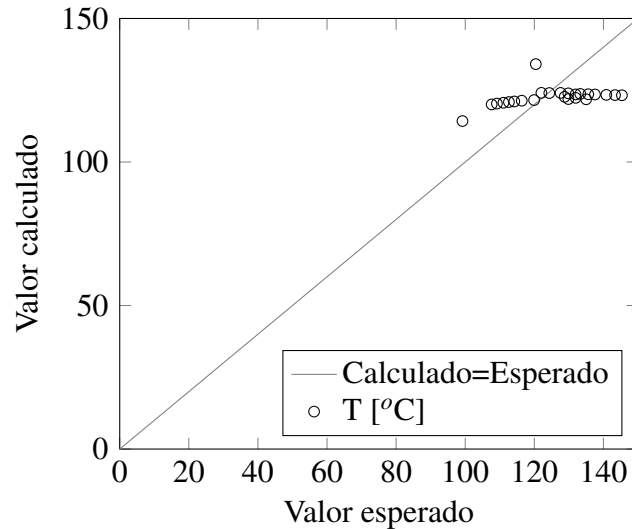


**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 25: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C8**



**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 26: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C8**

**Fonte: Autoria própria.**

Os Gráficos 24, 25 e 26 mostram que os dados da predição da RNA para o conjunto C8 apresenta grande dispersão, sendo acentuada em  $y_1$ .

#### 6.1.9 Rede para o Conjunto C9

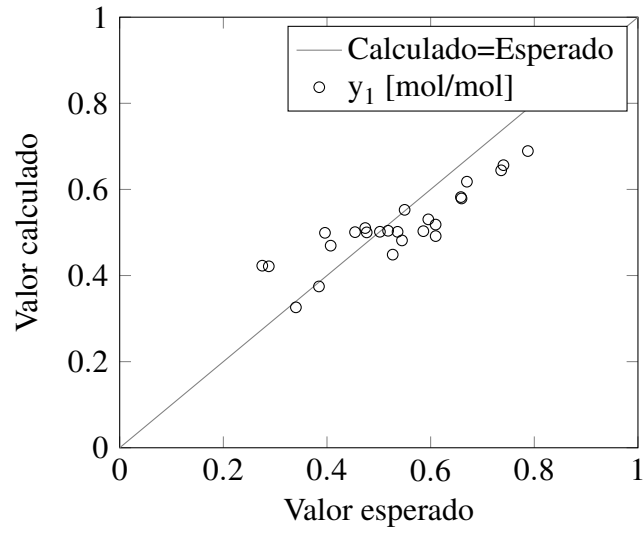
A Tabela 11 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C9.

**Tabela 11: Resultados da rede para o conjunto C9**

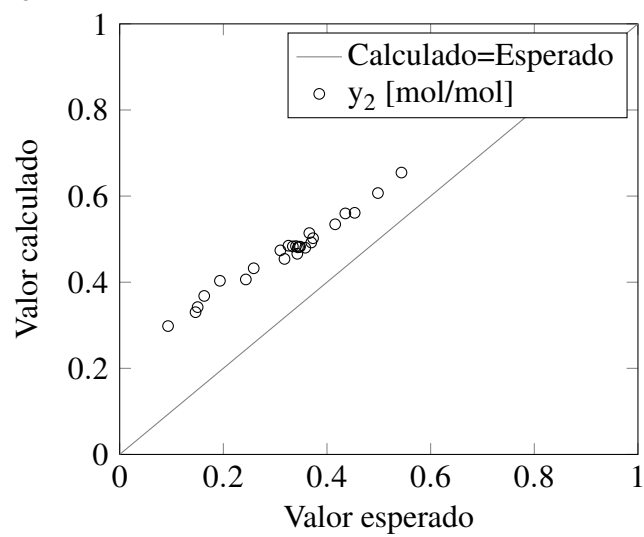
| <b>Topologia</b> | <b>MSE treinamento</b> | <b>MSE testes</b> | <b><math>\gamma</math></b> |
|------------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| 3x2x3            | 3,05E-05               | 6,89E+01          | 4,97                       |
| 3x3x3            | 2,18E-07               | 6,18E+01          | 3,26                       |
| 3x4x3            | 2,11E-08               | 7,81E+01          | 3,78                       |
| 3x5x3            | 5,06E-08               | 8,62E+01          | 3,33                       |
| 3x6x3            | 7,13E-10               | 6,10E+01          | 3,48                       |
| <b>3x7x3</b>     | <b>4,96E-08</b>        | <b>4,96E+01</b>   | <b>3,24</b>                |
| 3x8x3            | 3,63E-11               | 7,68E+01          | -67,56                     |
| 3x9x3            | 7,98E-11               | 7,07E+01          | 6,83                       |
| 3x10x3           | 3,27E-10               | 6,20E+01          | 5,25                       |

**Fonte: Autoria própria.**

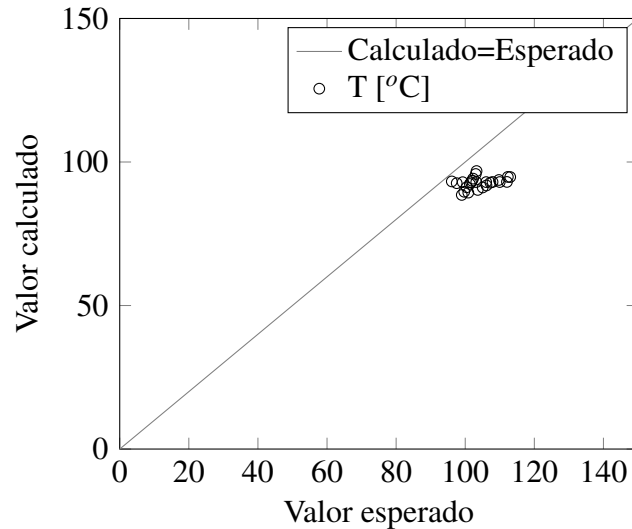
A topologia mais adequada foi a 3x7x3, conforme observado na Tabela 11, já que ela apresenta o menor MSE e um  $\gamma$  próximo da constante observada desde a topologia 3x3x3; não obstante a partir desta topologia ocorre novamente um aumento do MSE.

**Gráfico 27: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C9**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 28: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C9**

Fonte: Autoria própria.

**Gráfico 29: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C9**

**Fonte: Autoria própria.**

Observa-se no Gráfico 27 que os dados de  $y_1$  apresentam certa dispersão, mas, mantêm uma desvio sistemático em relação ao valor esperado. O mesmo ocorre com os dados de  $y_2$  conforme o Gráfico 28. A temperatura apresenta certo grau de dispersão na maioria dos dados, de acordo com o Gráfico 29.

#### 6.1.10 Rede para o Conjunto C10

A Tabela 12 mostra os resultados para as diferentes topologias utilizadas na RNA do conjunto C10.

**Tabela 12: Resultados da rede para o conjunto C10**

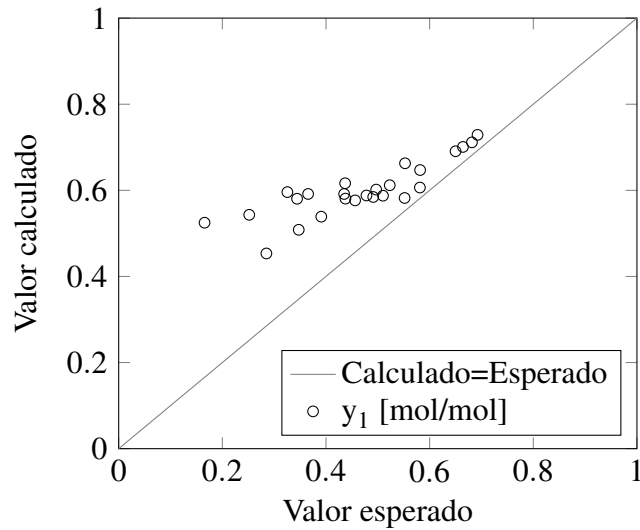
| Topologia    | MSE treinamento | MSE testes      | $\gamma$    |
|--------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 3x2x3        | 7,97E-05        | 1,53E+03        | 6,18        |
| 3x3x3        | 3,46E-07        | 8,97E+00        | 5,81        |
| 3x4x3        | 1,88E-08        | 1,25E+01        | 7,43        |
| 3x5x3        | 1,91E-09        | 1,40E+01        | 6,29        |
| 3x6x3        | 9,92E-10        | 1,93E+01        | 11,58       |
| <b>3x7x3</b> | <b>1,46E-10</b> | <b>9,64E+00</b> | <b>3,62</b> |
| 3x8x3        | 1,22E-10        | 1,57E+01        | 3,51        |
| 3x9x3        | 6,87E-11        | 1,00E+01        | 3,94        |
| 3x10x3       | 4,28E-11        | 9,19E+00        | 3,75        |

**Fonte: Autoria própria.**

Analisando a Tabela 12, verifica-se que com 7 neurônios na camada intermediária a rede apresentou MSE baixo observando que houve pouca divergência entre os resultados

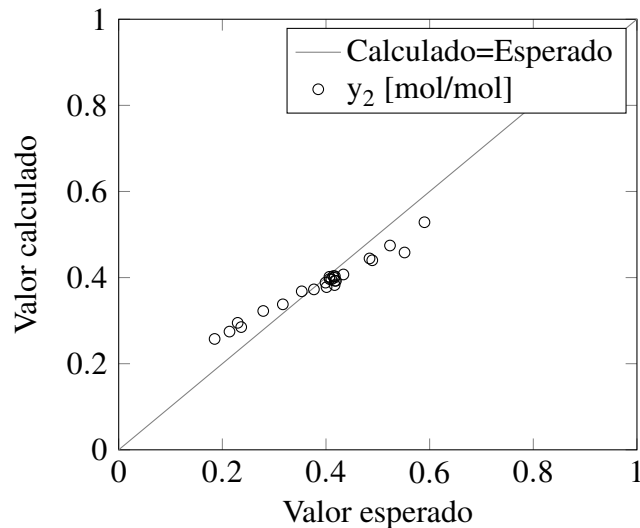
esperados e os calculados pela rede. Também, a partir de 7 neurônios verifica-se que a rede apresenta um  $\gamma$  que tende a ficar constante, dando ainda mais confiança para a escolha da topologia  $3 \times 7 \times 3$  como a melhor para o conjunto C10. A seguir são apresentados os gráficos da relação dos resultados calculados vs. esperados para a RNA escolhida para o conjunto C10.

**Gráfico 30: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_1$  da RNA para o C10**

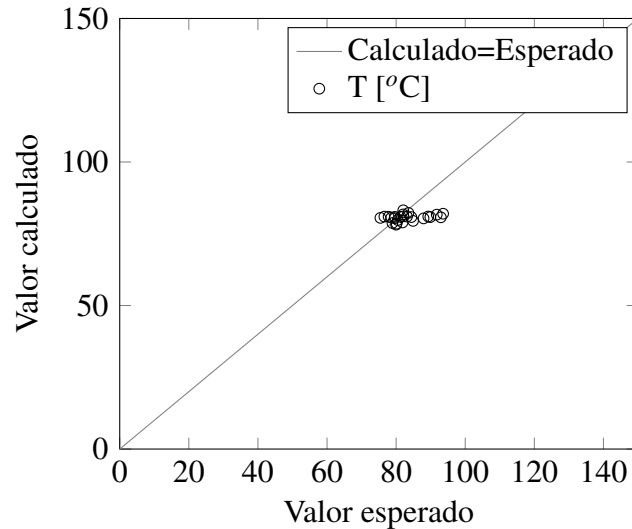


**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 31: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $y_2$  da RNA para o C10**



**Fonte: Autoria própria.**

**Gráfico 32: Relação entre o valor esperado e o calculado para  $T$  da RNA para o C10**

**Fonte: Autoria própria.**

A propriedade  $y_1$  apresenta uma dispersão sistemática na maioria dos dados, conforme o Gráfico 30. No Gráfico 31, levando em consideração a natureza decimal dos dados,  $y_2$  apresenta uma boa correlação com os valores esperados. Para a temperatura se verifica uma pequena dispersão dos dados, mas, a maioria apresenta uma boa correlação de acordo com o Gráfico 32.

## 6.2 ANÁLISE DAS REDES

### 6.2.1 Análise das RNAs dos Conjuntos C1-C3

Os conjuntos C1 a C3 contêm apenas dados experimentais, e se correspondem, cada um, respectivamente, as pressões de 105, 205 e 303 kPa. Conforme apresentado na Seção 6.1 na escolha da melhor topologia eles apresentaram um MSE da grandeza  $10^{-2}$  nos testes, sendo que a maior parte deste erro corresponde às frações molares  $y_1$  e  $y_2$ , o que pode ser justificado pela natureza decimal destes dados. A temperatura apresentou uma ótima correlação para a predição de cada um dos três conjuntos.

A rede com maior dispersão é a do conjunto C1. As RNAs dos conjuntos C2 e C3, apresentaram uma boa correlação em todas as propriedades, o que leva a inferir que o conjunto C1 continha dados experimentais que não ofereciam um treinamento adequado à RNA. É importante lembrar que foram utilizados apenas 20 vetores para o treinamento da rede e este grupo de conjuntos apresentou a menor grandeza de MSE em relação aos outros conjuntos.

### 6.2.2 Análise das RNAs dos Conjuntos C4-C6

Este grupo de conjuntos correspondem, também, cada um aos dados de uma respectiva pressão conforme os grupos C1-C3. O objetivo deste conjunto foi verificar a eficiência não apenas de dados experimentais treinarem a rede, visto que a obtenção de dados via experimental é mais onerosa, mas, também observar a eficiência de dados calculados no treinamento de RNAs para a predição posterior de dados. Assim, nos conjuntos C4, C5, e C6 o subconjunto de treinamento é formado por dados calculados.

Conforme verificado na Seção 6.1, a ordem de grandeza do MSE para os conjuntos C4-C6 foi de  $10^1$  a  $10^2$ , considerando então uma considerável dispersão, principalmente no conjunto C6. No entanto, é preciso avaliar que foram utilizados um total de 100 dados calculados para o treinamento, o que é considerado baixo conforme visto em referências. A utilização de um número maior de pontos de dados calculados por vezes foge da realidade, mas, com vista ao poder computacional atual, o erro apresentado por esse grupo de conjuntos pode ser passível de redução.

### 6.2.3 Análise da RNA do Conjunto C7

O conjunto C7 foi analisado com certa exclusividade pois apresenta características diferentes aos demais. Neste conjunto, houve a inserção da pressão como propriedade na camada de entrada e portanto, foram utilizados dados no treinamento (todos estes calculados) de todas as pressões. Foi possível visualizar uma nova possibilidade, sendo esta uma rede generalizada cada de prever dados de ELV à qualquer pressão a qual o sistema isobárico está submetido.

Novamente, foram utilizados 100 dados para cada uma das pressões, perfazendo um total de 300 dados para o treinamento. No conjunto de testes temos todos os dados experimentais correspondentes, também, a cada uma das pressões sendo um total de 75.

Foi observado na Seção 6.1 que o MSE para as RNAs do conjunto C7, foi da ordem de  $10^1$ . Algumas considerações são plausíveis: o conjunto apresenta um total de 75 dados para teste, logo, uma majoração no erro é esperada vista a quantidade de dados; a pressão foi introduzida como propriedade de entrada da RNA; e foram utilizados apenas 300 dados calculados para o treinamento. Logo, o MSE pode ser considerado satisfatório para este conjunto.

#### 6.2.4 Análise das RNAs dos Conjuntos C8-C10

Os conjuntos C8, C9 e C10 remetem a utilização de RNAs para interpolação e extrapolação de dados termodinâmicos. Os conjuntos C8 e C10, tratam de extrapolação, sendo o C8 para extrapolação acima dos dados utilizados para treinamento e o C10 para extrapolação inferior. O conjunto C9 trata da interpolação. A pressão do sistema como variável de entrada trata de designar a interpolação ou extrapolação.

Na Seção 6.1 o MSE foi da grandeza de 1 a  $10^1$  para esses conjuntos. Observou-se uma grande dispersão dos dados no C8. Já no C10 observou-se uma predição satisfatória em uma situação de extrapolação, o que chama a atenção para o conjunto de dados satisfazer as condições de generalização para a RNA.

### 6.3 RESUMO DOS RESULTADOS PARA OS CONJUNTOS DE DADOS

O Quadro 2 resume os resultados obtidos para os diferentes conjuntos de dados. As colunas 2 e 3, estão subdivididas em colunas que indicam o tipo dos dados utilizados (experimentais ou calculados) e a quantidade de vetores de dados utilizados.

**Quadro 2: Resumo dos resultados das RNAs para os diversos conjuntos de dados para o sistema clorofórmio-benzeno-1-butanol**

| Conjuntos | Treinamento |      | Testes |      | Melhor topologia | MSE Testes |
|-----------|-------------|------|--------|------|------------------|------------|
|           | Tipo        | Qtd. | Tipo   | Qtd. |                  |            |
| C1        | Exp         | 20   | Exp    | 5    | 2x5x3            | 0,0949     |
| C2        | Exp         | 20   | Exp    | 5    | 2x4x3            | 0,0919     |
| C3        | Exp         | 20   | Exp    | 5    | 2x7x3            | 0,0168     |
| C4        | Calc        | 100  | Exp    | 25   | 2x3x3            | 45,8964    |
| C5        | Calc        | 100  | Exp    | 25   | 2x4x3            | 34,4086    |
| C6        | Calc        | 100  | Exp    | 25   | 2x5x3            | 136,3959   |
| C7        | Calc        | 300  | Exp    | 75   | 3x2x3            | 51,0929    |
| C8        | Calc        | 200  | Exp    | 25   | 3x7x3            | 51,8522    |
| C9        | Calc        | 200  | Exp    | 25   | 3x7x3            | 49,5870    |
| C10       | Calc        | 200  | Exp    | 25   | 3x7x3            | 9,6412     |

Fonte: Autoria própria.



## 7 CONCLUSÕES

Com o objetivo de uma alternativa eficiente para a predição de dados termodinâmicos para sistemas multicomponentes este trabalho realizou a avaliação do uso das redes neurais artificiais (RNAs) para diversos conjuntos de dados que, por vezes, tratam da realidade/necessidade de uma pesquisa.

Quando utilizado um conjunto de dados experimentais para o sistema ternário clorofórmio-benzeno-1-butanol, mesmo com poucos pontos experimentais, foi possível verificar a eficiência das RNAs que representam os conjuntos C1 a C3 em prever dados com precisão nestas condições. Os resultados, por vezes, indicaram que conjuntos de dados experimentais precisos minimizam o erro na predição, treinando adequadamente a rede para representar o sistema. A possibilidade de inserir dados experimentais e obter um número maior de pontos de forma direta pela predição da RNA, sem a necessidade da elaboração de um algoritmo ou equacionamento de métodos, pôde ser apreciada.

Em condições que exijam dados de sistemas em equilíbrio à diversas pressões as RNAs puderam prever com eficiência a temperatura do sistema, o que não foi verificado com as frações molares da fase vapor. Contudo, um refinamento da rede e a precisão dos dados do treinamento, por exemplo, o uso de dados calculados por métodos que admitem idealidades; podem ter influência na exatidão dos dados calculados pela RNA, já que, estas propriedades estão diretamente ligadas a composição local do sistema.

Para a interpolação ou extrapolação de dados, é possível verificar que a depender da precisão do conjunto de dados as RNAs tendem a ter respostas satisfatórias mesmo em situação de extrapolação, como observado no conjunto C10.

Em relação ao estudo da estrutura da RNA para a predição de dados de equilíbrio líquido-vapor, é possível verificar que a precisão não está diretamente ligada ao tamanho ou complexidade da rede. Ou seja, redes com muitos neurônios na camada intermediária podem oferecer treinamentos satisfatórios, mas, se especificam demasiadamente perdendo a capacidade de generalização de dados. Como observado, no próprio desenvolvimento do trabalho o número máximo de neurônios utilizados nas melhores topologias foi igual a 7.

Assim, como aplicação prática, é possível dizer que as RNAs conseguem prever com

eficiência propriedades termodinâmicas de sistemas em equilíbrio, sempre que treinadas com dados confiáveis, apresentando-se como uma alternativa para a predição de dados de sistemas que apresentam pouco ou nenhum referencial na literatura.

## REFERÊNCIAS

- AMER, H. H.; PAXTON, R. R.; WINKLE, M. V. Methanol-Ethanol-Acetone. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 142–146, jan 1956. ISSN 0019-7866. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50553a041>>.
- BASHEER, I.; HAJMEER, M. Artificial Neural Networks: Fundamentals, Computing, Design, and Application. **Journal of Microbiological Methods**, v. 43, n. 1, p. 3–31, dec 2000. ISSN 01677012. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167701200002013>>.
- BRAGA, A. d. P.; CARVALHO, A. C. P. d. L. F. de; LUDERMIR, T. B. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações**. 2ª edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 226 p. ISBN 978-85-216-1564-4.
- COPPIN, B. **Inteligência Artificial**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 668 p. ISBN 9788521629351.
- DUARTE, E. R. **Estratégia de Controle Não Linear Baseada em Redes Neurais Artificiais com Aprendizagem On-line**. 120 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2004.
- GMEHLING, J.; ONKEN, U.; ARLT, W. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection**. Frankfurt/Main: [s.n.], 1977. 750 p. ISSN 0009-286X. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/bbpc.197800102>  
<<http://doi.wiley.com/10.1002/cite.330670224>>.
- GONÇALVES, R. M. et al. Shoreline predictive modeling using artificial neural networks. **Boletim de Ciências Geodésicas**, Universidade Federal do Paraná, v. 16, n. 3, p. 420–444, 2010. ISSN 1982-2170. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1982-21702010000300004&lng=en&nrm=iso&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1982-21702010000300004&lng=en&nrm=iso&tlng=pt)>.
- HAYKIN, S. **Redes Neurais: Princípios e Prática**. 2ª edição. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 900 p. ISBN 978-85-7307-718-6.
- MACKAY, D. J. Bayesian interpolation. **Neural Computation**, v. 4, p. 415–447, 1991.
- MARTINS, P. E. S. et al. Avaliação dos Modelos de NRTL e Raoult Utilizando Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Vapor de Composto Binário Álcool Alílico e Acetonitrila sob Diferentes Temperaturas. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, p. 1–9, 2010.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Third edit. New Jersey: Prentice Hall, 1999. 860 p. ISBN 0139777458.
- RIBEIRO, V. S. **Predição de Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Multicomponentes Através de Redes Neurais**. 126 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2005.

RIEDMILLER, M.; BRAUN, H. A direct adaptive method for faster backpropagation learning: The RPROP algorithm. In: **Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks**. [S.l.: s.n.], 1993. p. 586–591.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4ª edição. ed. [S.l.]: Wiley, 2006. 960 p. ISBN 978-0471661740.

SI-MOUSSA, C. et al. Prediction of High-Pressure Vapor Liquid Equilibrium of Six Binary Systems, Carbon Dioxide with Six Esters, Using an Artificial Neural Network Model. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 25, n. 1, p. 183–199, mar 2008. ISSN 0104-6632. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-66322008000100019&lng=en&nrm=iso&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-66322008000100019&lng=en&nrm=iso&tlng=en)>.

SILVA, I. N. da; SPATTI, D. H.; FLAUZINO, R. A. **Redes Neurais Artificiais para Engenharia e Ciências Aplicadas - Curso Prático**. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2010. 399 p. ISBN 9788588098534.

SMITH, J. M.; Van Ness, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p. ISBN 9788521615538.

TU, C.-H.; OU, F.-C. Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of 2-Propanol, 1-Chlorobutane, and Acetonitrile at 101.3 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 43, n. 2, p. 259–263, mar 1998. ISSN 0021-9568. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je970246s>>.

**APÊNDICE A – ALGORITMO PARA O SCRIPT BOLHA T**

```
1 qtd_dados=120;
2 dif=1/qtd_dados;
3 %dados iniciais
4 P=2273.068; %pressao sistema [mmHg]
5 R=1.98721; %cal/mol*K
6 x1=0;
7 y1=0;
8 linha=0;
9 x3=0.05;%valor fixo da concentração da terceira especie
10 azeotropo=0;
11 while y1<1
12 x2=1-x1-x3;
13 %especie 1 cloroformio
14 A1=7.44777;
15 B1=1488.99;
16 C1=264.915;
17 a12=-1.0488;
18 a21=0.6209;
19 a13=-4.4258;
20 a31=0.9208;
21 a23=0.0504;
22 a32=-0.9781;
23 %%
24 b12=607.006;
25 b21=-480.842;
26 b13=1899.05;
27 b31=-410.59;
28 b23=519.583;
29 b32=323.861;
30 %%
31 alfa12=0.3;
32 alfa13=0.3;
33 alfa23=0.3;
34 %especie 2 benzeno
35 A2=7.2009;
```

```

36 B2=1415.8;
37 C2=248.028;
38 %especie 3 1-butanol
39 A3=7.9306;
40 B3=1738.4000;
41 C3=226.6060;
42
43 %estimativa
44 Tsat_1=(B1/(A1-log10(P)))-C1;
45 Tsat_2=(B2/(A2-log10(P)))-C2;
46 Tsat_3=(B3/(A3-log10(P)))-C3;
47
48 T=x1*Tsat_1+x2*Tsat_2+x3*Tsat_3; %em graus celsius
49 Tk=T+273.15;
50 %avaliação 1
51 Psat_1=10^(A1-(B1/(C1+T))); %em mmHg
52 Psat_2=10^(A2-(B2/(C2+T))); %em mmHg
53 Psat_3=10^(A3-(B3/(C3+T))); %em mmHg
54
55 tau11=0;
56 tau22=0;
57 tau33=0;
58 G11=1;
59 G22=1;
60 G33=1;
61
62 tau12=(a12+b12/Tk)/R;
63 tau13=(a13+b13/Tk)/R;
64 tau21=(a21+b21/Tk)/R;
65 tau23=(a23+b23/Tk)/R;
66 tau31=(a31+b31/Tk)/R;
67 tau32=(a32+b32/Tk)/R;
68 G12=exp(-alfa12*tau12);
69 G13=exp(-alfa13*tau13);
70 G21=exp(-alfa12*tau21);
71 G23=exp(-alfa23*tau23);
72 G31=exp(-alfa13*tau31);
73 G32=exp(-alfa23*tau32);
74
75 termo1=(tau11*G11*x1+tau21*G21*x2+tau31*G31*x3)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3);
76 termo2=((x1*G11)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3))*(tau11-(x1*tau11*G11+x2...
77 *tau21*G21+x3*tau31*G31)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3));
78 termo3=((x2*G12)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3))*(tau12-(x1*tau12*G12+x2...

```

```

79 *tau22*G22+x3*tau32*G32) / (G12*x1+G22*x2+G32*x3));
80 termo4= ((x3*G13) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3)) * (tau13-(x1*tau13*G13+x2...
81 *tau23*G23+x3*tau33*G33) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3));
82
83 gama1=exp(termo1+termo2+termo3+termo4);
84
85 termo1=(tau12*G12*x1+tau22*G22*x2+tau32*G32*x3) / (G12*x1+G22*x2...
86 +G32*x3);
87 termo2=((x1*G21) / (G11*x1+G21*x2+G31*x3)) * (tau21-(x1*tau11*G11+x2...
88 *tau21*G21+x3*tau31*G31) / (G11*x1+G21*x2+G31*x3));
89 termo3=((x2*G22) / (G12*x1+G22*x2+G32*x3)) * (tau22-(x1*tau12*G12+x2...
90 *tau22*G22+x3*tau32*G32) / (G12*x1+G22*x2+G32*x3));
91 termo4=((x3*G23) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3)) * (tau23-(x1*tau13*G13+x2...
92 *tau23*G23+x3*tau33*G33) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3));
93
94 gama2=exp(termo1+termo2+termo3+termo4);
95
96 termo1=(tau13*G13*x1+tau23*G23*x2+tau33*G33*x3) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3);
97 termo2=((x1*G31) / (G11*x1+G21*x2+G31*x3)) * (tau31-(x1*tau11*G11+x2...
98 *tau21*G21+x3*tau31*G31) / (G11*x1+G21*x2+G31*x3));
99 termo3=((x2*G32) / (G12*x1+G22*x2+G32*x3)) * (tau32-(x1*tau12*G12+x2...
100 *tau22*G22+x3*tau32*G32) / (G12*x1+G22*x2+G32*x3));
101 termo4=((x3*G33) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3)) * (tau33-(x1*tau13*G13+x2...
102 *tau23*G23+x3*tau33*G33) / (G13*x1+G23*x2+G33*x3));
103
104 gama3=exp(termo1+termo2+termo3+termo4);
105
106 %identificar especie j=2
107 Psat_2=(P*Psat_2) / (x1*gama1*Psat_1+x2*gama2*Psat_2+x3*gama3...
108 *Psat_3); %em mmHg
109
110 T=(B2/(A2-log10(Psat_2)))-C2; %em graus celsius
111 Tk=T+273.15;
112
113 Tsave=0;
114 erro=1e-3;
115
116 while abs(Tsave-T) >= erro
117 Tsave=T;
118 %avaliação 2
119 Psat_1=10^(A1-(B1/(C1+T))); %em mmHg
120 Psat_2=10^(A2-(B2/(C2+T))); %em mmHg
121 Psat_3=10^(A3-(B3/(C3+T))); %em mmHg

```

```

122
123 y1=x1*gama1*Psat_1/P;
124 %
125 tau11=0;
126 tau22=0;
127 tau33=0;
128 G11=1;
129 G22=1;
130 G33=1;
131
132 tau12=(a12+b12/Tk)/R;
133 tau13=(a13+b13/Tk)/R;
134 tau21=(a21+b21/Tk)/R;
135 tau23=(a23+b23/Tk)/R;
136 tau31=(a31+b31/Tk)/R;
137 tau32=(a32+b32/Tk)/R;
138 G12=exp(-alfa12*tau12);
139 G13=exp(-alfa13*tau13);
140 G21=exp(-alfa12*tau21);
141 G23=exp(-alfa23*tau23);
142 G31=exp(-alfa13*tau31);
143 G32=exp(-alfa23*tau32);
144
145 termol=(tau11*G11*x1+tau21*G21*x2+tau31*G31*x3)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3);
146 termo2=((x1*G11)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3))*(tau11-(x1*tau11*G11+x2...
147 *tau21*G21+x3*tau31*G31)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3));
148 termo3=((x2*G12)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3))*(tau12-(x1*tau12*G12+x2...
149 *tau22*G22+x3*tau32*G32)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3));
150 termo4=((x3*G13)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3))*(tau13-(x1*tau13*G13+x2...
151 *tau23*G23+x3*tau33*G33)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3));
152
153 gama1=exp(termol+termo2+termo3+termo4);
154
155 termol=(tau12*G12*x1+tau22*G22*x2+tau32*G32*x3)/(G12*x1+G22*x2...
156 +G32*x3);
157 termo2=((x1*G21)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3))*(tau21-(x1*tau11*G11+x2...
158 *tau21*G21+x3*tau31*G31)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3));
159 termo3=((x2*G22)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3))*(tau22-(x1*tau12*G12+x2...
160 *tau22*G22+x3*tau32*G32)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3));
161 termo4=((x3*G23)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3))*(tau23-(x1*tau13*G13+x2...
162 *tau23*G23+x3*tau33*G33)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3));
163
164 gama2=exp(termol+termo2+termo3+termo4);

```



```

165
166 termo1=(tau13*G13*x1+tau23*G23*x2+tau33*G33*x3)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3);
167 termo2=((x1*G31)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3))*(tau31-(x1*tau11*G11+x2...
168 *tau21*G21+x3*tau31*G31)/(G11*x1+G21*x2+G31*x3));
169 termo3=((x2*G32)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3))*(tau32-(x1*tau12*G12+x2...
170 *tau22*G22+x3*tau32*G32)/(G12*x1+G22*x2+G32*x3));
171 termo4=((x3*G33)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3))*(tau33-(x1*tau13*G13+x2...
172 *tau23*G23+x3*tau33*G33)/(G13*x1+G23*x2+G33*x3));
173
174 gama3=exp(termo1+termo2+termo3+termo4);
175
176 %identificar especie j=2
177 Psat_2=(P*Psat_2)/(x1*gama1*Psat_1+x2*gama2*Psat_2+x3*gama3...
178 *Psat_3); %em mmHg
179
180 T=(B2/(A2-log10(Psat_2)))-C2; %em graus celsius
181 Tk=T+273.15;
182 end
183 y2=x2*gama2*Psat_2/P;
184 %criando matriz resposta para a especie 1
185 if y1<1
186     linha=linha+1;
187     M(linha,1)=x1;
188     M(linha,2)=x2;
189     M(linha,3)=y1;
190     M(linha,4)=y2;
191     M(linha,5)=T;
192 end
193 %verificando a existencia de um azeotropo na especie 1
194 if x1>dif&abs(x1-y1)<=dif
195     if x1<1
196         azeotropo=[x1,y1];
197     end
198 end
199 x1=x1+dif;
200 end
201 if azeotropo>0
202     azeotropo
203 end
204 plot(M(:,1),M(:,5),M(:,3),M(:,5))
205 xlim([0 1])

```