

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO NEURAL A PARTIR DE
SISTEMAS BINÁRIOS PARA PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO
LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS TERNÁRIOS.**

Autor: Luiz Guilherme Roquette Lopreato

Orientador: Ana Maria Frattini Fileti

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Abril-2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

L881d Lopreato, Luiz Guilherme Roquette
 Desenvolvimento de modelo neural a partir de
 sistemas binários para predição de equilíbrio líquido-
 vapor de sistemas ternários / Luiz Guilherme Roquette
 Lopreato. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

 Orientador: Ana Maria Frattini Fileti.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Redes Neurais (Computação). 2. Equilíbrio
 líquido-vapor. 3. Sistemas ternários. I. Fileti, Ana
 Maria Frattini. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Artificial neural network model development based on
binary component systems to predict vapor-liquid
equilibrium of ternary system

Palavras-chave em Inglês: Neural Network (Computer science), Vapor
Liquid equilibrium, Ternary system

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Reinaldo Giudici, José Vicente Hallad d'Ângelo

Data da defesa: 24/04/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por **Luiz Guilherme Roquette Lopreato** e aprovada em **24 de Abril de 2009** pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof^a. Dr^a. Ana Maria Frattini Fileti



Prof. Dr. Reinaldo Giudici



Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Ângelo

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof^a.Dr^a. Ana Maria Frattini Fileti

Agradecimentos

À Prof. Dra. Ana Maria Frattini Fileti, pela orientação, dedicação, paciência e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roger Zemp, pela co-orientação e incentivo.

Aos colegas e professores da Faculdade de Engenharia Química de UNICAMP, pelo tempo de convivência durante a graduação e mestrado.

Aos colegas da Petrobras, pelo incentivo à execução do presente trabalho.

Aos meus pais, Francisco Luiz e Christina, pela credibilidade e apoio incondicional. As minhas irmãs, Fernanda e Marina, pelo otimismo e carinho. À minha avó, Neides, pelo seu humor e sua disposição, os quais a idade só faz aumentar.

A minha mãe e o amigo Thiago Borin pela paciência na leitura do manuscrito.

Fica registrado meu agradecimento, a todos que contribuíram direta e indiretamente durante a realização deste trabalho.

*"A diferença entre o possível e
o impossível está na vontade humana."*
Louis Pasteur (1822-1895)

Simbologia

Letras latinas

A,B,C	Parâmetros da equação de Antoine (eq 3.16)
b	Bias
d	Desvio (eq 3.15)
g^E	Energia de Gibbs excedente
f_i	Fugacidade da espécie i
P	Pressão [kPa]
q	Área superficial específica
r	Coefficiente de correlação ou Volume superficial específico
R	Constante dos gases ideais
T	Temperatura [K]
u	Parâmetro de integração energética
V	Volume
x	Fração molar da fase líquida
y	Fração molar da fase vapor
w	Peso sináptico

Letras gregas

α	Coefficiente Angular
β	Coefficiente linear
χ	Número de neurônios na camada intermediária
δ	Parâmetro equação de Hagan (Eq. 3.3)
Φ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie i
θ	Área superficial da espécie (Eq. 2.14).
Ω	Variável Normalizada
Γ	Número de reações químicas
γ	Coefficiente de atividade da espécie i na solução ou número de parâmetros efetivo
φ	Limite mínimo de Normalização
λ	Parâmetro equação de Hagan (Eq. 3.3)
μ	Energia de interação entre as espécies
π	Número de fases
Θ	Fração volumétrica da espécie (Eq. 2.13)
τ	Integração energética entre as espécies (Eq. 2.15).
v_k	Função de ativação
ξ	Limite máximo de Normalização

Sobrescrito/Subscrito

min	Mínimo
max	Máximo
N	Normalizado
i, j, k	i-ésima variável
v	Fase vapor
l	Fase líquida
Sat	Propriedade nas condições de Saturação
r	Termo combinatório
c	Termo Residual
Exp	Variável experimental
Calc	Variável calculada
Med	Médio

Abreviações

RNA	Redes Neurais Artificiais
SSE	Erro Quadrático Absoluto (Eq. 3.2).
SSW	Somatório dos pesos quadráticos da rede (Eq. 3.4)
RMSD	Raiz quadrática do desvio médio relativo (Eq. 3.10)

Resumo

A aplicação de redes neurais artificiais (RNA) na solução de problemas de equilíbrio líquido-vapor de misturas multicomponentes apresenta resultados consistentes com valores experimentais observados. Sua principal vantagem, frente às abordagens tradicionais, reside na capacidade de modelar o sistema em equilíbrio sem a necessidade da definição prévia de um modelo específico, tarefa muitas vezes árdua. No presente trabalho utilizam-se dados de três sistemas binários para o treinamento de modelo neural com o objetivo de prever o equilíbrio de sistema ternário em condições isobáricas. O algoritmo de treinamento utilizado foi o de *Levenberg-Marquardt* com Regularização *Bayesiana*, implementado por meio do software MATLAB. A estrutura de rede que apresentou os melhores resultados contém as frações molares dos três componentes na fase líquida, como parâmetros de entrada, e as frações molares dos três componentes na fase vapor e a temperatura como parâmetros de saída. O escalonamento dos dados foi realizado entre 0 e 1, sendo utilizada a função de ativação sigmoide na camada oculta da rede e a função linear na camada de saída. O desempenho dos modelos foi analisado a partir dos coeficientes de correlação, coeficientes regressão linear, resíduos entre os valores experimentais e preditos, além da raiz dos desvios quadráticos médios (RMSD). O principal sistema estudado foi Acetona-Metanol-Água, sendo os conceitos desenvolvidos extrapolados para os sistemas polares Metanol-Etanol-Água, Metanol-2-Propanol-Água e para o sistema apolar Benzeno-Ciclohexano-Hexano. Os resultados obtidos indicam que a predição de equilíbrio através do modelo neural se mostra consistente com os dados experimentais e as predições realizadas via modelo UNIQUAC. Destaca-se que a construção do modelo neural baseia-se no uso de dados de sistemas binários para a predição de sistemas ternários, enquanto que o modelo UNIQUAC utiliza parâmetros regredidos a partir de dados experimentais para o equilíbrio ternário. Dessa forma, os conceitos utilizados nas duas modelagens são bastante distintos sendo, à priori, favoráveis ao modelo termodinâmico, fato não condizente com os resultados obtidos no presente estudo.

Palavras Chave: Redes neurais, equilíbrio líquido-vapor, sistema ternário.

Abstract

Modeling multicomponent vapor-liquid equilibrium (VLE) by means of Artificial Neural Networks (ANN) showed to be able to successfully reproduce observed experimental points. The main advantage of this approach, regards to the traditional approaches, resides in the capacity to modeling the equilibrium condition without the necessity of the prior definition of a specific model, which is a task very often strenuous. In the present work data of three binary systems were used to training a neural network model with the objective to predict the equilibrium of a ternary system at isobaric conditions. The training algorithm used was Levenberg-Marquardt with Bayesian Regularization, implemented through the software MATLAB. The best network structure contains the molar fractions of three components in the liquid phase, as input parameters, and the molar fractions of three components at vapor phase besides the temperature as the output parameters. The data normalization was carried out in the interval between 0 and 1. The sigmoid activation function was used in the hidden layer and linear function was used in the calculations of the exit layer. The performance of the models was analyzed from the coefficients of correlation, linear regression coefficients, residues between the experimental and predicted values, besides the root of the quadratic middle diversions (RMSD). The principal system studied was Methanol-Acetone-Water, being the developed concepts extrapolated to the polar systems Ethanol-Methanol-Water, Methanol-2-propanol-Water and to the nonpolar system Benzene-Cyclohexane-Hexane. Results presented indicate that vapor-liquid equilibrium prediction through neural network is consistent with experimental data and UNIQUAC model predictions. Moreover, when comparing the ANN model with the thermodynamic model it is important to notice that the first model uses binary systems to predict ternary system equilibrium, whereas the thermodynamic model uses parameters obtained from experimental ternary data regressions. Thus, the concepts used in both models are quite different, being favorable to the thermodynamic model. Even so the ANN model showed to be very reliable, in the present study.

Key words: Neural network; vapor-liquid equilibrium; backpropagation.

1. Introdução.....	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Redes Neurais	4
2.2 Equilíbrio de Fases	6
2.3 Modelo UNIQUAC	7
2.4 Equilíbrio químico via redes neurais	8
3 Metodologia.....	14
3.1 Composição do banco de dados.....	14
<i>Vetor de treinamento</i>	15
<i>Vetor de Validação</i>	16
3.2 Normalização dos dados de entrada	17
3.3 Algoritmos de treinamento	18
3.4 Estruturas de rede	19
3.5 Funções de ativação.....	21
3.6 Relações entre as variáveis	22
3.7 Estrutura de rede.....	23
3.8 Análise do desempenho dos modelos neurais	24
3.9 Comparações com modelo UNIQUAC	26
4 Resultados e Discussão.....	28
4.1 Influência dos dados de entrada.....	28
4.2 Influências da função de Ativação.....	34
4.3 Influências da normalização	36
4.4 Restrições relativas ao balanço de massa	38
4.5 Efeitos do número de neurônios na camada intermediária.....	40
4.6 Separações de rede.....	43
<i>Avaliação da temperatura</i>	43
<i>Avaliação da composição</i>	46
4.7 Definição da estrutura de Rede.....	47
4.8 Aplicação a outro sistema.....	54
<i>Metanol-Etanol-água</i>	54
<i>Metanol-2-Propanol-Água</i>	58
<i>Benzeno – Ciclohexano – Hexano</i>	61
5 Conclusões e Sugestões	65
6. Bibliografia.....	69
Apêndice A – Programa para Matlab®	72
Apêndice B - Sistemas Avaliados	74
Apêndice C – Pesos sinápticos e Bias	76
<i>Sistema Metanol-Acetona-Água</i>	76
<i>Sistema Metanol-Etanol-Água</i>	76
<i>Sistema Metanol-2-propanol-Água</i>	77
<i>Sistema Benzeno-ciclohexano-hexano</i>	78
Apêndice D – Dados sistemas, parâmetro UNIQUAC e Antoine.....	79
<i>sistema Metanol-Etanol-Água</i>	79
<i>sistema Metanol-2-propanol-Água</i>	80
<i>sistema benzeno-ciclohexeno-hexano</i>	81

1. Introdução

Nos dias atuais, quase a totalidade dos processos industriais se depara, em algum momento, com sistemas multicomponentes a serem separados e purificados. As demandas atuais dos mercados geram a necessidade de uma busca contínua por processos e técnicas que garantam um maior grau de pureza dos componentes e/ou a obtenção de misturas com composição constantes. Em muitos casos, o fator limitante para o melhor dimensionamento dos processos de separação é o conhecimento do equilíbrio de fases existente na mistura envolvida, seja pela inexistência ou baixa confiabilidade dos dados experimentais disponíveis ou devido à escolha não adequada do modelo de equilíbrio que melhor descreve o sistema, e/ou das simplificações feitas para aplicação do modelo.

A escolha do modelo de equilíbrio a ser empregado a cada se mostra dependente do tipo de sistema e inter-relações existentes entre seus componentes, bem como das condições térmicas e mecânicas em que o sistema se encontra. Em muitos casos, ainda, tais equações se mostram incapazes de modelar equilíbrio de alta complexidade, a exemplo de soluções fortemente polares.

A solução de problemas de equilíbrio líquido-vapor baseia-se no critério de equilíbrio químico, térmico e mecânico entre as fases existentes. A resolução de equações empíricas ou semi-empíricas aplicáveis dentro do conceito de equações de estado e/ou grandezas excedentes envolve algoritmos iterativos, requerendo, além dos modelos termodinâmicos clássicos, propriedade das substâncias puras, parâmetros de interação binária e regras de mistura. O processo iterativo envolvido na determinação da condição de equilíbrio não se mostra, em muitos casos, adequado à dinâmica do equilíbrio desenvolvido em processos industriais. Conseqüentemente, a aplicação de métodos clássicos em sistemas *online* de controle apresenta restrições práticas.

A utilização de métodos puramente numéricos permite às redes neurais artificiais (RNA) extraírem as relações diretamente dos dados experimentais sem a necessidade de emprego de modelos específicos. A capacidade das RNA em modelar sistemas não lineares complexos, através de sistemas de equações lineares, permite uma dinâmica de respostas mais adequada à aplicação em controle de processos do que os métodos iterativos tradicionalmente empregados. Trabalhos recentes (YAMAMOTO, TOCHIGI, 2007;

GOVINDARAJAN, SABARATHINAM, 2006; GHAEMI et al, 2008) têm demonstrado tais habilidades ao empregar modelos neurais para a representação do equilíbrio de diversos sistemas, promovendo um crescente interesse e debate na aplicação desta ferramenta.

Para a análise da aplicabilidade das RNA na modelagem do equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários, a partir de dados experimentais dos respectivos pares binários envolvidos, foi utilizado, principalmente, o sistema ternário Acetona-Metanol-Água. A importância deste sistema reside na sua forte não idealidade, impondo dificuldade à sua modelagem. Além deste fator, o sistema Acetona-Metanol-Água demonstra ser de grande interesse prático em face da dificuldade de separação do sistema base Acetona-Metanol em virtude da formação de um azeótropo de mínimo com fração molar de acetona igual a 0,82. Tal fato impõe fortes restrições à utilização de processos de destilação tradicionais, sendo utilizadas técnicas de destilação extrativa para deslocamento do ponto de azeotropia através da adição de um solvente, no caso água. Em processos contínuos, a água é alimentada em uma primeira torre promovendo a separação de acetona de alta pureza e grande valor comercial no topo, e uma mistura Água-Metanol como corrente de fundo. Essa corrente é então separada em uma segunda torre obtendo-se metanol no topo e água no fundo da coluna, conforme diagrama apresentado na Figura 1.1.

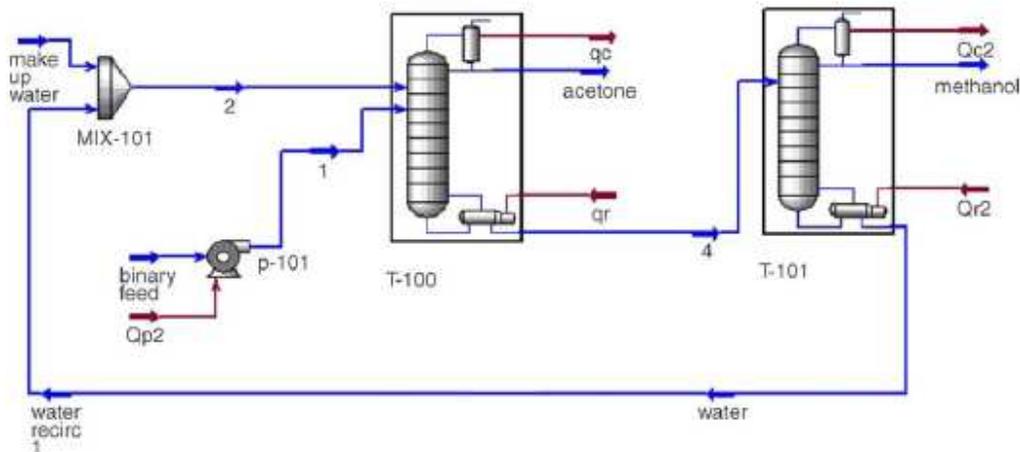


Fig. 1.1: Esquema ilustrativo de processo de destilação extrativa da mistura acetona-metanol (LANGSTON, 2005)

Dadas às condições expostas, o presente trabalho visa contribuir para a elucidação de problemas de equilíbrio líquido-vapor, empregando, para tanto, técnicas de redes neurais para predição de equilíbrio de fase de sistema isobárico ternário, a partir dos respectivos sistemas binários.

O trabalho está estruturado em cinco capítulos. Este capítulo introdutório inicial, seguido de um capítulo de revisão bibliográfica em que é apresentada uma breve revisão conceitual sobre os principais tópicos em estudo. O terceiro capítulo é dedicado à explanação da metodologia adotada, tanto no tocante às variáveis abordadas na definição da estrutura de rede quanto à análise dos resultados obtidos. Neste capítulo, ainda é apresentada a metodologia adotada para a composição dos bancos de dados utilizado para implementação do modelo neural e sua validação. No capítulo seguinte, apresenta-se os resultados obtidos. Essa avaliação está dividida em dois momentos: no primeiro, são avaliados os parâmetros de influência na estrutura RNA, sendo o segundo momento reservado para a validação do modelo proposto frente à comparação com os dados experimentais disponíveis e os obtidos por modelos termodinâmicos clássicos. O último capítulo orienta o leitor sobre a estrutura final da rede neural artificial a ser implementada, bem como apresenta sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Redes Neurais

As redes neurais artificiais são poderosas ferramentas computacionais baseadas no processamento paralelo e distribuídas de dados, de tal forma que informações complexas são decompostas em elementos fundamentais (HAYKIN, 2005). Sua principal característica é a capacidade de reconhecimento e aprendizagem de padrões de comportamentos apresentados, tornando-se, assim, uma importante ferramenta na solução de questões em que exista pouco conhecimento do problema proposto e, ao mesmo, tempo esteja disponíveis dados a serem correlacionados.

A estrutura das RNA consiste em conjuntos de neurônios dispostos em camadas interconectadas através de funções de ativação. A primeira camada constitui a entrada de dados da rede, seguida de uma ou mais camadas intermediária e uma camada de saída, conforme esquema apresentado na Fig. 2.1.

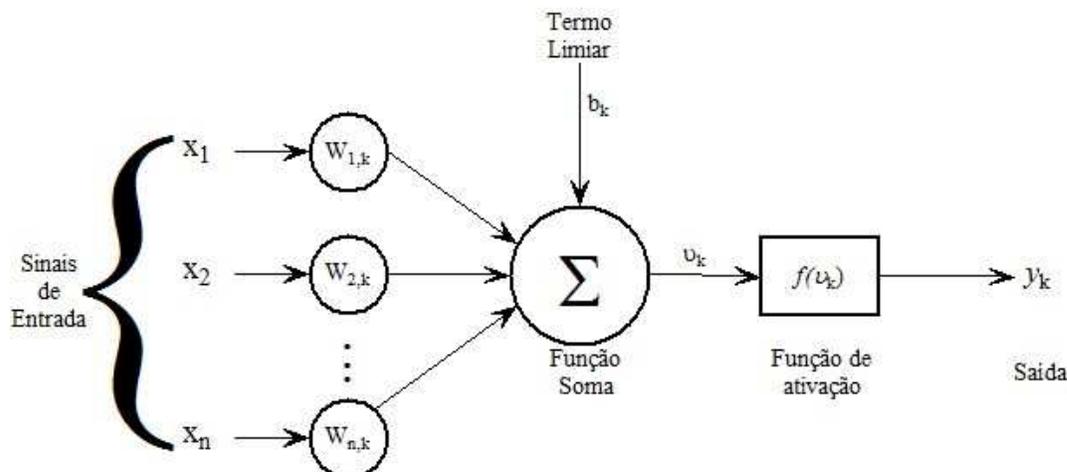


Fig. 2.1: Estrutura típica de uma rede neural (HAYKIN, 2005).

Existem vários métodos para realizar o treinamento de redes neurais artificiais. No entanto, dentro da engenharia química, a aprendizagem por *backpropagation* tem demonstrado grande utilidade devido a sua adaptabilidade à estrutura dos problemas da área de concentração. A grande vantagem das redes neurais frente às modelagens polinomiais tradicionais está relacionada à capacidade das RNA em determinar os parâmetros mais importantes, limitando o número de interações a serem realizadas entre os dados disponíveis ao invés de limitar a ordem de interações como em sistemas polinomiais.

As informações dentro das redes *feedforward* fluem em dois sentidos. O sentido direto propaga os sinais de entrada através da rede gerando os valores de saída e o erro associado ao valor predito. Em seguida, no sentido inverso, os erros são utilizados para ajuste dos pesos sinápticos da RNA. O algoritmo de treinamento *backpropagation*, por sua vez, baseia-se na definição da função-objetivo a ser minimizada, tipicamente a somatória do erro quadrático (SSE), utilizando um gradiente decrescente na determinação dos pesos sinápticos e bias do modelo neural. Podendo, ainda, impor restrições no tocante ao número máximo de interações possíveis (epoch) e gradiente máxima (grad), parâmetros usados como critérios alternativos de parada do algoritmo de treinamento. De uma forma geral, a lógica de treinamento de uma rede neural artificial pode ser representada pelo diagrama exposto na Fig. 2.2.

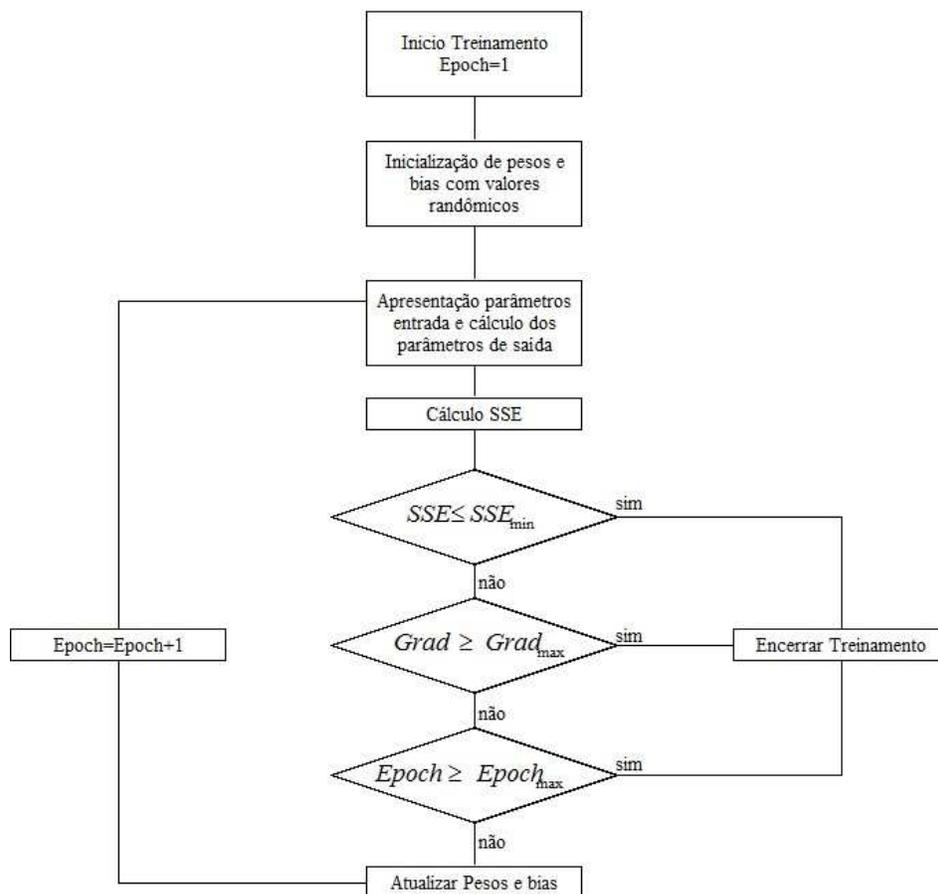


Fig. 2.2: Fluxo do processo de treinamento das redes neurais artificiais

2.2 Equilíbrio de Fases

Um sistema contendo uma fase líquida e uma fase vapor é dito em equilíbrio quando a temperatura e pressão são uniformes e iguais em cada uma das fases, sendo necessário, ainda, que potencial químico de cada uma das espécies presentes na mistura seja o mesmo em cada fase envolvida. Sabendo-se que, na engenharia química, o potencial químico pode ser substituído pela fugacidade sem perda de generalidade, o equilíbrio líquido-vapor é completamente descrito pelas relações:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (2.1)$$

$$P^v = P^l \quad (2.2)$$

$$T^v = T^l \quad (2.3)$$

A inter-relação entre essas variáveis, através das relações termodinâmicas disponíveis, pode ser abordada através de dois procedimentos: A primeira abordagem denominada ϕ - ϕ está relacionada à utilização de equações de estado para a descrição das duas fases presentes. Dentro desta abordagem a fugacidade de cada componente pode ser descrita como (SANDLER, 1999):

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2.4)$$

$$\hat{f}_i^l = x_i \hat{\phi}_i^l P \quad (2.5)$$

Na segunda abordagem, a fase vapor é descrita pelo coeficiente de fugacidade enquanto a fase líquida é descrita pelo coeficiente de atividade. Tal metodologia é denominada γ - ϕ , cuja solução baseia-se na aplicação de modelo de energia de Gibbs excedente na fase líquida enquanto a fase vapor é modelada por equações de estado. As relações aplicáveis são dadas pelas equações abaixo:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (2.6)$$

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (2.7)$$

As equações acima são aplicáveis para a modelagem de equilíbrio líquido-vapor a pressões baixas e moderadas. Para outras situações, deve-se fazer uso do fator de correção de *Poynting* que expressa a correção da compressibilidade da fase líquida a pressões maiores que a pressão de vapor do componente. Sendo assim, para altas pressões a fugacidade da fase líquida não deve desprezar nenhum termo, sendo representada pelas equações abaixo:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} e^{\left[\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i^l dP \right]} \quad (2.8)$$

2.3 Modelo UNIQUAC

Dentro dos vários modelos de equilíbrio clássicos de grande aceitação, o modelo UNIQUAC (UNiversal QUAsichemical) se mostra bastante representativo quando aplicado a sistemas polares, a exemplo do sistema Acetona-Metanol-Água em estudo (SHARMA, 1999). Uma breve revisão dos princípios básicos do modelo é apresentada nesta seção.

O modelo UNIQUAC baseia-se na teoria da mecânica estatística, sendo expresso em duas partes: uma parte combinatória $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_c$, que leva em consideração a diferença de tamanho e forma das moléculas, descrevendo a contribuição entrópica e um termo residual $\left(\frac{g^E}{RT} \right)_r$, relacionado às forças intermoleculares responsáveis pela entalpia de mistura.

Dessa forma, o modelo UNIQUAC pode ser escrito como sendo

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_c + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_r \quad (2.9)$$

O termo combinatório contém somente parâmetros de espécies puras, enquanto o termo residual incorpora dois parâmetros binários para cada par de moléculas.

Reescrevendo a equação 2.9 em função dos coeficientes de atividade, o modelo UNIQUAC pode ser representado por:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)_c + \ln(\gamma_i)_r \quad (2.10)$$

Onde

$$\ln(\gamma_i)_c = \ln\left(\frac{\Theta_i}{x_i}\right) + \frac{z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Theta}\right) + \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) - \frac{\Theta_i}{x_i} \sum_j x_j \left[\frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \right] \quad (2.11)$$

$$\ln(\gamma_i)_r = q_i \left[1 - \ln\left(\sum_j \theta_j \tau_{ji}\right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (2.12)$$

Onde Θ representa a fração volumétrica da espécie i sendo dado por

$$\Theta_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.13)$$

e o parâmetro θ representa a área superficial da espécie i sendo dado por

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.14)$$

O parâmetro que representa a interação energética entre as espécies é dado por

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{u_{jj} - u_{ij}}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Os parâmetros r e q , volume molecular e área molecular superficial, respectivamente, são medidos para cada espécie molecular e obtidos pelo método de contribuição de grupo. A idéia é que uma molécula pode ser considerada uma coleção de grupos funcionais, sendo representada pela contribuição individual de cada um destes parâmetros.

2.4 Equilíbrio químico via redes neurais

Sendo objetivo do presente trabalho ampliar a discussão da aplicação de técnicas de inteligência artificial na modelagem de equilíbrio líquido-vapor para sistemas multicomponentes, foi realizado um levantamento de contribuições anteriores ao tema em estudo. Pela análise destas contribuições tem-se que grande parcela dos trabalhos limita-se à modelagem de sistemas binários a partir de dados de equilíbrio do próprio sistema binário. Alguns poucos autores, ao ampliarem a discussão a sistemas ternários, não alteraram a metodologia anteriormente, realizando a predição de equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários a partir dos dados do próprio sistema ternário.

A discussão apresentada por CRISTEA e BÂTIU (2005), no entanto, vai além dos demais trabalhos revistos ao longo deste capítulo, ao sugerir a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema *Fenchone + Methyl chavicol + trans Anethole* através da utilização dados de equilíbrio dos respectivos dos pares binários. Segundo os autores, a metodologia proposta demonstra ser factível, sendo reportado desvio relativo máximo de -6,91% para a fase vapor. Fica, no entanto, a consideração que, apesar de todos os dados experimentais disponíveis na literatura para este sistema terem sido utilizados, o trabalho

apresenta apenas 10 pontos experimentais de comparação para o modelo proposto. Este reduzido número de pontos de teste implica na necessidade de replicação da metodologia apresentada para sistemas com maior quantidade de dados disponíveis para validação. Vale ressaltar que, anos antes, GANGULY (2003) fez uma tímida incursão na modelagem dos sistemas ternários acetona – metanol – clorofórmio e Hexano – benzeno - tolueno através da utilização dos seus respectivos pares binários visando comparar a desempenho da rede baseada em funções radiais e rede neural *feedforward* com a modelagem via UNIQUAC. Pelos resultados obtidos, o autor concluiu que as redes neurais artificiais apresentam desvios de mesma magnitude que os desvios apresentados pelo modelo UNIQUAC. Apesar de ser o primeiro autor a se aventurar pela modelagem de sistemas ternários através de RNA, em seu artigo GANGULY foca, primordialmente, a avaliação de sistemas binários, não apresentando maiores detalhes da modelagem feita para os sistemas ternários, fato que inviabiliza qualquer análise mais detalhada sobre o modelo proposto.

SHARMA *et al* (1999) estudaram a utilização de redes neurais *feedforward* na modelagem do equilíbrio amônia-água e etano-metano encontrando erros próximos a $\pm 1\%$. Para o sistema polar, a predição se apresentou mais robusta a pressões maiores, sendo que o desvio dos dados experimentais aumentava conforme se reduzia a pressão e a fração molar de amônia tendia à unidade. Em relação aos modelos clássicos, foi demonstrado que, para a fase líquida, a predição feita através das redes neurais artificiais apresentava uma melhor correlação com os dados experimentais que a equação de *Wilson*. Para o sistema de hidrocarbonetos em estudo, os autores concluem que as predições são tão boas quanto às obtidas pela equação de *Peng-Robinson*.

A utilização de redes neurais *feedforward* também encontra respaldo no estudo conduzido por PIOTROWSKI *et al* (2003) para o equilíbrio existente na síntese de amônia com dióxido de carbono. Segundo os autores, a rede proposta foi capaz de descrever de forma acurada, tanto em termo qualitativos quanto quantitativos, as características termodinâmicas do sistema proposto em condições industriais.

Outros autores usaram redes baseadas em funções radiais para a predição de equilíbrio líquido-vapor. GANGULY (2003) utilizou tais redes para avaliar os seguintes sistemas com desvio da idealidade: hexano – benzeno, dentro da classe de pequenos desvios positivos; sistema dissulfeto de carbono – acetona, representando misturas com grandes desvios da idealidade; sistema hexano – etanol, para misturas parcialmente

imiscíveis e sistema acetona – clorofórmio, para desvios negativos da idealidade. O autor conclui que a rede utilizada apresenta boa correlação com os dados experimentais e coerência com os valores obtidos por modelagem via UNIQUAC, quando a rede foi utilizada para interpolar os dados, ou seja, os pontos de análise utilizados na validação do modelo estavam dentro da faixa de dados usada no treinamento da rede. Para extrapolação de dados, nem todos os sistemas apresentam boa correlação sendo o maior desvio observado para o sistema parcialmente miscível. Utilizando o mesmo conceito de redes radiais, GOVINDARAJAN e SABARATHINAM (2006) estudaram três sistemas binários, incluindo dois azeótropos e um sistema ternário, obtendo significativa correlação com os dados experimentais disponíveis. MOHANTY (2006) também fez uso de redes radiais para estudar o sistema difluormetano – dióxido de carbono utilizado em sistemas refrigerante. A estrutura de rede com melhor resultado apresenta a função de transferência tangente hiperbólica na camada intermediária e sigmoidal na camada de saída, sendo o treinamento feito para as faixas de temperatura e pressão, respectivamente, de 220,04 - 343,23 K e 0,105 – 7,46 MPa. O autor relata erro absoluto máximo de 0,0086 e 0,056 MP e ressalta, no entanto, a possibilidade da rede fornecer dados negativos ou maiores que um para a fração molar, exigindo assim critério para aplicação dos dados.

ILIUTA *et al* (2000) utilizam redes neurais baseadas em dois *perceptrons* para modelagem de equilíbrio líquido-vapor sob a influência de sais. A variação de comportamento do sistema sob a influência de cátions e ânions torna sua compreensão e modelagem tarefas de alta complexidade. Além disso, os modelos existentes para predição de tais equilíbrios necessitam de uma assustadora quantidade de parâmetros nem sempre disponíveis, inviabilizando, em muitos casos, sua predição fenomenológica. Para contornar tais problemas, os autores avaliaram a aplicação de RNA na modelagem de equilíbrio líquido-vapor em sistema com dois solventes e um único sal, cujas propriedades desejadas eram a fração molar da fase vapor, temperatura e pressão de equilíbrio. A rede foi arquitetada de forma que os parâmetros de entrada eram correlações baseadas nas propriedades críticas das substâncias, seu fator acêntrico e o raio iônico. Os autores determinaram que para a condição y-T uma rede com 18 neurônios na camada intermediária seria necessário para boa predição do sistema, enquanto para sistemas y-P, 16 neurônios seria suficiente. A acuracidade da rede proposta em relação às variáveis fração molar fase vapor, temperatura e pressão foi de 0,025, 1,46 K e 1,16 kPa, respectivamente.

Utilizando-se das mesmas variáveis de entrada para a rede, NGUYEN *et al* (2007) investigaram a modelagem de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário etanol-água-1-propanol e etanol-água-2-propanol com e sem a presença de sais. O modelo foi construído utilizando dados do equilíbrio ternário para sistema isobárico a 760 mmHg. Os autores reportam que a metodologia empregada fornece melhor concordância com os valores experimentais existentes que o modelo de Tan-Wilson, sendo que os desvios médios observados são inferiores a 0,02 para as frações molares e 0,74 K para a temperatura de equilíbrio.

ALVEZ *et al* (2003) reportam a utilização das RNA para prever a formação de azeótropo sem a necessidade do cálculo do equilíbrio, baseando-se, exclusivamente, nas propriedades das substâncias puras que compõem o sistema. Utilizando algoritmo *backpropagation* e seis neurônios na camada intermediária, os autores reportaram 90% de acuracidade na predição da formação de azeótropo.

DEGHNI *et al* (2006) usaram as RNA para modelagem e predição do coeficiente de atividade de eletrólitos e biomoléculas. Os autores basearam a escolha da melhor estrutura de rede na minimização da raiz do erro quadrático médio (RMSD) sendo que para o sistema estudado, aminoácido + água + eletrólito obteve-se $RMSD < 0,005$. Para tanto, os parâmetros de entrada da rede basearam-se em propriedades usuais aos demais modelos aplicáveis ao problema, a exemplo da molalidade do eletrólito, pH e momento dipolo do aminoácido.

YAMAMOTO *et al* (2007) preuseram a utilização das RNA para predição dos parâmetros de Margules de sistemas binários. Os parâmetros de entrada da rede são: volume crítico, fator acêntrico, momento dipolar, entalpia de vaporização e eletronegatividade dos componentes da mistura. Para os sistemas testados, as predições realizadas indicaram, no entanto, desvios consideráveis frente aos valores experimentais disponíveis.

GUIMARÃES e MCGREAVY (1995) avaliaram o fluxo de informação existente dentro das ligações sinápticas da rede, tentando fornecer um significado físico aos pesos e bias. Segundo os autores, o aumento do número de neurônios e camadas de rede pode introduzir uma grande quantidade de unidades saturadas (inativas) fazendo com que a rede passe a ter dificuldade na distinção entre os dados de entradas. Baseando-se na análise de

rede com topologia 2-5-2, desenhada para a predição de dados y-T a partir de dados de entrada x-P para sistema binário, os autores avaliaram a influência do arranjo da rede nas propriedades finais, destacando o papel do *bias*, fortemente atrelado à pressão desejada, como agente regulador do sistema.

Um resumo com os principais estudos de equilíbrio líquido-vapor através de redes neurais artificiais disponíveis na literatura é apresentado na Tabela 2.1. Muitos dos trabalhos relacionados foram discutidos ao longo da revisão apresentada anteriormente, enquanto os demais trabalhos ficam como referência ao leitor.

Tabela 2.1 : Principais estudos sobre ELV via RNA

Autor	Ano	Sistema	Tipo de Rede
Si-Moussa et al	2008	CO ₂ + Ethyl Caprate	MLP Backpropagation
		CO ₂ + Ethyl Caproate	MLP Backpropagation
		CO ₂ + Ethyl Caprylate	MLP Backpropagation
		CO ₂ + Diethyl Carbonate	MLP Backpropagation
		CO ₂ + Ethyl butyrate	MLP Backpropagation
		CO ₂ + Isopropyl acetate	MLP Backpropagation
Ghaemi et al	2008	NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O	MLP Backpropagation
		NH ₃ + CO ₂ + H ₂ O	RBF
Karini e Yousefi	2007	Chlorodifluoromethan +carbondioxide	MLP Backpropagation
		Trifluoromethan +carbodiioxide	MLP Backpropagation
		Carbondisulfied +trifluoromethan	MLP Backpropagation
		Carbondisulfied +cholodifluoromethan	MLP Backpropagation
Ghanadzadeh e Ahmadifar	2008	Tert-butanol +2-ethyl-1-hexanol	MLP Backpropagation
		n-butanol+2-ethyl-1-hexanol	MLP Backpropagation
Guimaraes e MacGreavy	1995	n-hexane+ benzene	MLP Backpropagation
Sharma et al	1999	Methane + ethane	MLP Backpropagation
		Ammonia +water	MLP Backpropagation
Iliuta et al	2000	16 solventes binário + 24 sais	MLP Backpropagation
Ganguly	2003	Hexane + benzene	RBF
		Bisulfito de carbono + acetona	RBF
		Hexano + etanol	RBF
		Acetona + clorofórmio	RBF
		Hexane + benzene + toluene	RBF
		Acetone + methanol + chlorofom	RBF
Bilgin	2004	Methyl-cyclohexane + toluene	MLP Backpropagation
		Isopronanol + methyl-isobuthyl-ketone	MLP Backpropagation
Govindarajan	2006	Cyclohexane-trimethylpentane	RBF
		Diethylamine + triethylamine	RBF
		Ethanol + toluene	RBF
		Acetone +chloroform	RBF
		Hexane + benzene +butanol	RBF
Piotrowski et al	2003	Síntese uréia	RBF
Urata et al	2002	18 sistemas binários contendo HFEs	MLP Backpropagation
Mohanty	2005	CO ₂ + ethyl-caproate	MLP Backpropagation
		CO ₂ + ethyl-caprate	MLP Backpropagation
Nguyen et al	2007	H ₂ O + ethanol + 2-propanol+ salt	MLP Backpropagation
		H ₂ O + ethanol + 1-propanol + salt	MLP Backpropagation
Mohanty	2006	CO ₂ + difluoromethane	MLP Backpropagation
Ghanadzadeh e Ahmadifar	2008	tert-butanol + 2-ethyl-1-hexanol	MLP Backpropagation
		n-butanol + 2-ethyl-1-hexanol	MLP Backpropagation

Com base na literatura avaliada, observa-se uma ampla e crescente discussão da aplicação de redes neurais artificiais a sistemas binários, demonstrando a grande capacidade de se modelar o equilíbrio líquido-vapor através desta técnica, apresentando resultados compatíveis com modelos termodinâmicos clássicos. No entanto, a discussão da aplicação das redes neurais artificiais a sistemas de ordem superior ainda se mostra bastante acanhada, sendo que apenas alguns poucos autores se aventuram por este campo. Ainda assim, os que o fizeram, iniciaram uma análise exploratória não ampliando a discussão dos parâmetros de influência da rede sobre o modelo proposto ou não exploraram de forma mais aprofundada os resultados obtidos. Nesse sentido, a proposta deste trabalho visa avaliar, de forma estruturada, alguns aspectos e observações apresentadas por vários autores em discussões anteriores, com o objetivo de contribuir para a melhor compreensão desta técnica.

3 Metodologia

Os modelos desenvolvidos para a predição de equilíbrio líquido-vapor baseiam-se em redes neurais artificiais implementadas através da utilização do *Matlab ver. 7.01*, em conjunto com o *Neural Toolbox ver. 4.01*. O código fonte do programa desenvolvido durante a realização deste trabalho encontra-se no apêndice A.

Utilizando-se dados experimentais disponíveis na literatura para sistemas binários buscou-se a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário formado a partir dos sistemas binários usados. Dessa forma, os dados dos sistemas binários compõem o banco de dados de treinamento e os dados do sistema ternário são usados para validação do modelo neural obtido. A análise da melhor estrutura de rede está baseada na comparação entre os valores preditos pela rede com dados experimentais de sistemas ternários, bem como valores preditos por modelos clássicos consagrados, tal como o UNIQUAC. A escolha deste modelo clássico baseia-se na sua capacidade de modelar sistemas fortemente não ideais, em especial soluções que contenham álcoois e água (IGLESIAS *et al*, 1999) sendo, portanto, propício para análise do principal sistema em estudo: Acetona – Metanol – Água.

Vale ressaltar que tanto o metanol quando acetona formam uma solução líquida não ideal com água, sendo que a extensão da não idealidade da mistura Acetona-Água é maior que da mistura Metanol - Água. A mistura Acetona-Metanol forma um azeótropo de mínima temperatura de ebulição, sendo essa igual a 55,24 °C enquanto o ponto de ebulição das substâncias puras individuais é de 56,14°C e 64,53°C para acetona e metanol, respectivamente.

Tendo em vista que o formato dos dados disponibilizados no banco de dados DECHEMA não apresenta informações sobre as incertezas e erros experimentais para os dados disponibilizados, a análise de propagação de erro e/ou a comparação dos erros inerentes ao modelo frente às incertezas experimentais não poderá ser realizada.

3.1 Composição do banco de dados

O banco de dados utilizado neste trabalho foi obtido a partir da base de dados eletrônica *DecHEMA ver2003*, tendo sido selecionados somente referências que

apresentassem dados no formato P-x-y-T. Uma revisão dos dados de entrada foi realizada buscando-se evidenciar e suprimir pontos experimentais que apresentassem grandes desvios dos valores médios. Essa etapa de avaliação demonstra ser de grande importância visto que o sucesso de aplicação das redes neurais a um problema muitas vezes está relacionado à utilização de um conjunto de dados apropriados.

Vetor de treinamento

Para o sistema Acetona-Metanol, foram utilizados 114 vetores de entrada para o treinamento RNA com temperatura dentro da faixa [328,35 K ; 337,65 K] e pressão constante de 101,325 kPa. As frações molares se apresentam dentro da faixa [0 ; 1]. Para este sistema, observa-se a existência de um ponto de azeotropia próximo a fração molar igual a 0,8.

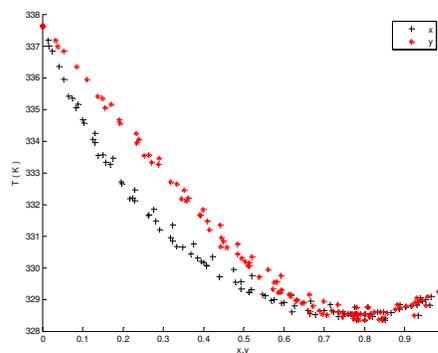
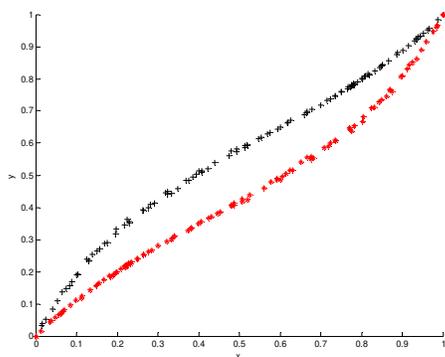


Fig. 3.1: Diagrama xy para o sistema Acetona-Metanol

Fig. 3.2: Diagrama Txy para o sistema Acetona-Metanol.

Para o sistema Metanol-Água, foram utilizados 112 vetores para o treinamento da RNA com temperatura compreendida entre [337,83 K; 372,56 K] e pressão constante de 101,325 kPa. As frações molares se apresentam dentro da faixa [0,0017 ; 0,9885] para o metanol e [0,0115 ; 0,9983] para a fase aquosa.

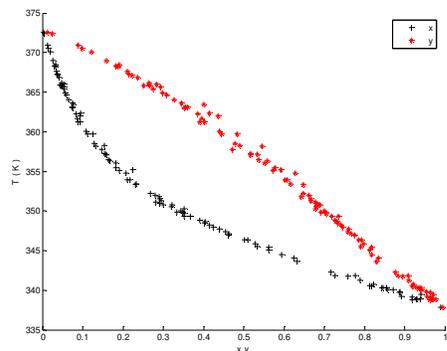
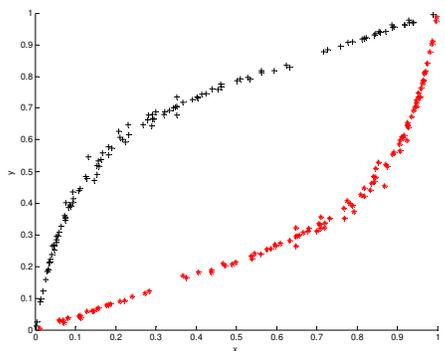


Fig. 3.3: Diagrama xy para o sistema Metanol-Água

Fig. 3.4: Diagrama Txy para o sistema Mentanol - Água

Para o sistema Acetona-Água, foram utilizados 114 vetores de entrada com temperatura compreendida entre [329,19 K ; 373,15 K] e pressão constante de 101,325 kPa. As frações molares se apresentam dentro da faixa de [0 ; 1].

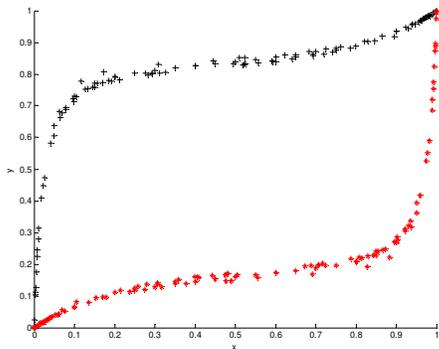


Fig. 3.5: Diagrama xy para o sistema Acetona - Água.

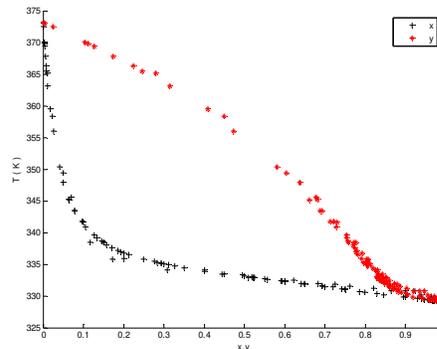


Fig. 3.6: Diagrama Txy para o sistema Acetona-Água

Vetor de Validação

Para a validação do modelo neural foram utilizados 176 vetores baseados em dados experimentais do sistema ternário Acetona - Metanol – Água, obtidos por IGLESIAS *et al* (1999) em condições isobáricas a 101,325 kPa. Os dados para a fase líquida apresentam a seguinte faixa de composição e temperatura:

Acetona	[0,0188 ; 0,8993]
Metanol	[0,0370 ; 0,8710]
Água	[0,0365 ; 0,8759]
Temperatura (K)	[329,15 ; 345,95]

A análise dos dados disponíveis não demonstra a existência de azeotropia fora da faixa de composição do sistema binário acetona-metanol (IGLESIAS *et,al* 1999). A Fig. 3.7 apresenta 85 pontos da referência original, visando mostrar o comportamento do equilíbrio existente entre a fase líquida e vapor. Alguns pontos foram suprimidos aleatoriamente de forma a simplificar a visualização do gráfico.

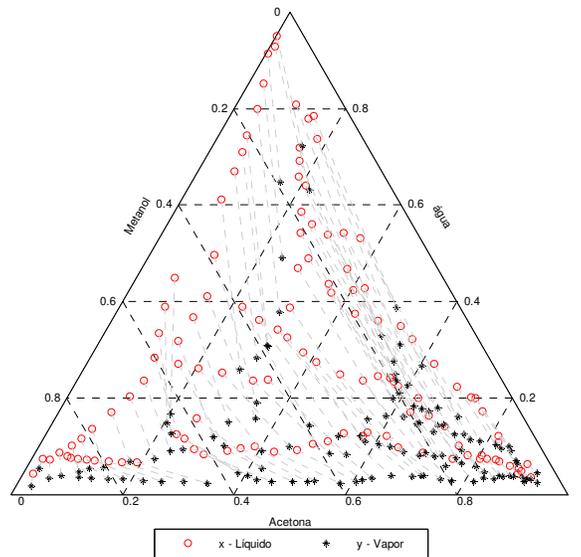


Fig3.7: Equilíbrio líquido vapor para o sistema Acetona – Metanol – Água

3.2 Normalização dos dados de entrada

A normalização dos dados de entrada é feita com o objetivo de se evitar que valores de maior amplitude exerçam influência sobre o comportamento da rede, privilegiando determinada variável em detrimento de variáveis com menor amplitude, mas não menos importantes.

Para o presente estudo, três faixas de normalização dos dados foram empregadas. No primeiro caso, temos somente a normalização da temperatura frente ao intervalo de $[0 ; 1]$. Esta abordagem busca preservar a relação existente entre as frações molares. No entanto, tal abordagem pode gerar problemas à estrutura de rede, uma vez que a predominância de dados próximos ou iguais à zero provoca um desequilíbrio no processo de treinamento das redes. Visando analisar essa influência, a rede foi testada frente ao escalonamento tradicionalmente utilizado entre $[-1;1]$, bem como no intervalo $[0,1 ; 0,9]$ que busca deslocar os limites de escalonamento dos limites de respostas das funções de transferência. Nesses dois casos, o escalonamento deve ser realizado em todas as variáveis de entrada e saída.

A normalização dos dados é realizada frente à equação (3.1)

$$\Omega_N = \xi + \left[\frac{(\xi - \varphi)(\Omega_{\max} - \Omega)}{(\Omega_{\max} - \Omega_{\min})} \right] \quad (3.1)$$

3.3 Algoritmos de treinamento

O algoritmo mais utilizado dentro de problemas da engenharia química é o algoritmo de treinamento supervisionado pela regra delta generalizada. Tal algoritmo baseia-se no ajuste dos parâmetros da rede a partir da comparação do valor obtido pela modelagem (y_j^{calc}) com o valor esperado (y_j^{exp}). O erro gerado é então retropropagado às camadas anteriores servindo de base para o ajuste dos parâmetros da rede, pesos sinápticos (w_{ij}) e bias (b_k). O processo é realizado até que a resposta obtida pela rede seja satisfatória e a somatória do erro quadrático (SSE) seja minimizada.

Em termos matemáticos, a função a ser minimizada é dada pela equação (3.2)

$$SSE = \sum_{i=1}^n (y_i^{pred} - y_i^{exp})^2 \quad (3.2)$$

O treinamento a ser utilizado para a avaliação proposta nesta dissertação baseia-se no algoritmo de *Levenberg-Marquardt* com regularização *Bayesiana* (função “*trainbr*” no *Matlab*). Tal algoritmo usa conceitos básicos da regra delta generalizada realizando uma ponte entre dois algoritmos de treinamento existentes, o método de Gauss-Newton e o método do gradiente descendente, incorporando a velocidade de convergência do primeiro método (Gauss-Newton) com a precisão fornecida pelo segundo método (gradiente decrescente) para as regiões próximas ao mínimo da função objetivo. Os métodos apresentados possuem, no entanto, o inconveniente de estarem sujeitos a sobreajustes, resultando na perda de um dos principais trunfos das redes neurais: sua capacidade de generalização. Para minimizar este problema, os algoritmos de regularização modificam a função objetivo, de forma que esta seja dependente não somente da soma do erro quadrático (SSE) da rede, mas também da soma dos pesos quadráticos da rede (SSW). A função a ser minimizada, neste caso, proposta por FORESSE e HAGAN (1997), é expressa pela equação (3.3)

$$F = \min(\lambda \cdot SSE + \delta \cdot SSW) \quad (3.3)$$

Onde λ e δ são parâmetros ajustáveis e

$$SSW = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n w_i^2 \quad (3.4)$$

O problema de sobreajuste passa então a ser função da determinação dos parâmetros λ e δ . Caso haja o predomínio do parâmetro λ a rede tenderá a fornecer uma maior precisão. Por outro lado, um predomínio de δ favorece a obtenção de redes mais suaves, porém com menor precisão no treinamento. Uma solução de compromisso entre os dois valores pode ser obtida empregando-se a lei de Bayes, descrito por FORESSE e HAGAN (1997). Segundo esses autores, a incorporação da regularização *Bayesiana* ao método de *Levenberg-Marquardt* conduz a redes com respostas mais suaves e reduzida probabilidade de sobreajuste.

Outro fator relevante é a escolha dos parâmetros iniciais para os pesos sinápticos e bias, uma vez que esta escolha influencia diretamente a convergência da rede a um ponto de mínimo global ou local da superfície do erro, além de estar fortemente relacionado à velocidade de treinamento da rede escolhida. Uma boa prática é fazer com que os pesos e bias iniciais assumam valores randômicos. Neste caso, tendo em vista a possibilidade de convergência da rede para um mínimo local, serão realizados cinco treinamentos para cada estrutura de rede proposta, sendo a média dos seus resultados usada para análise de desempenho. Os valores de pesos e bias finais a ser considerado serão aqueles cujas predições apresentarem o menor desvio dos valores médios obtidos.

3.4 Estruturas de rede

No presente trabalho, duas estruturas de rede serão avaliadas. No primeiro modelo apresentado na Fig. 3.8a, são avaliados a temperatura e composição de equilíbrio simultaneamente. A segunda estrutura proposta, Fig. 3.8b, por sua vez, tem por objetivo separar a modelagem das frações molares e T. Esta segunda análise visa validar observações preliminares que demonstram que não necessariamente a mesma estrutura otimiza y_i e T concomitantemente, podendo ser necessária a separação destas estruturas para minimização dos erros.

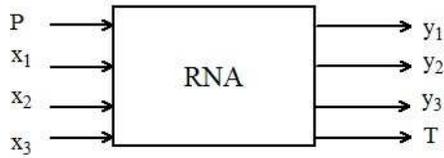


Figura 3.8a

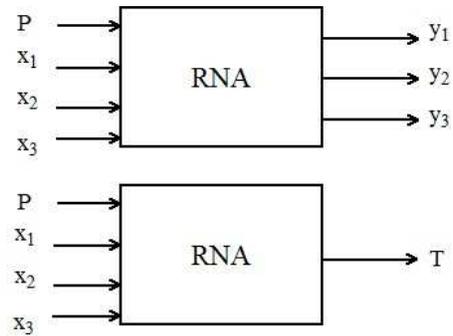


Figura 3.8b

Fig3.8: Arquitetura dos modelos neurais propostos. (a) Determinação de composição da fase vapor simultaneamente com a temperatura de equilíbrio (b) Determinação independente da composição e da fase vapor e temperatura de equilíbrio.

Nos dois casos, a topologia de rede a ser empregada baseia-se em redes *feedforward* constituída de três camadas: a camada de entrada, uma camada intermediária e uma camada de saída, conforme esquema apresentado abaixo.

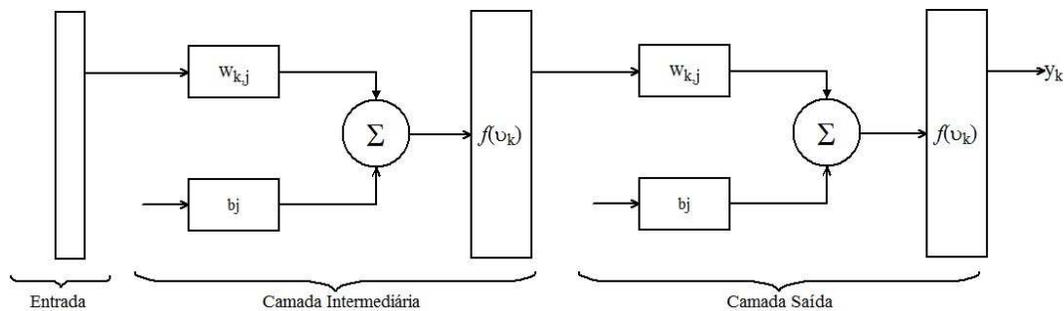


Fig. 3.9: Topologia de rede Fonte: DEMUTH, H. ; BEALE (1998)

A escolha da utilização de uma camada intermediária baseia-se no princípio do teorema da aproximação universal que afirma ser suficiente uma única camada intermediária para a aproximação de qualquer função contínua, enquanto duas camadas são necessárias para aproximar qualquer função matemática (BRAGA *et al*,2000). No entanto, o teorema supõe a disponibilidade de uma camada intermediária de tamanho ilimitado, fato não factível em aplicações práticas. Por outro lado, apesar de duas camadas intermediárias tornarem o processo de ajuste de curva mais suave (HAYKIN,2005), deve ser observado que, à medida que o erro medido durante o treinamento é propagado para as camadas anteriores, seu significado e precisão vão sendo degradados, uma vez que a única camada que tem noção precisa do erro cometido pela rede é a camada de saída, sendo o valor propagado às camadas intermediárias apenas uma estimativa do erro.

Tendo em vista as considerações acima, o presente trabalho se limitará a utilizar apenas uma camada intermediária, suficiente para aproximação de uma função contínua e com menor degradação dos erros propagados. Ressalta-se, contudo, que testes realizados em estudos preliminares demonstraram que o uso de múltiplas camadas intermediárias não apresenta ganho à generalização do problema.

3.5 Funções de ativação

A relação existente entre os neurônios de uma camada com os neurônios da camada anterior está relacionada aos pesos sinápticos $(w_{k,j})$ existentes entre os dois neurônios e o bias (b_j) , sendo que estes parâmetros estão inter-relacionados através de uma função de transferência, conforme relação expressa pela equação (3.5)

$$y_k = f(v_k) = f\left(\sum_{j=1}^n (w_{k,j} y_j) + b_j\right) \quad (3.5)$$

Os pesos sinápticos e bias são parâmetros de ajuste, enquanto a função de ativação é uma característica fornecida à rede. Em uma rede *feedforward*, as funções de transferência devem possuir algumas características básicas, tais como serem contínuas, diferenciáveis e monotônicas. Outra característica importante ainda diz respeito à saturação da função, ou seja, é esperado que a função aproxime assintoticamente a um máximo e mínimo finito (FAUSETT, 1994). Considerando estas características avalia-se, no presente estudo, a aplicação das funções de ativação expostas na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Funções de transferências

Nome função	Matlab	Função
Sigmoidal	Logsig	$f = \frac{1}{1 + e^{-v_k}}$
Tangente Hiperbólica	Tansig	$f = \frac{e^{v_k} - e^{-v_k}}{e^{v_k} + e^{-v_k}}$
Linear	Purelin	$f = v_k$
Base Radial	Radbas	$f = e^{-v_k}$

3.6 Relações entre as variáveis

A escolha dos parâmetros de entrada e saída da RNA segue os mesmos princípios utilizados em métodos clássicos, ou seja, a partir de dados T ou P e a composição de uma das fases, determina-se a composição da fase em equilíbrio e T ou P. Assim como em modelos termodinâmicos, alguns autores (SHARMA, 1999 e PIOTROWSKI,2000) utilizaram-se da regra das fases de Gibbs, (equação 3.6) para justificar a supressão da variável dependente dos parâmetros apresentados a RNA. Por esse critério, para o sistema em estudo, com três componentes ($n=3$), duas fases ($\pi=2$) e sem reação química ($\Gamma =0$), o sistema será completamente determinado quando fornecidas três variáveis independentes para cada uma das fases do sistema.

$$f = n - \pi - \Gamma + 2 \quad (3.6)$$

No entanto, uma questão importante a ser avaliada é a capacidade da rede atender às restrições da composição das frações molares, imposto pelas equações do balanço de massa, representadas por:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (3.7)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (3.8)$$

Tendo em vista que as redes neurais não utilizam nenhuma premissa fenomenológica, a capacidade desta técnica em calcular valores de composição implícitos pelo balanço de massa deve ser avaliada.

Para esta análise, a modelagem neural será avaliada frente às estruturas de entrada e de saída expostas na Tabela 3.2, cujos sistemas apresentados são normalizados dentro do intervalo [0 ; 1], utilizam função logsig na camada intermediária e função linear (purelin) na camada de saída. Uma matriz com todas as estruturas de rede avaliadas ao longo do trabalho é apresentada no apêndice B.

Tabela 3.2: Estrutura proposta para o modelo neural

Sistema	Dados de entrada	Dados de Saída
S01	x1x2x3P	y1y2y3T
S10	x1x2x3P	y1y2T
S16	x1x2P	y1y2T
S22	x1x2P	y1y2y3T

Para os cálculos relativos à validação da RNA propostas, os valores de y_3 são computados através das considerações do balanço de massa, independente da estrutura a ser utilizada. Para as estruturas S01 e S22 será realizada uma avaliação comparativa entre os valores fornecidos diretamente pela rede e o valor computado para esta variável via equações do balanço de massa, equação 3.7 e equação 3.8.

3.7 Estrutura de rede

Dados os parâmetros de rede a serem avaliados, conforme descrito nos itens anteriores, a implementação da rede se dará frente ao algoritmo núcleo apresentado abaixo. O programa completo escrito para MATLAB 7.01 é apresentado no apêndice A.

```
net=newff(minmax(x1x2x3), [χ, size(y1y2y3T,1)], {'f1', 'f2'}, 'trainbr');
net.trainParam.epochs = 10000;
net.trainParam.show=100;
net.trainParam.goal=1e-4;
net.initFcn='initlay';
net.performFcn='sse';
net.trainParam.min_grad=1e-100;
net.trainParam.mu_max=1e+100 ;
net = init(net);
```

Pela estrutura apresentada, os parâmetros relativos ao número de neurônios na camada intermediária (χ) serão variados entre 4 a 20, enquanto a quantidade de neurônios na camada de saída está atrelada à utilização da variável dependente como parâmetro de saída, variando entre 3 (estrutura S10) e 4 (estrutura S01) neurônios. As funções de transferência são representadas por $f1$ e $f2$ sendo a escolha da função realizada conforme discussão prévia feita em tópico específico. O critério de desempenho utilizado em todas as estruturas de rede avaliadas baseia-se na somatória do erro quadrático (SSE), cujo objetivo especificado é igual a 10^{-4} ($net.trainParam.goal$). A quantidade máxima de épocas ($net.trainParam.epochs$) e o valor máximo de MU fora especificados de tal forma que o critério de parada efetivo ocorra em função do valor de MU. Essa abordagem fornece um bom indicativo da convergência do algoritmo (DEMUTH *et al*,2008). Por último, a inicialização dos vetores de treinamento e bias deve ser realizada de forma randômica evitando possível convergência sistêmica do algoritmo para uma região de mínimo local.

3.8 Análise do desempenho dos modelos neurais

As redes construídas têm seu desempenho avaliado frente à comparação dos valores preditos com os respectivos valores experimentais disponíveis para os sistemas ternários. Tendo em vista a vasta quantidade de parâmetros em estudo, o critério adotado para definição da melhor estrutura se dará, em um primeiro momento, frente à análise da raiz do desvio quadrático (RMSD), equação 3.9. Este parâmetro médio é definido tanto em relação à composição global do sistema quanto para cada componente do sistema de forma individual. Em complemento, define-se o desvio médio (d_{med}), equação 3.10, a ser aplicada a análise individual das variáveis.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (y_{ij}^{pred} - y_{ij}^{exp})^2}{m \cdot n}} \quad (3.9)$$

$$d_{med} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i^{pred} - y_i^{exp}}{n} \quad (3.10)$$

Sendo m definido como $m=1$, quando se considera a análise individual de cada uma das variáveis, e $m=3$ quando avaliado o conjunto de todas as frações molares de saída. A análise independente das variáveis busca separar possíveis interferências sobre cada uma destes parâmetros.

A utilização dos valores de RMSD e d_{med} permite a determinação dos desvios médios das frações molares e/ou temperatura de equilíbrio. Os valores de d_{med} nos fornecem uma indicação dos desvios percentuais frente ao valor considerado verdadeiro da medida. Por depender do sinal do desvio, grandes valores de d_{med} levam a crer que há um deslocamento tendencioso do erro – também conhecido como *bias* – enquanto desvios aleatórios, desejáveis, tendem a fornecer desvios relativos próximos à zero. Uma questão a ser observada, no entanto, é que pequenos valores de d_{med} não necessariamente indicam uma boa correlação, uma vez que desvios de mesma magnitude, porém com sinais trocados, podem se anular, levando a uma aparente minimização dos valores de d_{med} . Uma forma de contornar esse problema é avaliar a somatória do quadrado dos desvios, conforme metodologia aplicada ao RMSD. Tal valor médio apresenta ainda uma questão importante a ser considerada: ao se fazer o quadrado do desvio aplica-se uma ponderação aos erros de maior magnitude levando a maiores valores de RMSD. Dessa forma, sua aplicação se torna

bastante válida em estudos nos quais grandes desvios pontuais são indesejáveis. Além destes fatores, observa-se que o RMSD pode ser interpretado como o desvio padrão da regressão quando o modelo for considerado sem *bias*.

Além da análise frente aos desvios médios serão avaliadas as regressões lineares realizadas para cada uma das variáveis em estudo. A análise da regressão linear, pelo método dos mínimos quadrados, é realizada frente aos valores experimentais versus valores obtidos pelo modelo neural. A regressão linear nos fornece três parâmetros a serem analisados: o coeficiente linear (β), o coeficiente angular (α) e o coeficiente de correlação (r) conforme equações abaixo:

$$y = \alpha x + \beta \quad (3.11)$$

$$r = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{ns_x s_y} \right) = \left(\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \right) \quad (3.12)$$

Vale destacar que, para a regressão linear, o coeficiente de correlação pode ser correlacionado ao coeficiente de determinação R^2 , onde $R^2 = r^2(x, y)$, sendo este coeficiente uma medida descritiva da proporção de variação de y que pode ser explicada por x segundo o modelo proposto (BARROS NETO et al, 2003).

No entanto, o coeficiente de correlação é uma condição necessária, mas não suficiente para a análise do problema. Isso decorre do fato deste parâmetro somente fornece informações relativas à força de relação entre os dados fornecidos com o modelo proposto, mas não fornece informações relativas à condição de igualdade entre os valores calculados e experimentais necessário ao problema em análise.

Para tanto, é necessária a análise complementar do coeficiente angular α que fornece a variação de y^{pred} em relação a y^{exp} , através de sua derivada, de forma que a rede proposta será tanto quanto melhor quando $\alpha \rightarrow 1$.

$$\alpha = \frac{dy^{\text{pred}}}{dy^{\text{exp}}} \quad (3.13)$$

O coeficiente linear β pode ser interpretado como o erro médio da linearização (BETHEA et al, 1984) uma vez que:

$$\beta = \bar{y} - \alpha \bar{x} \quad (3.14)$$

Dessa forma, o critério escolhido para a análise baseia-se na condição necessária da boa correlação entre os dados, explicitado por $r \rightarrow 1$ e avaliação do coeficiente angular, α , complementada pela avaliação do coeficiente linear β de forma que $\beta \rightarrow 0$.

Em complemento às análises abordadas acima, faz-se necessária a análise gráfica dos valores residuais das propriedades estudadas. Esta análise é realizada através da construção de gráficos dos desvios, definido pela Equação 3.15, em função do parâmetro experimental em análise.

$$d_i = y_i^{pred} - y_i^{exp} \quad (3.15)$$

Esta análise busca detectar incoerência do modelo proposto, permitindo verificar a homogeneidade dos resíduos, sendo um bom indicativo da acuracidade do modelo proposto. Outro ponto a ser observado diz respeito à independência (os resíduos não devem estar correlacionados entre si), e constância da variância dos resíduos. Estes pontos, no entanto, terão abordagem mais qualitativa do que quantitativa.

3.9 Comparações com modelo UNIQUAC

Definida a melhor estrutura de rede compara-se, em um segundo momento, os dados obtidos através da modelagem do equilíbrio líquido-vapor por redes neurais artificiais com valores preditos por modelos clássicos de grande aceitação. Conforme discussão prévia, o modelo UNIQUAC será aplicado à fase líquida, sendo a fase vapor considerada ideal.

Para a implementação do modelo UNIQUAC se faz necessário utilizar dados relativos à pressão de vapor de cada substância presente na mistura, sendo esta propriedade calculada através da equação de Antoine, equação 3.16, cujos coeficientes são apresentados na Tabela 3.3. Esta mesma tabela apresenta ainda os parâmetros relativos ao volume molecular (r) e área molecular superficial (q), necessário à implementação do método UNIQUAC.

$$\log P^{vap} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.16)$$

Tabela 3.3 Parâmetros para equação de Antoine, volume molecular e área molecular superficial

		A ⁽²⁾	B ⁽²⁾	C ⁽²⁾	r ⁽¹⁾	q ⁽¹⁾
1	Acetona	7,11714	1210,595	229,664	2,573	2,336
2	Metanol	8,08097	1582,271	239,726	1,431	1,432
3	Água	8,07131	1730,63	232,426	0,92	1,4

Fonte: ² GMEHLING at al (1984) ¹ PRAUSNITZ at al (2000)

Os parâmetros de interação u_{ij} e u_{ji} necessários ao modelo UNIQUAC são reportados na Tabela 3.4, tendo sido obtidos no DECHEMA.

Tabela 3.4: Parâmetros de interação para o modelo UNIQUAC

i	J	u_{ij}	u_{ji}
Metanol	Acetona	258,946	-5,334
Metanol	Água	77,371	387,179
Acetona	Água	-468,737	1065,320

Fonte: GMEHLING at al (1984)

A abordagem utilizada apresenta uma teórica vantagem para o modelo clássico frente ao modelo neural, visto que estamos comparando um modelo obtido através dos próprios dados experimentais ternários (UNIQUAC) com um modelo obtido através de dados binários, aumentando, teoricamente, os erros associados ao modelo neural.

A comparação entre o modelo clássico e o modelo neural dar-se-á através do uso dos respectivos valores médios de RMSD, conforme metodologia discutida no item 3.7, além da análise individual dos resíduos observados para cada um dos métodos. Adicionalmente avalia-se o distanciamento observado entre os pontos experimentais e determinado pelo modelo neural dentro do diagrama ternário da fase vapor.

4 Resultados e Discussão

Utilizando a metodologia descrita no capítulo anterior, apresentam-se a seguir os resultados obtidos durante o processo de escolha do modelo neural mais representativo para o problema proposto. Primeiramente analisa-se a influência dos parâmetros estruturais da RNA na capacidade preditiva do modelo, sendo posteriormente realizado estudo comparativo entre os resultados preditos pela RNA frente a modelos clássicos disponíveis na literatura.

4.1 Influência dos dados de entrada

Os autores SHARMA, 1999 e PIOTRWOSKI,2000, ao trabalharem com equilíbrio de fases via redes neurais artificiais, utilizam a regra das fases de Gibbs (equação 3.6) e a relação de dependência da composição do sistema via balanço de massa (equação 3.7 e 3.8) para justificar a escolha dos parâmetros de entrada e saída do modelo neural. Visando avaliar o comportamento da RNA frente à utilização das variáveis dependentes foram avaliados os sistemas S1, S10, S16 e S22 – cujas estruturas são apresentadas na Tabela 3.2 e descritas no Apêndice B – no tocante a capacidade destas estruturas em generalizar o problema proposto. O uso de tais sistemas permite avaliar a influência da variável dependente, como parâmetro de entrada e/ou saída, na capacidade preditiva da rede. Para implementação do modelo neural, a temperatura foi normalizada entre [0 ; 1], mantendo-se as frações molares em seus valores originais, sendo utilizadas a função de ativação *tansig* na camada intermediária e a função *linear* na camada de saída.

O primeiro parâmetro de desempenho a ser analisado é o RMSD para todas as frações molares de saída, calculado segundo a equação 3.9. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 4.1.

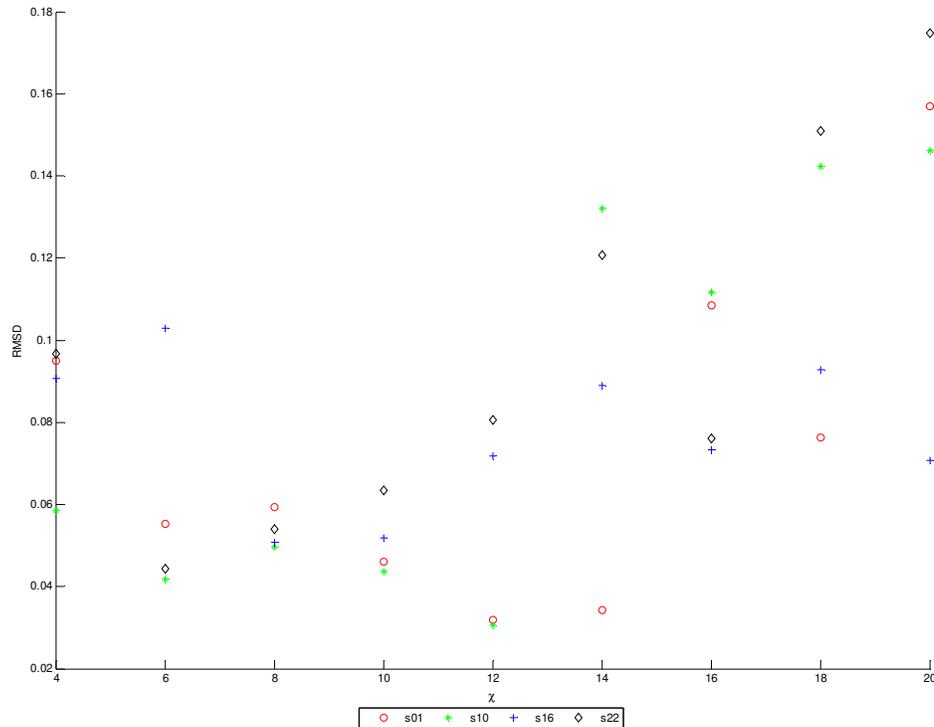


Fig4.1: RMSD para a predição da composição da fase vapor em função do número de neurônios na camada intermediária e estrutura de RNA utilizada.

Pela análise do gráfico acima, observa-se um súbito aumento nos valores de RMSD em todas as estruturas avaliadas quando se usa mais de 14 neurônios na camada intermediária, indicando uma possível sobre-determinação da rede. Vale relembrar que a estrutura proposta baseia-se na utilização de dados de sistemas binários nos vetores de treinamento e dados do sistema ternário como vetor de validação. Valores mais elevados de RMSD são observados para os sistemas que apresentam um grau de liberdade nos dados de entrada (sistema S16 e S22), ou seja, são apresentadas a RNA apenas as frações molares de dois componentes segundo o formato x_1x_2 . Por outro lado, os sistemas sem grau de liberdade nos vetores de entrada tendem a minimizar os desvios entre os valores preditos e experimentais, evidenciando, assim, a importância da utilização das frações molares dos três componentes no vetor de entrada da RNA. Esse fato sugere, ainda, uma dificuldade da rede em seguir as premissas relativas ao balanço material, caso restrição específica não seja apresentada à RNA de forma explícita.

A análise individual de cada um dos parâmetros permite uma melhor compressão da influência da estrutura da RNA na capacidade preditiva do modelo proposto. O primeiro

parâmetro a ser analisado será o coeficiente de correlação, tendo-se em mente que valores próximos a um é uma condição necessária, mas não suficiente para garantir uma boa correspondência entre os valores preditos e experimentais. Pela análise da Fig. 4.2, observa-se, principalmente em relação à fração molar de solvente – água (x_3), uma redução no coeficiente de correlação para as redes cujos vetores de treinamento apresentam um grau de liberdade no vetor de entrada. Verifica-se, ainda, uma degradação dos valores dos coeficientes de correlação para as RNA com mais de 14 neurônios na camada intermediária, fato que corrobora com as observações feitas anteriormente através dos valores de RMSD. Ressalta-se, no entanto, que a predição da temperatura apresenta um comportamento distinto em relação à predição das frações molares. Nesse caso, os coeficientes de correlação têm comportamento similar entre as diferentes estruturas de rede avaliadas, exceção feita à estrutura S22, que se mostra incapaz de prever a temperatura de equilíbrio com acurácia.

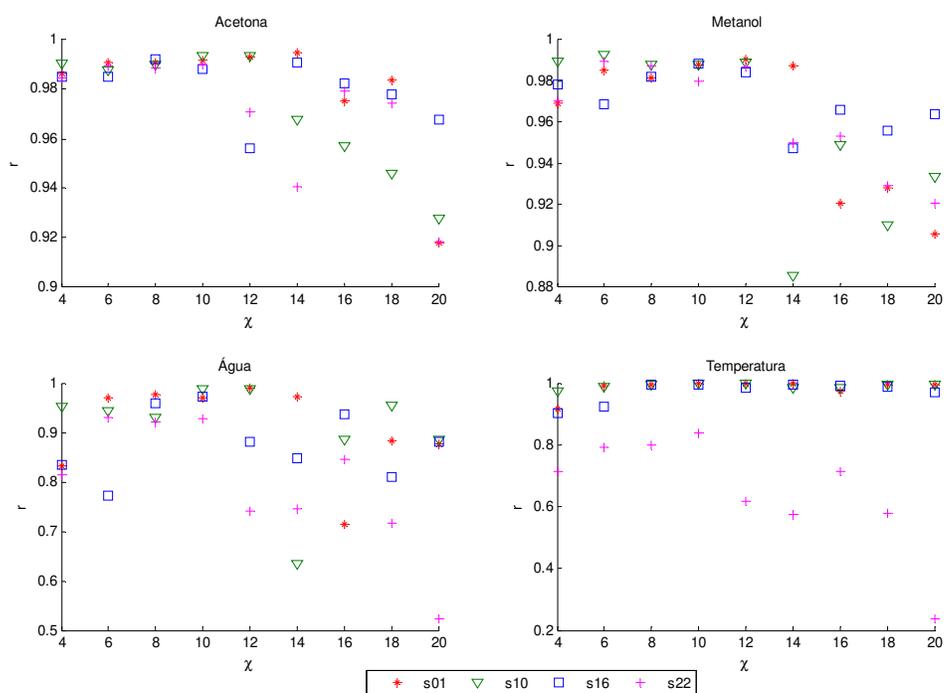


Fig. 4.2: Coeficiente de correlação em função do número de neurônios na camada intermediária e estrutura para: a) Fração molar de Acetona b) Fração molar de Metanol c) Fração molar de Água d) Temperatura de equilíbrio.

A análise do coeficiente linear e angular obtidos a partir da regressão entre os valores preditos pela rede e o conjunto de dados experimentais disponíveis pode ser feita através das Fig. 4.3 e Fig. 4.4. Os coeficientes angulares relativos à composição molar da acetona, metanol e temperatura apresentam uma maior proximidade com o valor de

referência (linha paralela ao eixo x) quando as RNA possuem 12 e/ou 14 neurônios na camada intermediária e nenhum grau de liberdade no vetor de entrada. Por outro lado, para a fração molar da água, observa-se um distanciamento acentuado entre o valor ideal e o obtido pelo modelo neural, indicando limitações na capacidade preditiva do modelo proposto. Um comportamento similar é observado quando avaliam-se os valores referentes ao coeficiente linear.

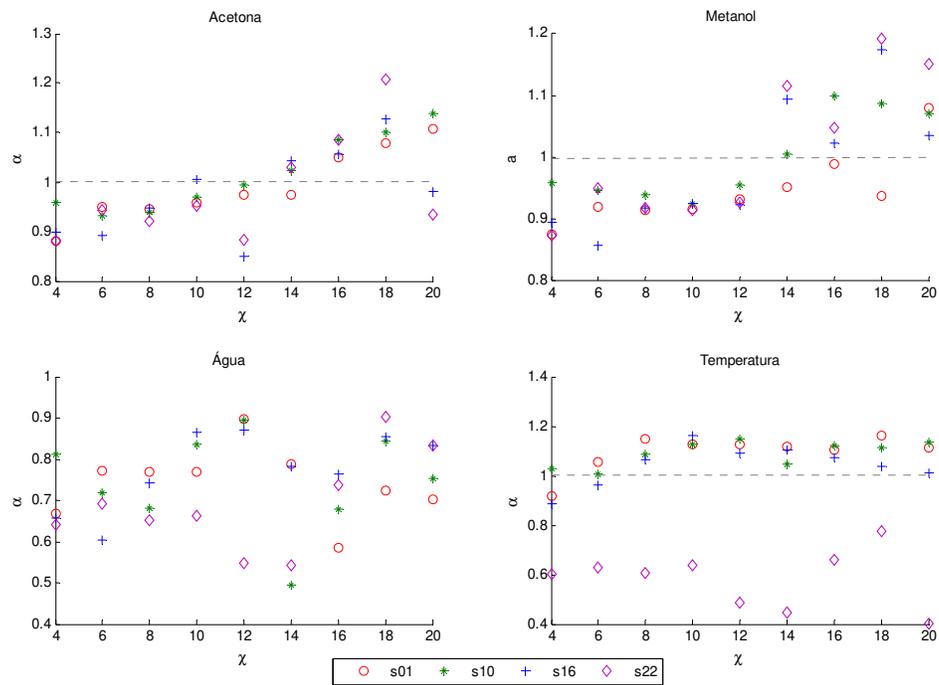


Fig. 4.3: Comparativo do coeficiente angular em função do número de neurônios na camada intermediária e estrutura para: a) Fração molar de Acetona b) Fração molar de Metanol c) Fração molar de Água d) Temperatura de equilíbrio.

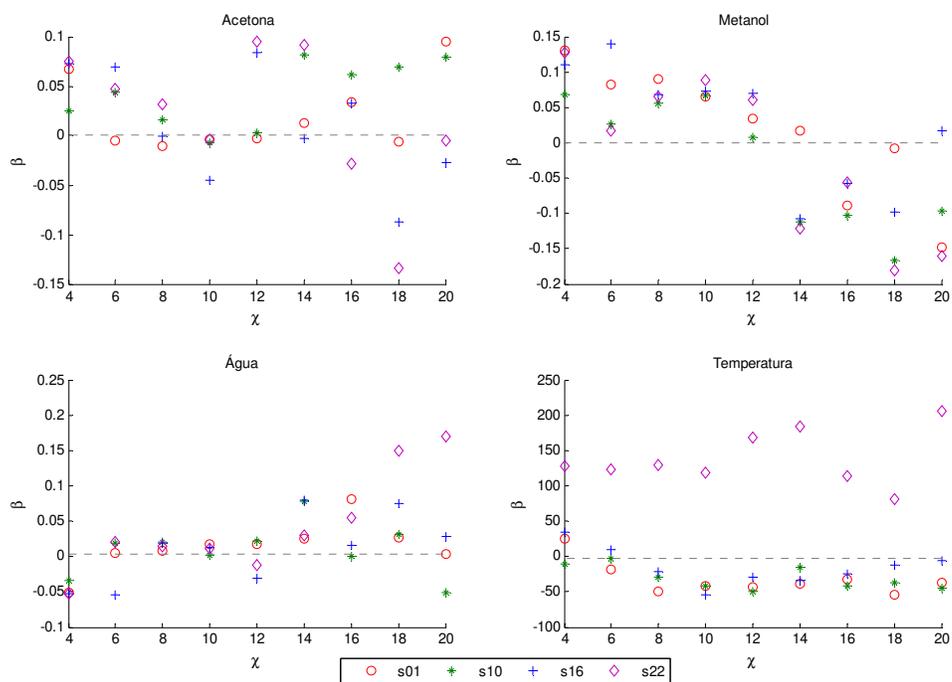


Fig. 4.4: Comparativo do coeficiente linear em função do número de neurônios na camada intermediária e estrutura para: a) Fração molar de Acetona b) Fração molar de Metanol c) Fração molar de Água d) Temperatura de equilíbrio.

Em complemento às observações feitas para a fração molar do solvente (água), a Fig. 4.5 apresenta a relação existente entre os valores experimentais e os valores preditos pela rede S01, em função do número de neurônios na camada intermediária. Para algumas dessas condições, verifica-se uma baixa correlação dos dados, corroborando com análises anteriores. Observa-se, ainda, que o distanciamento entre as variáveis em análise ocorre, principalmente, quando a concentração molar do solvente presente no sistema ultrapassa 20% , indicando um possível limite de validade do modelo proposto ou ainda ser decorrente da pequena quantidade de dados disponível para esta região. Ressalta-se, no entanto, o fato da fração molar de solvente ser calculado pela diferença entre a composição dos dois outros componentes presentes na mistura (conforme indicando no item 3.6), carregando, assim, os erros existentes na predição destes compostos.

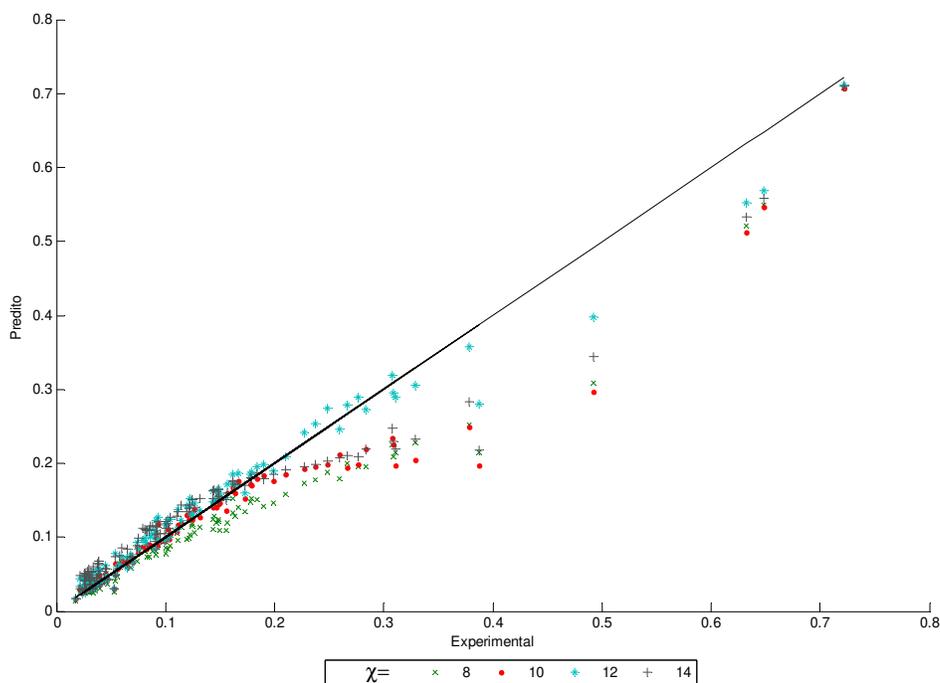


Fig4.5 Valores experimentais vs preditos para a fração molar de solvente determinado para RNA S01 em função do número de neurônios na camada intermediária.

A análise global dos resultados apresentados indica a necessidade de se reduzir o grau de liberdade dos dados apresentados à RNA, principalmente no vetor de entrada. Dessa forma, observa-se que os melhores resultados são obtidos através de estruturas de rede que não oferece nenhum grau de liberdade ao modelo (sistema S01), enquanto o pior resultado é observado para a estrutura de rede que apresenta um grau de liberdade no vetor de entrada e no vetor de saída – sistema S16.

Com relação à temperatura, observa-se um comportamento compatível com as observações anteriores, onde a ausência de graus de liberdade no vetor de entrada contribui positivamente para a capacidade preditiva do modelo neural. No entanto, uma questão relevante surge ao analisarmos individualmente os valores de RMSD para esta variável. Pelos dados apresentados na Tabela 4.2, observa-se que a minimização deste parâmetro ocorre para a estrutura S10 com 8 neurônios na camada intermediária, sendo, no entanto, observado valores de RMSD na mesma ordem de grandeza para as demais estruturas, com exceção à RNA no formato S22.

Frente às observações acima, conclui-se que não necessariamente a estrutura da RNA que otimiza a predição da composição de equilíbrio irá otimizar a predição da temperatura de equilíbrio do sistema, fato que nos leva à construção de RNA separadas

para a predição individual de destes parâmetros, condição a ser analisado em tópico específico.

Tabela 4.2: RMSD da temperatura para conjunto de validação (K)

Estrutura χ	S01	S10	S16	S22
4	3,349	1,634	3,625	6,343
6	0,782	0,882	3,278	3,581
8	1,156	0,721	0,847	3,776
10	1,024	0,829	1,228	3,605
12	0,876	1,040	1,187	5,742
14	0,840	1,481	0,864	4,872
16	2,493	1,467	0,851	3,874
18	1,429	1,078	0,959	7,917
20	1,190	0,997	2,054	10,911

4.2 Influências da função de Ativação

A análise da influência da função de ativação foi realizada a partir da estrutura de rede mais estável até o presente momento. Sendo assim, os vetores de treinamento foram definidos segundo a estrutura $x_1x_2x_3 y_1y_2y_3T$, enquanto as funções de ativação na camada intermediária e de saída a serem estudadas são apresentadas na Tabela 4.3. Vale ressaltar que a variável pressão não foi utilizada no modelo uma vez que os dados de equilíbrio do sistema em estudo foram determinados em condições isobáricas, a 101,325kPa.

Tabela 4.3: Estrutura para teste das funções de ativação.

Estrutura	Formato vetor treinamento							funções de ativação		Normalização
	Entrada			Saída				Intermediária	Saída	
S1	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	tansig	Purelin	[0 ; 1]
S2	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	logsig	Purelin	[0 ; 1]
S3	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	radbas	Purelin	[0 ; 1]
S28	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	tansig	Logsig	[0 ; 1]
S29	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	tansig	Radbas	[0 ; 1]
S30	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	logsig	Tansig	[0 ; 1]
S31	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	radbas	Logsig	[0 ; 1]
S32	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	radbas	Tansig	[0 ; 1]
S33	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	logsig	Radbas	[0 ; 1]
S34	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	purelin	Tansig	[0 ; 1]
S35	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	purelin	Logsig	[0 ; 1]
S36	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	T	purelin	Radbas	[0 ; 1]

A utilização de funções extremamente restritivas como *radbas* e *logsig* na camada de saída, cujas respostas são limitadas ao intervalo entre 0 e 1, levam a uma baixa correlação entre os valores preditos e experimentais, acarretando um incremento nos valores de RMSD. De forma similar, a utilização de estruturas com função linear (*purelin*) na camada intermediária limita a capacidade da RNA em virtude da não linearidade do problema proposto, bem como pela ausência do gradiente necessário ao algoritmo *feedforward*. Por outro lado, sua utilização na camada de saída em conjunto com funções de transferência *logsig* e *tansig* na camada intermediária mostra-se uma opção bastante interessante, uma vez que a função linear não impõe limite à resposta da RNA, proporcionando a minimização dos resíduos. A análise dos valores individuais de RMSD para os sistemas S1, S2 e S3 mostra que a utilização da função *radbas* gera desvios consideravelmente superiores às demais funções de transferência, conforme pode ser observado através da Figura 4.6.

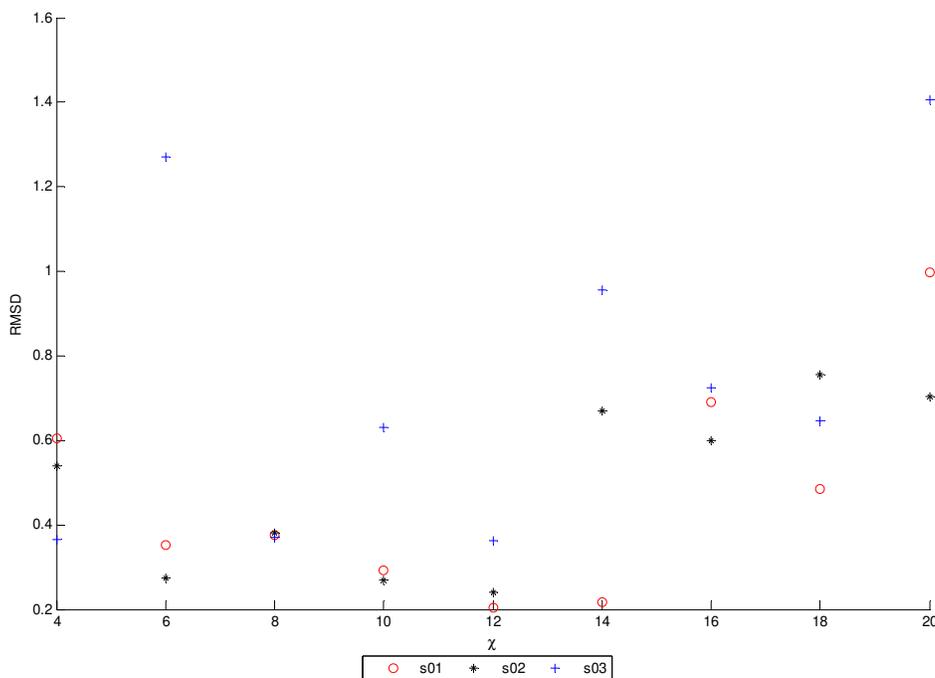


Fig. 4.6: RMSD relativo à variação da estrutura de rede S1, S2 e S3 em função do número de neurônios na camada intermediária.

A utilização das funções de ativação *logsig* e *tansig* na camada intermediária, seguida da utilização da função linear, representa a melhor condição à modelagem do sistema proposto, havendo uma leve vantagem na utilização da função sigmoideal (*logsig*).

4.3 Influências da normalização

Uma das questões envolvidas no processo de treinamento da RNA é a definição da melhor faixa de normalização dos dados apresentados à rede. Tal procedimento é necessário para se evitar que valores de maior amplitude exerçam influência sobre o comportamento da rede, privilegiando determinada variável em detrimento de variáveis com menor amplitude, mas não menos importantes. Um dos grandes problemas nesse procedimento é que durante a realização da normalização pode-se perder a interconexão e o relacionamento existente entre as variáveis, em virtude do descolamento artificial do intervalo existente entre cada dado. Considerando que, para o problema proposto, o intervalo existente dentro do conjunto de dados para a concentração molar está compreendido entre $[0 ; 1]$, o primeiro processo de normalização estudado buscou não alterar a relação existente entre as variáveis. Sendo assim, somente a variável temperatura foi normalizada dentro da faixa em estudo.

Um possível problema do intervalo de normalização escolhido está na instabilidade da RNA em virtude da presença de grande quantidade de valores iguais a zero no vetor de treinamento. Este fato decorre da estrutura adotada para apresentação dos dados à RNA, quando dos três parâmetros de entrada, $x_1x_2x_3$, dois deles são relativos a um sistema binário enquanto o terceiro parâmetro é nulo, ao qual é atribuído o valor zero. Para avaliar a influência desta questão, foi proposto o escalonamento dos vetores de entrada e saída dentro do intervalo de $[0,1 ; 0,9]$. O terceiro intervalo de normalização estudado visa avaliar procedimento usuais de literatura, sendo o escalonamento feito frente ao intervalo $[-1 ; 1]$.

Para avaliação dos intervalos de normalização propostos, foi escolhida a estrutura cujos vetores de treinamento são apresentados no formato $x_1x_2x_3 y_1y_2y_3T$, com função de transferência *tansig* na camada intermediária e linear (*purelin*) na camada de saída. Os resultados obtidos são analisados através do RMSD para o conjunto das frações molares de saída (Fig. 4.7) em função do número de neurônios na camada intermediária. Para esta avaliação, a estrutura S01 foi escalonada no intervalo $[0 ; 1]$, enquanto as estruturas S04 e S07 foram escalonadas entre $[0,1 ; 0,9]$ e $[-1 ; 1]$, respectivamente.

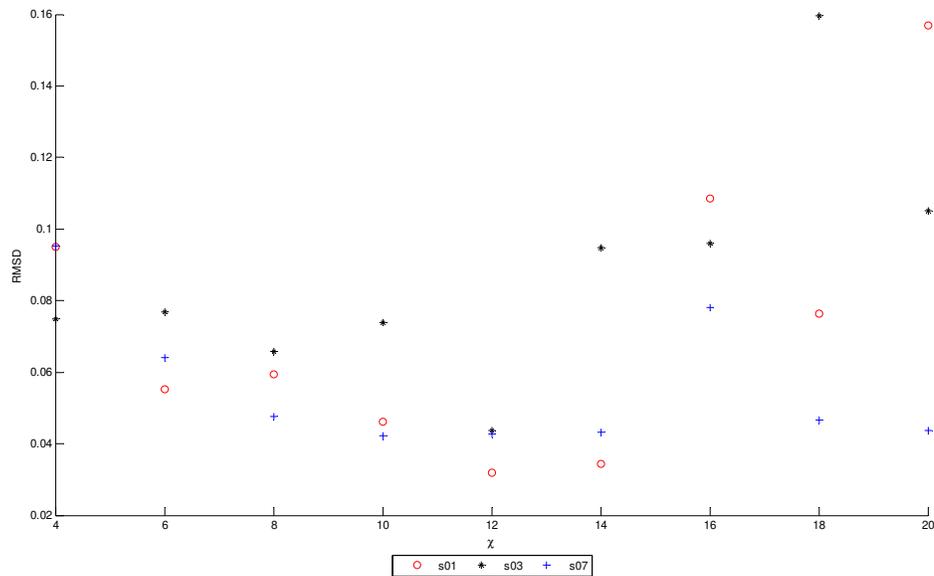


Fig. 4.7 RMSD em função do escalonamento utilizado e número de neurônios na camada intermediária.

Pelos resultados da Fig. 4.7, observa-se que a média do quadrado dos desvios reportados é minimizada para o intervalo de normalização entre $[0 ; 1]$ com 12 neurônios na camada intermediária. Quando se busca alterar a inter-relação existente entre as variáveis, seja através da normalização entre $[0,1 ; 0,9]$ ou $[-1 ; 1]$, verificam-se valores pontuais menores que os obtidos para o intervalo entre $[0 ; 1]$, porém não minimizados dentro do âmbito global dos dados. Estruturas com mais de 14 neurônios na camada intermediária apresentam um aumento brusco dos valores de RMSD para todos os intervalos avaliados, sendo esta rápida degradação dos desvios um indicativo de sobre-determinação da rede.

Para a temperatura, o valor mínimo de RMSD (0,78 K) é observado (Tabela 4.3) em todas as estruturas avaliadas. Este fato indica que o intervalo de normalização não é determinante na capacidade preditiva da RNA em relação à temperatura, podendo ser escolhido em função dos parâmetros que otimizem a predição da composição da fase vapor em equilíbrio. Essas observações reafirmam a possibilidade de otimização da temperatura e composição de fase em equilíbrio por diferentes estruturas de rede, fato a ser analisado em tópico específico.

Tabela 4.3: Valores de RMSD (K) para temperatura em função da normalização

χ	rede	S01	S04	S07
4	3,349	3,769	3,473	
6	0,782	0,846	1,215	
8	1,156	0,951	0,783	
10	1,024	0,780	1,114	
12	0,876	1,932	1,092	
14	0,840	1,043	1,043	
16	2,493	1,252	1,142	
18	1,429	1,285	1,077	
20	1,190	1,027	1,171	

Pelos dados apresentados, a manutenção da relação entre as frações molares e o escalonamento da temperatura dentro do intervalo [0 ; 1], demonstra ser o melhor parâmetro de normalização para a RNA proposta, devendo ser mantida para as demais análises deste sistema.

4.4 Restrições relativas ao balanço de massa

Uma característica importante a qualquer modelo de equilíbrio líquido-vapor é a capacidade de se manter consistente frente às imposições relativas ao somatório das frações molares, resumido pelas equações 3.7 e 3.8. Nesse sentido, avaliou-se a capacidade da RNA em atender a estas restrições através da determinação da variável dependente por dois procedimentos distintos. O primeiro procedimento consiste na determinação desta variável pela diferença entre as frações molares preditas e a composição total do sistema, conforme equação 4.1, sendo este o procedimento adotado para a determinação dos valores de y_3 nos tópicos anteriores. O segundo procedimento consiste na determinação do valor de y_3 diretamente pela RNA quando a estrutura avaliada assim o permitia.

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 \quad (4.1)$$

Em todos os sistemas testados, observou-se que os valores preditos através dos dois procedimentos apresentavam desvios não superiores a 0,001, sendo estes, a princípio, atribuídos a erros de arredondamento. No entanto, um fato importante a ser observado é que, apesar da RNA ser capaz de atender a restrição relativa ao somatório das frações

molares, o mesmo não pode ser dito quanto a capacidade da RNA impor restrições físicas à inexistência de frações molares negativas. Dessa forma, para compensar um grande distúrbio observado em uma das frações molares previstas, a RNA incorpora este distúrbio à outra variável, tornando a predição, em alguns casos, fisicamente impossível. Frente aos testes realizados, observa-se que este fenômeno não se limita a uma variável ou condição específica, porém torna-se tanto mais significativo quando existe uma possível sobre-determinação da rede, levando todas as frações previstas a apresentarem grandes desvios frente aos valores esperados. Esse fenômeno pode ser observado pela Fig. 4.8 que apresenta o gráfico ternário com o deslocamento da composição da fase vapor entre os valores experimentais e os previstos pelo sistema S10 com 18 neurônios na camada intermediária, verificando-se o deslocamento dos valores previstos para fora dos limites do diagrama ternário.

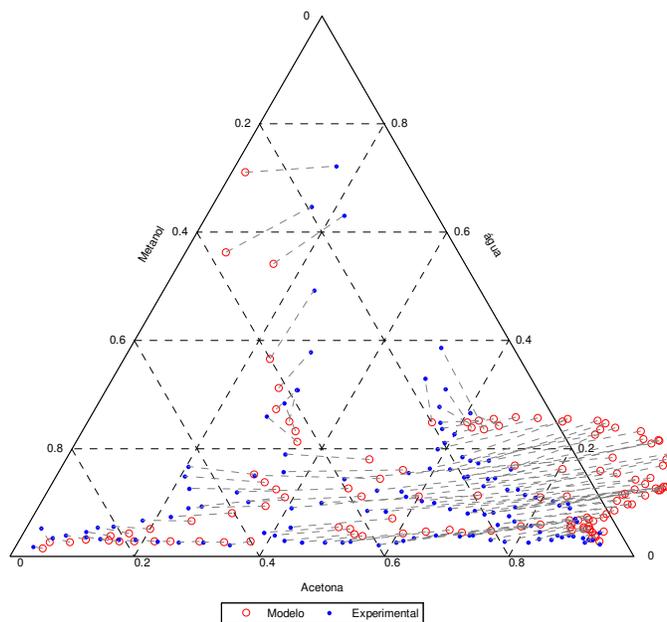


Fig. 4.8: Gráfico da composição da fase vapor com deslocamento entre os valores experimentais e previstos pela RNA S10 com 18 neurônios na camada intermediária

Apesar deste deslocamento ser observado para todas as estruturas de RNA estudadas, dependendo da quantidade de neurônios na camada intermediária este fenômeno se mostra menos intenso quando a escolha das variáveis de entrada e saída da RNA levam em consideração as variáveis dependentes, aumentando as restrições impostas à rede e

melhorando sensivelmente a acuracidade em suas predições. Dessa forma, apesar das restrições relativas ao balanço de massa se mostrarem válidas deve-se ter atenção à predição de pontos fisicamente impossíveis.

4.5 Efeitos do número de neurônios na camada intermediária

Partindo das premissas relativas às estruturas da RNA definidas anteriormente, um importante parâmetro a ser analisado diz respeito à quantidade de neurônios na camada intermediária. A definição deste parâmetro demonstra ser um dos pontos mais críticos na determinação da RNA a ser utilizada, visto que uma sobre-determinação da quantidade de neurônios proporciona estruturas muito rígidas, levando a rede a memorizar os dados de treinamento ao invés de extrair as características gerais necessárias à generalização do problema proposto. Por outro lado, um número reduzido de neurônios pode levar a não convergência da rede, refletido em um modelo não representativo dos dados disponíveis.

A construção de diagrama ternário com o deslocamento entre os valores experimentais e preditos pelas RNA em função da quantidade de neurônio na camada intermediária permite a análise visual da capacidade preditiva do modelo, constituindo-se em um importante parâmetro na seleção da melhor estrutura de rede. Os resultados obtidos para a predição da fase vapor pela estrutura S01 são reportados na Fig. 4.9, onde se observa que a baixa quantidade de número de neurônios na camada intermediária leva a não convergência da rede, impossibilitando o aprendizado das relações existentes entre os dados apresentados. A consequência prática dessa deficiência de aprendizagem pode ser visualizada através da resposta da RNA com 4 neurônios na camada intermediária, onde os valores preditos tendem a um ponto do sistema binário acetona-metanol. Conforme se aumenta a quantidade de neurônios na camada intermediária tem-se um aumento da capacidade preditiva da rede até uma estrutura ótima, caracterizado, para este sistema, por uma estrutura com 12 neurônios na camada intermediária. Um incremento adicional no número de neurônio na camada intermediária leva a formação de um ponto de convergência dos valores preditos, podendo este ponto migrar para regiões fora do diagrama ternário. Essa observação tende a refletir uma estrutura rígida que se mostra incapaz de modelar os dados para o sistema ternário fornecido.

A utilização de critérios subjetivos na determinação do número de neurônios na camada intermediária em detrimento de critérios tradicionais, a exemplo do critério proposto por HAGAN e FORESSE (1997), deve-se a estrutura não usual do problema em análise, sendo o conjunto de dados utilizado para o treinamento da RNA de natureza díspar do conjunto de validação empregado, existindo, assim, relações de interdependência distintas entre os dados utilizados em cada um destes vetores. Nesse caso, a RNA extrapola, em certo sentido, as inter-relações físicas existentes entre estas variáveis, contrapondo o tradicional processo de interpolação das relações existentes. Dessa forma, o aumento do número de neurônios na camada intermediária da RNA pode leva a distúrbios físicos nos dados preditos muito antes de ser verificada uma constância nos valores do número de parâmetros efetivos (γ), conforme critério usual para o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* com regularização *Bayesiana*. Os valores obtidos para γ podem ser observado na Tabela 4.4

Tabela 4.4: Número de parâmetros efetivos

γ / χ	s01	s10	s16	s22
4	29	26	26	29
6	41	36	35	41
8	56	44	45	55
10	68	56	55	67
12	80	66	66	77
14	89	77	74	91
16	99	80	80	96
18	101	84	85	108
20	106	85	92	110

Assim, devido a estruturação do problema proposto, a definição do número de neurônios na camada intermediária e inferências sobre a rigidez da estrutura da RNA estudada devem ser feitas diretamente a partir dos dados de validação, sendo fundamental a análise gráfica dos dados preditos.

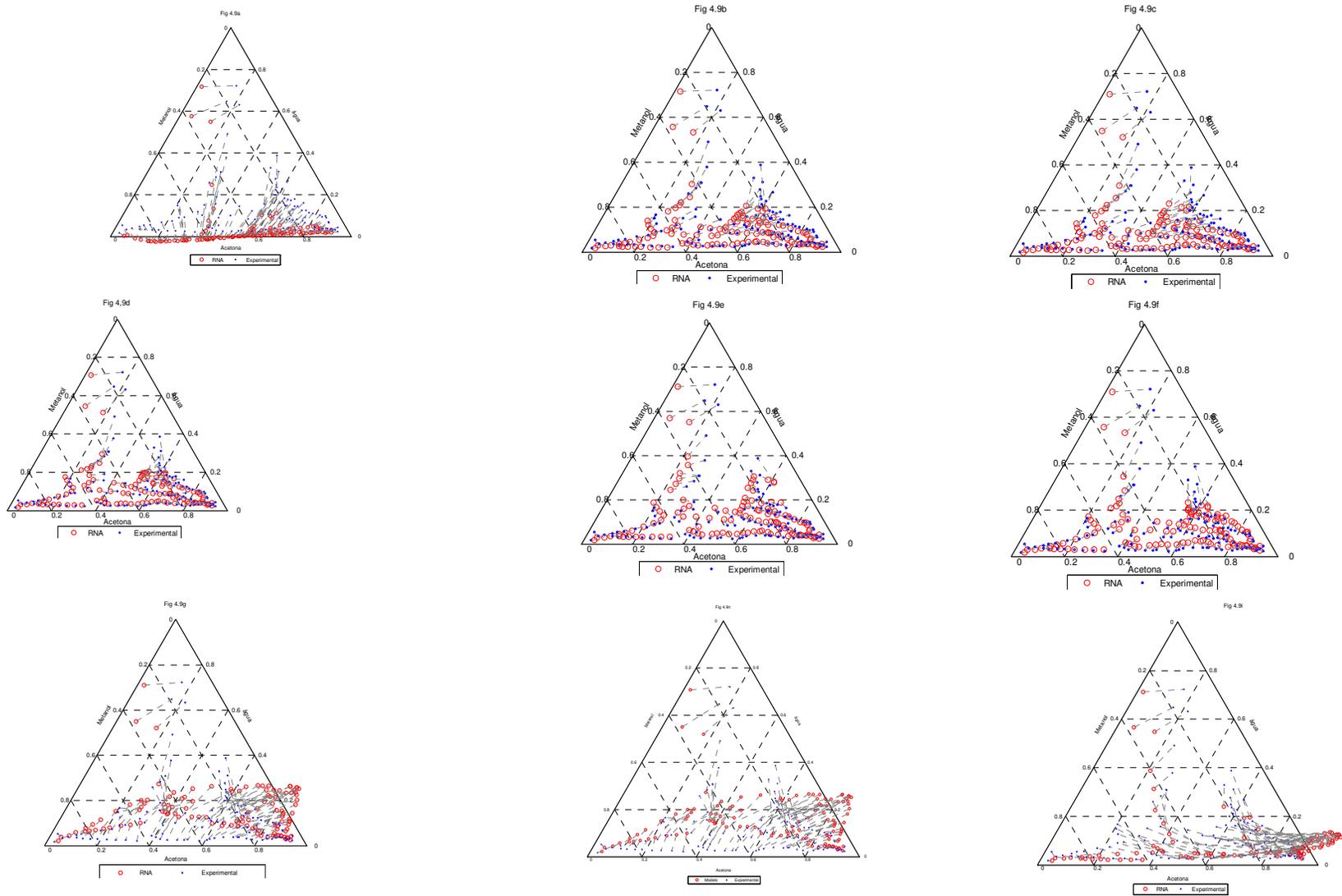


Fig4.9: Evolução do comportamento da rede frente ao número de neurônios na camada intermediária

4.6 Separações de rede

Objetivando avaliar possíveis interferências dos valores da temperatura e composição de equilíbrio na otimização da capacidade preditiva das RNA, conforme comentários anteriores, duas estruturas foram construídas para a predição independente destas variáveis. Nos dois casos o vetor de entrada é composto pelas frações molares da fase líquida, no formato $x_1x_2x_3$, enquanto o vetor de saída contém somente a composição da fase vapor, no formato $y_1y_2y_3$, ou somente a temperatura de equilíbrio (T). Para a primeira estrutura não houve normalização dos dados, enquanto que para o segundo caso a normalização foi feita para o intervalo [0 ; 1], [0.1 ; 0.9] ou [-1 ; 1], conforme estruturas apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Estruturas para avaliação separada da temperatura e composição de equilíbrio

Estrutura	Formato vetor treinamento				Funções de ativação		Normalização
	Entrada	Saída			Intermediária	Saída	
S100	x1 x2 x3	T		tansig	purelin	[0 ; 1]	
S101	x1 x2 x3	T		tansig	purelin	[0.1 ; 0.9]	
S102	x1 x2 x3	T		tansig	purelin	[-1 ; 1]	
S103	x1 x2 x3	y1 y2 y3		tansig	purelin	[0 ; 1]	

Avaliação da temperatura

A avaliação do desempenho das RNA propostas para a predição independente da temperatura segue os mesmos conceitos empregados nas análises anteriores. Sendo assim, o valor de RMSD pode ser visualizado na Fig. 4.10 enquanto os parâmetros de regressão entre os dados experimentais e preditos são apresentados na Fig. 4.11.

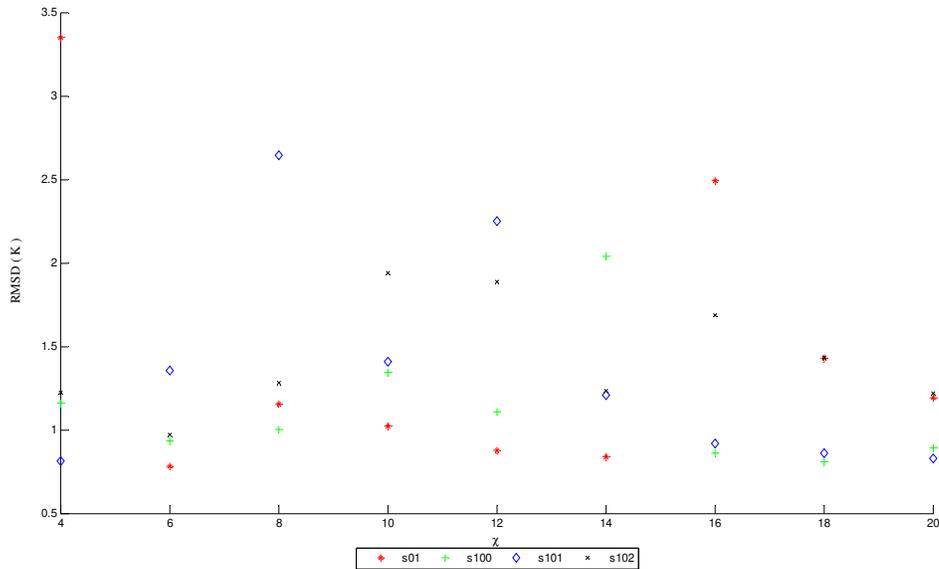


Fig. 4.10: Avaliação de RMSD (K) para predição de T por redes independentes em função do número de neurônios e estrutura de rede. □

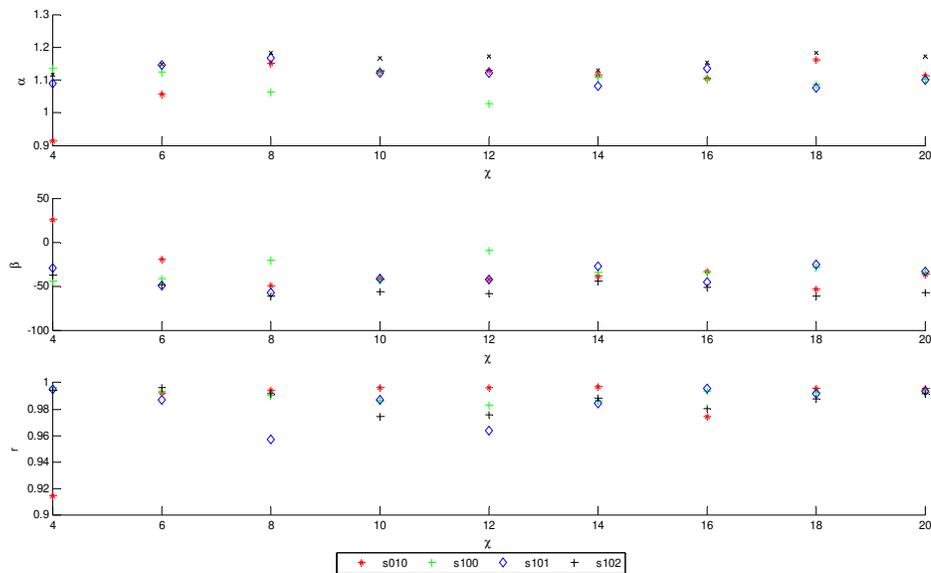


Fig. 4.11: parâmetros de regressão para predição de T por redes independentes em função do número de neurônios e estrutura de rede.

Pela análise dos resultados apresentados acima, observa-se que a minimização dos valores de RMSD e otimização dos parâmetros de correlação ocorrem para a predição conjunta da temperatura e composição de equilíbrio, representado pela rede S01 com 6 neurônios na camada intermediária. A rede independente S100 com 18 neurônios na camada intermediária apresenta valores próximos aos valores mínimos de RMSD observados. Apesar dos valores obtidos serem compatíveis entre essas duas estruturas de

rede, os desvios observados apresentam características distintas para os dois sistemas. A predição da temperatura de forma independente apresenta desvios primordialmente positivos, enquanto a predição da temperatura de forma combinada (sistema S01) apresenta desvios fundamentalmente negativo, principalmente dentro da faixa de temperatura entre 332 à 328 K. No tocante aos valores médios observados, verifica-se um desvio médio de 0,34 K para a estrutura S100 e -0,22 K para a estrutura S01, sendo os desvio padrão desta medida de 0,38 K e 0,75 K. A comparação entre os valores preditos e experimentais para os dois modelos propostos pode ser observada através da Fig.4.12.

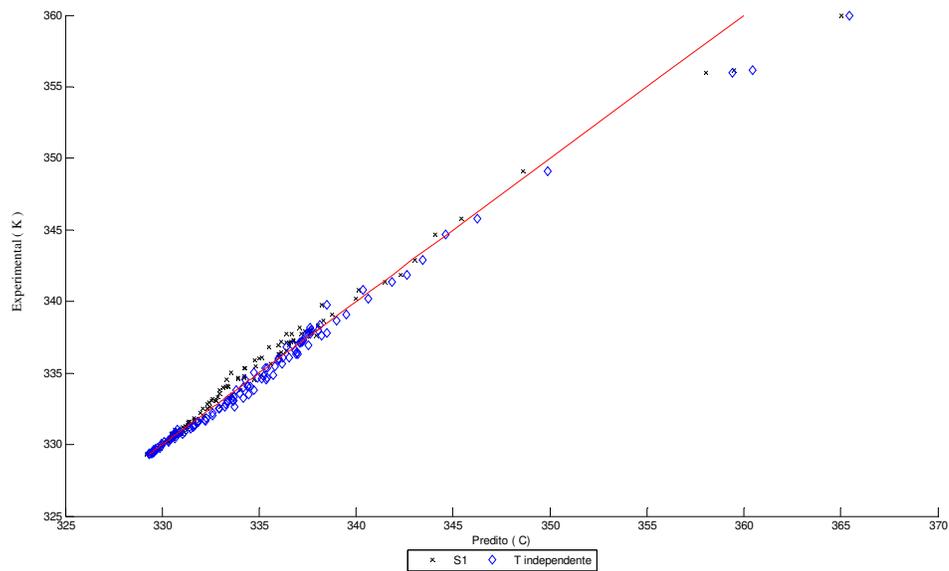


Fig. 4.12: Valores comparativos para predição de T (K) por sistema S01 e S100

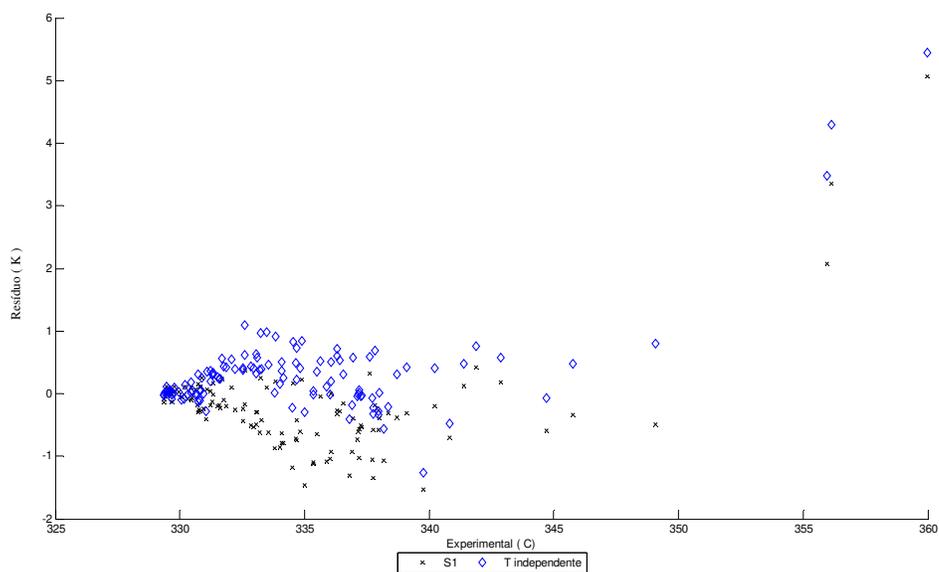


Fig. 4.13: Resíduo: valores comparativos para predição de T pelos sistemas S01 e S100 em função dos valores experimentais

Como observado através da Fig. 4.13, a temperatura de equilíbrio preditas de forma independente apresentam resíduos médios ligeiramente superiores aos resíduos reportados quando T é predito concomitantemente com os valores da composição da fase vapor em equilíbrio. Dessa forma, tendo em vista os resultados apresentados e a necessidade de separação e treinamento de uma nova estrutura da RNA, a predição independente da temperatura não apresenta ganho substancial.

Avaliação da composição

No tocante à predição independente da composição em equilíbrio da fase vapor, os valores de RMSD para os sistemas S01 e S103 são apresentados na Tabela 4.6

Tabela 4.6: RMSD para composição da fase vapor predita junto com T e de forma independente

χ	S01	S103
4	0,095	0,101
6	0,055	0,045
8	0,059	0,045
10	0,046	0,045
12	0,032	0,068
14	0,034	0,132
16	0,109	0,133
18	0,076	0,126
20	0,157	0,169

Avaliando apenas os valores de RMSD observa-se que a minimização deste parâmetro ocorre quando as frações molares são preditas conjuntamente com a temperatura de equilíbrio, não sendo evidenciado ganhos na predição independente da composição da fase vapor. Uma comparação entre os valores experimentais e os obtidos para a estrutura S01 com 12 neurônios na camada intermediária e a estrutura independente que minimiza o valor de RMSD (estrutura S103 com 8 neurônios) é apresentada na Fig. 4.14

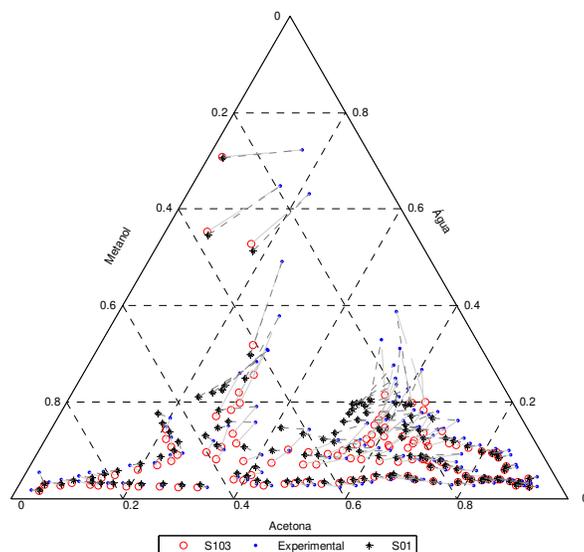


Fig. 4.14 : Composição da fase vapor experimental e predita pela RNA S103 e S01

Pelo gráfico comparativo entre a estrutura S01 e S103 não se observa ganho expressivo na construção da nova RNA para predição independente da composição de equilíbrio. No entanto, embora as condições de equilíbrio (temperatura e composição) possam ser preditas concomitantes sem prejuízo de acuracidade, recomenda-se a análise separada destas variáveis. Sua otimização não necessariamente ocorre para as mesmas características da rede, *i.e.*, número de neurônios na camada intermediária.

4.7 Definição da estrutura de Rede

A partir dos comentários tecidos sobre a influência dos parâmetros na capacidade da RNA em modelar o equilíbrio líquido-vapor do sistema acetona-metanol-água, a definição da estrutura de rede a ser utilizada passa pela análise dos resíduos das variáveis envolvidas. Para tanto, a estrutura S01 com 12 neurônios na camada intermediária foi selecionada para análise mais detalhada e comparação com o modelo UNIQUAC no tocante à composição e a rede S01 com 6 neurônios foi selecionada para análise no tocante à temperatura. Um resumo com dados comparativos entre o modelo neural e termodinâmico é apresentado na Tabela 4.7, sendo os pesos sinápticos e bias do modelo proposto apresentados no apêndice C.

Tabela 4.7: Parâmetros para definição de redes.

Metanol				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede	0,993	0,140	-0,016	0,034
UNIQUAC	0,922	0,162	-0,007	0,034
Acetona				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede	0,991	0,178	0,012	0,0377
UNIQUAC	0,990	0,230	0,012	0,0386
Água				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede	0,989	0,106	0,005	0,0217
UNIQUAC	0,983	0,152	-0,005	0,0316
Temperatura				
Função	r	d _{Max} (K)	d _{med} (K)	RMSD (K)
Rede	0,997	5,06	0,220	0,782
UNIQUAC	0,993	3,23	1,069	1,245

Os valores reportados na Tabela 4.7 indicam que a RNA escolhida para análise dos resíduos apresenta desvios de mesma magnitude que os reportados pelo modelo clássico, sendo, por este critério, constatada vantagem na utilização do modelo neural.

A análise dos resíduos para a acetona (Fig. 4.15) demonstra que os desvios reportados para o modelo neural são de mesma magnitude e tendência que os valores apresentados pela modelagem UNIQUAC. Os desvios observados se concentram (95% dos desvios) dentro do intervalo $[-0,05 ; 0,05]$, sendo extrapolados em alguns pontos específicos e atingindo valores máximos de 0,230 e 0,178, em termos das frações molares, para o modelo UNIQUAC e neural respectivamente. Em ambos os modelos, a distribuição dos desvios se mostra normal, sendo que os valores médios observados diferem na terceira casa decimal.

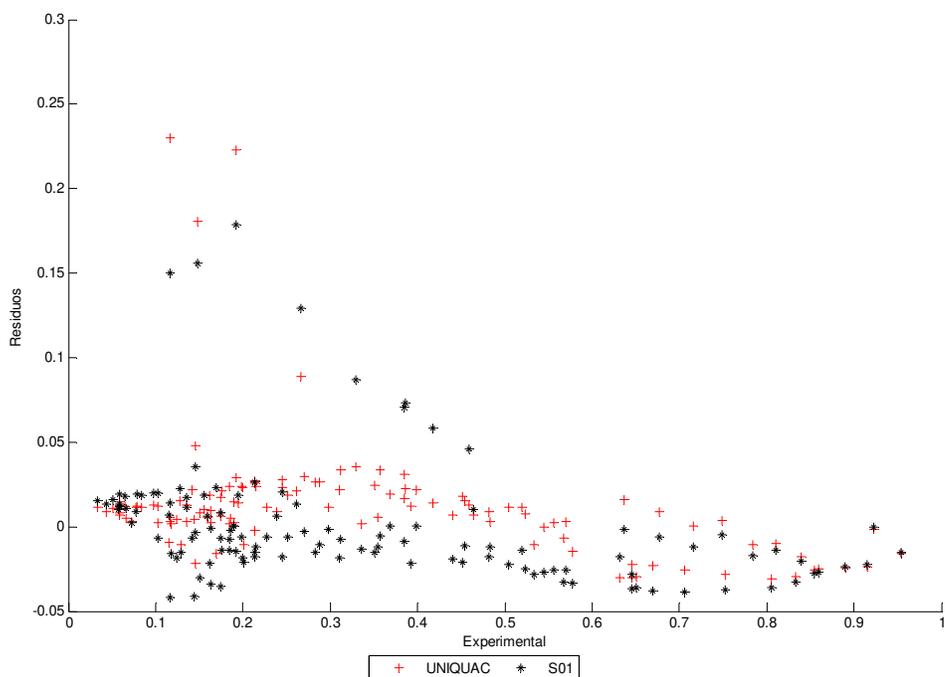


Fig. 4.15: Comparação dos resíduos para a fração molar de acetona obtidos pela estrutura S01 e modelo UNIQUAC em função dos valores experimentais.

Avaliando os dados disponíveis para a fração molar do metanol verifica-se, através da Fig. 4.16, que os principais desvios frente aos valores experimentais são obtidos para a faixa de concentração entre [0,15 ; 0,3], sendo o desvio máximo obtido pelo modelo neural inferior ao valor reportado pelo modelo UNIQUAC, atingindo valores de fração molar de 0,140 e 0,162 respectivamente. Observa-se, ainda, que o desvio médio do modelo clássico se mostra mais centrado em zero, enquanto os resíduos para o modelo neural se mostram ligeiramente deslocados no sentido de prever valores menores que aqueles determinados experimentalmente.

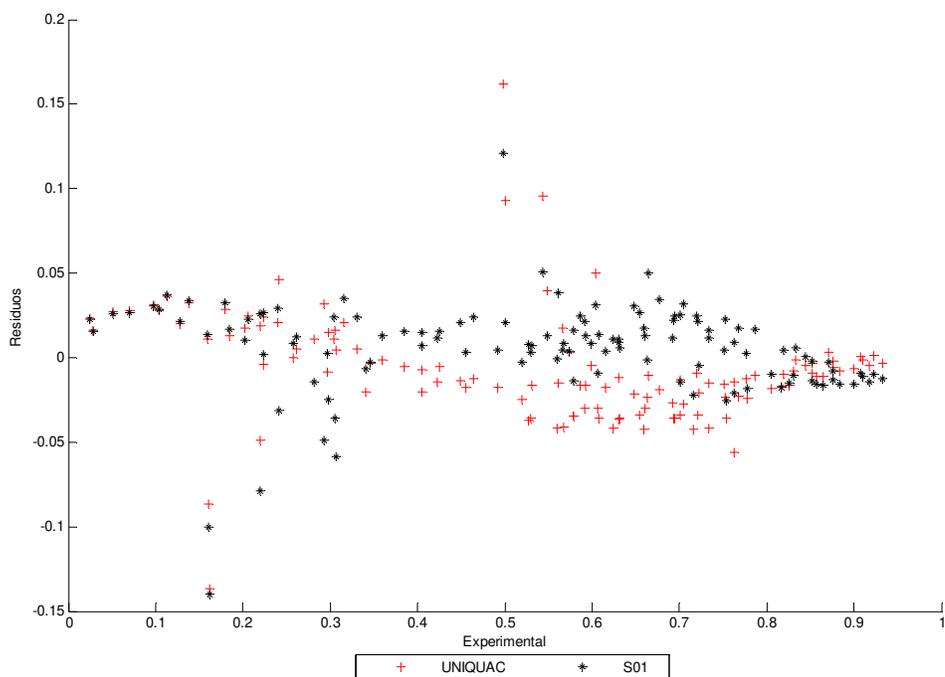


Fig. 4.16: Comparação dos resíduos da fração molar de metanol obtidos pela estrutura S01 e modelo UNIQUAC em função dos dados experimentais.

Os resíduos observados para a fração molar de água (Fig. 4.17) demonstram ser significativos para os dois modelos quando a concentração molar de solvente passa a ser superior a 20% da mistura, atingindo valores próximos de 50% do valor da composição determinada experimentalmente. Ainda assim, a predição realizada pelas RNA apresenta menores desvios que os verificados pelo modelo termodinâmico, sendo, repetitivamente, 0,106 e 0,152 em termo da fração molar. Por outro lado, para frações molares de água inferiores a 0,2, os resíduos se concentram dentro do intervalo $[-0,02 ; 0,02]$, variando em uma faixa mais estreita que os demais componentes. Os grandes desvios observados para este componente sofrem impacto direto dos desvios extremos verificados para as frações molares de metanol e de acetona, influenciados, provavelmente, pela pequena quantidade de dados disponíveis para a região.

Essas observações nos levam a inferir, a partir dos dados analisados, que o limite de aplicabilidade do modelo neural e/ou do modelo clássico é determinado pelo teor de solvente presente na mistura Acetona-Metanol-Água, sendo este igual a 20% em relação à composição molar da mistura. Alternativamente, uma hipótese a ser considerada diz

respeito à necessidade de reavaliação dos dados existentes para esta faixa de concentração de solvente, de forma a permitir uma melhor compreensão dos desvios observados.

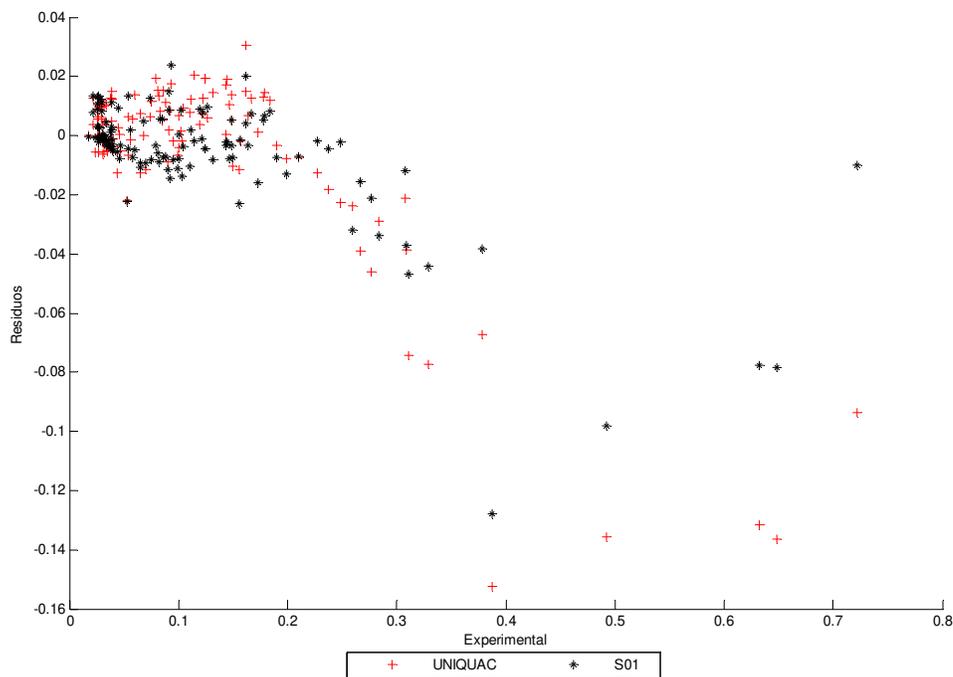


Fig. 4.17: Comparação dos resíduos da fração molar de água obtidos pela estrutura S01 e modelo UNIQUAC em função dos dados experimentais.

Dada a análise individual dos resíduos de cada um dos componentes presentes na mistura em estudo, os valores preditos para a fase vapor em equilíbrio podem ser observados através da Fig. 4.18. O diagrama ternário apresentado permite verificar a consistência entre os valores preditos pelos modelos neural e UNIQUAC e os dados experimentais, validando, ainda, as observações relativas à limitação dos modelos feita anteriormente.

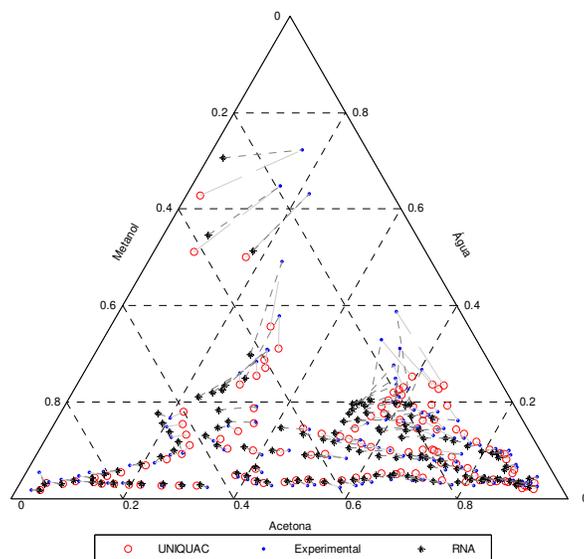


Fig. 4.18: Comparativo da predição da fase vapor em equilíbrio pelo modelo neural, UNIQUAC e experimental

Ainda que os resultados relativos à modelagem da composição de equilíbrio sejam consistentes o suficiente para validar o modelo proposto, os melhores resultados obtidos pelo modelo neural são verificados na predição da temperatura de equilíbrio. Pelos resultados apresentados para a rede S01 com 6 neurônios na camada intermediária (Fig. 4.19), escolhida em virtude da minimização dos valores de RMSD, conforme Tabela 4.3, observa-se que os valores preditos pela RNA são mais consistentes com os dados experimentais que os valores obtidos pelo modelo UNIQUAC, sendo os desvios médios apresentados pelo modelo neural bastante inferiores ao modelo clássico. Uma questão interessante a ser observada é que o desvio máximo do modelo UNIQUAC ocorre para a faixa de temperatura próxima a 335 K sendo igual a 3,23 K, enquanto os maiores desvios para o modelo de RNA são observados para temperaturas superiores a 355 K, quando a concentração de solvente presente no sistema nos leva a um possível limite de validade do modelo proposto por RNA, bem como para o modelo por UNIQUAC. Fora desta faixa, os desvios para o modelo neural tendem a variar frente a uma faixa mais estreita que o modelo termodinâmico, sendo este comportamento refletido nos valores de desvio médios verificados, respectivamente, 0,220 K e 1,069 K

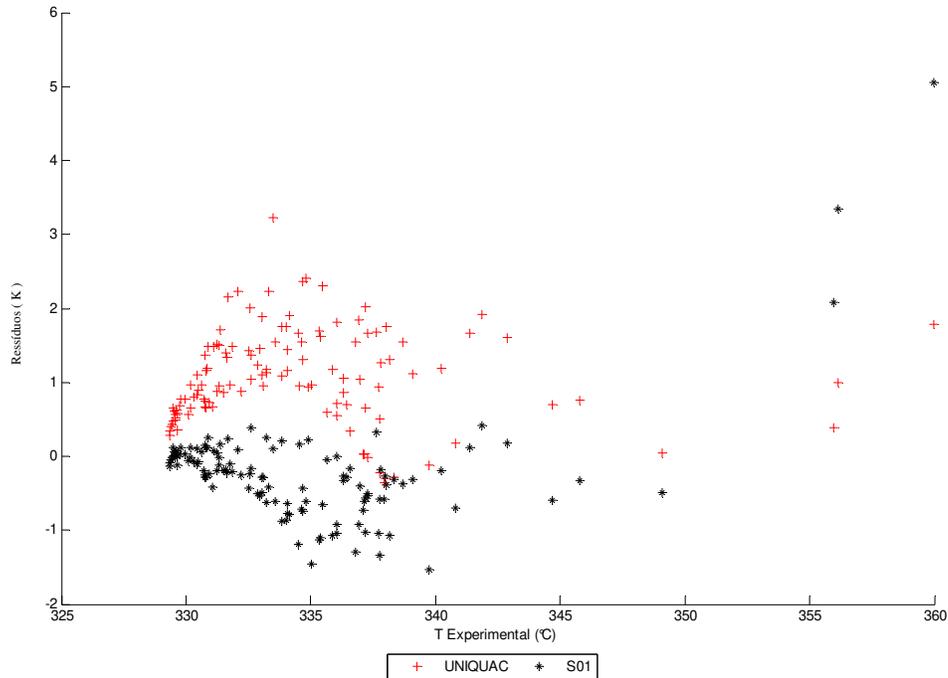


Fig4.19: Comparação dos resíduos da temperatura de equilíbrio obtidos pela estrutura S01 e modelo UNIQUAC

Os dados obtidos para a predição do equilíbrio de fases do sistema Metanol-Acetona-Água via RNA demonstra ser consistente com os valores experimentais observados, bem como com valores preditos por modelos termodinâmicos clássicos. Uma importante observação a ser feita ao se comparar estes dois modelos diz respeito ao fato do modelo termodinâmico utilizar parâmetros obtidos a partir da regressões de dados do sistema ternário, enquanto o modelo neural utiliza dados de sistemas binários para a predição do sistemas ternário. Dessa forma, os conceitos utilizados nas duas modelagens são bastante distintos sendo, a priori, favoráveis ao modelo termodinâmico, fato não comprovado no presente estudo.

4.8 Aplicação a outro sistema

Metanol-Etanol-água

Buscando validar as observações realizadas até o presente momento, as considerações feitas para o sistema Acetona-Metanol-Água foram replicadas para o sistema polar Metanol-Etanol-Água. Um resumo dos dados utilizados na composição dos vetores de treinamento e validação é apresentado no Apêndice D, enquanto os pesos sinápticos e bias do modelo neural proposto são reportados no Apêndice C.

Para efeito de comparação foram avaliados os sistemas S1, S10, S16 e S22, conforme estrutura apresentada no anexo B, sendo os respectivos valores de RMSD reportados em função do número de neurônios na camada intermediária (Fig. 4.20). Pelos resultados apresentados verifica-se um comportamento similar ao sistema anteriormente avaliado, sendo os desvios para a estruturada com formato $x_1x_2x_3 y_1y_2y_3T$ – sistema S01- inferior os desvios apresentados pelas demais estruturas. Observa-se ainda que os maiores desvios ocorrem quando os dados são apresentados com grau de liberdade na fase líquida e na fase vapor, ou seja, segundo o formato $x_1x_2 y_1y_2T$ – sistema S16. Ainda por esse gráfico verifica-se que os melhores resultados ocorrem quando a rede apresenta 6 ou 10 neurônios na camada intermediária, existindo uma pequena vantagem para o sistema com 6 neurônios quando considerado apenas o critério de RMSD.

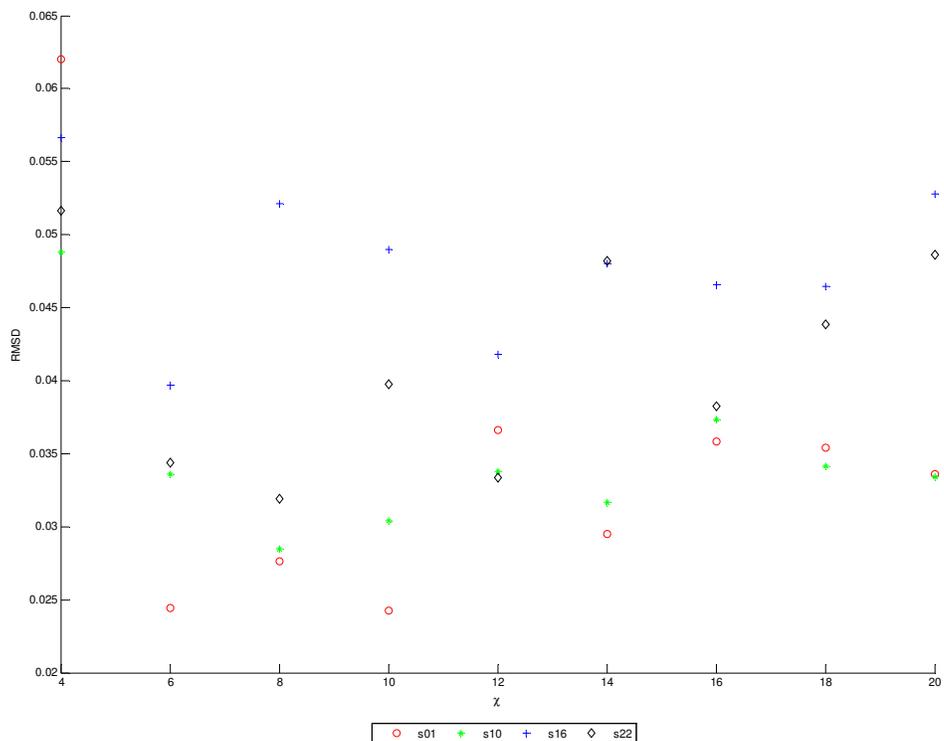


Fig4.20: Valores de RMSD para a fração molar do sistema metanol-etanol-água

Em complemento as observações anteriores, são apresentados os resíduos relativos à composição molar e temperatura de equilíbrio (Fig. 4.21) e o gráfico ternário para composição experimental da fase vapor em equilíbrio, juntamente com os valores preditos pelo modelo neural e UNIQUAC (Fig. 4.22). Os parâmetros necessários ao modelo termodinâmicos são apresentados no Apêndice D enquanto o desvio médio, desvio máximo, coeficiente de correlação e RMSD para o modelo termodinâmico e neural são apresentados na Tabela 4.8. Ressalta-se que os parâmetros do modelo UNIQUAC foram determinados a partir da regressão de dados experimentais ternários.

As análises conjuntas entre os valores reportados na Tabela 4.8 e apresentados na Fig. 4.21 mostram que as predições da composição da fase vapor obtidas pelo modelo neural e pelo modelo termodinâmico são bastante parelhas, divergindo quanto à região de maior desvio. O modelo termodinâmico apresenta os maiores desvios na predição da fração molar de água para a faixa de concentração entre 0,35 a 0,55, enquanto o modelo baseado nas RNA apresenta desvios mais pronunciados na predição da fração molar de metanol inferiores a 0,4. A análise do diagrama ternário da fase vapor (Fig. 4.22) ratifica estas observações, sendo os maiores desvios observados na região central do diagrama.

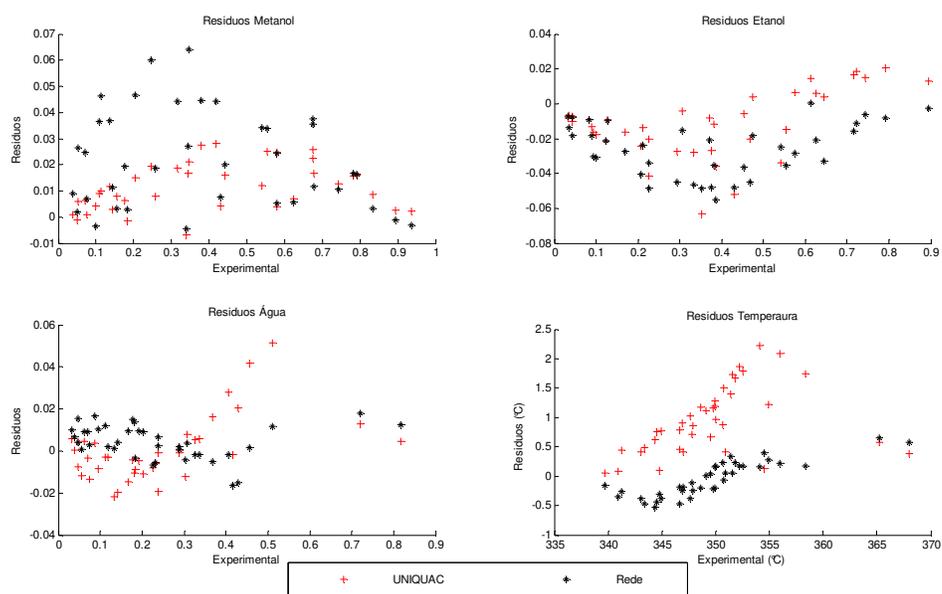


Fig. 4.21 Comparação dos resíduos do modelo neural com estrutura S01 e modelo UNIQUAC para a fase vapor.

Tabela 4.8: Parâmetros comparativos entre o modelo clássico e neural

Metanol				
Função	r	$d_{\text{máx}}$	$d_{\text{méd}}$	RMSD
Rede	0,9977	0,0640	0,0218	0,0284
UNIQUAC	0,9995	0,0283	0,0113	0,0143
Etanol				
Função	r	$d_{\text{máx}}$	$d_{\text{méd}}$	RMSD
Rede	0,9981	0,0552	-0,0260	0,0301
UNIQUAC	0,9978	0,0631	-0,0118	0,0222
Água				
Função	r	$d_{\text{máx}}$	$d_{\text{méd}}$	RMSD
Rede	0,9990	0,0180	0,0042	0,0091
UNIQUAC	0,9977	0,0516	0,0005	0,0152
Temperatura				
Função	r	d_{Max} (K)	d_{med} (K)	RMSD (K)
Rede	0,9997	0,6529	-0,0445	0,3008
UNIQUAC	0,9961	2,2299	0,9503	1,1096

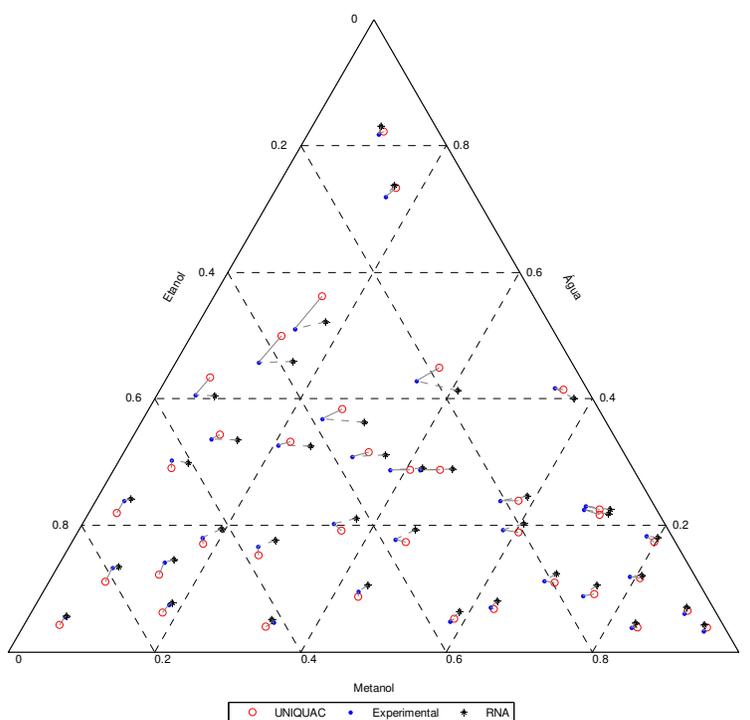


Fig4.22: Comparativo entre valores experimentais e preditos para a composição da fase vapor do sistema metanol-etanol-água

No tocante a temperatura, nota-se que a predição feita pelo modelo neural se mostra mais robusta que as predições realizadas pelo modelo UNIQUAC, sendo observado, através do Fig. 4.21, um descolamento bastante nítido entre os valores experimentais e preditos pelo método termodinâmico. Os erros médios e máximos associados ao modelo neural demonstram-se ainda inferiores os reportados pelo modelo clássico, reafirmando a capacidade preditiva do modelo alternativo proposto.

Os dados obtidos para a predição do equilíbrio de fases do sistema Metanol-Etanol-Água via RNA demonstra ser aderente aos dados experimentais disponíveis e parelhos com os valores preditos através do uso do modelo UNIQUAC, apresentando vantagens contundentes na predição da temperatura de equilíbrio.

Metanol-2-Propanol-Água

As aplicações dos conceitos apresentados ao longo deste trabalho também foram replicadas ao sistema polar Metanol-2-Propanol-Água. Um resumo dos dados utilizados na composição do vetor de treinamento e validação são apresentados no Apendice D, enquanto os pesos sinápticos e bias do modelo proposto são reportados no Apendice C.

A comparação entre aos valores de RMSD das diversas estruturas avaliadas (Fig4.23) indica que a otimização deste parâmetro ocorre para o sistema S01 com 10 neurônios na camada intermediária.

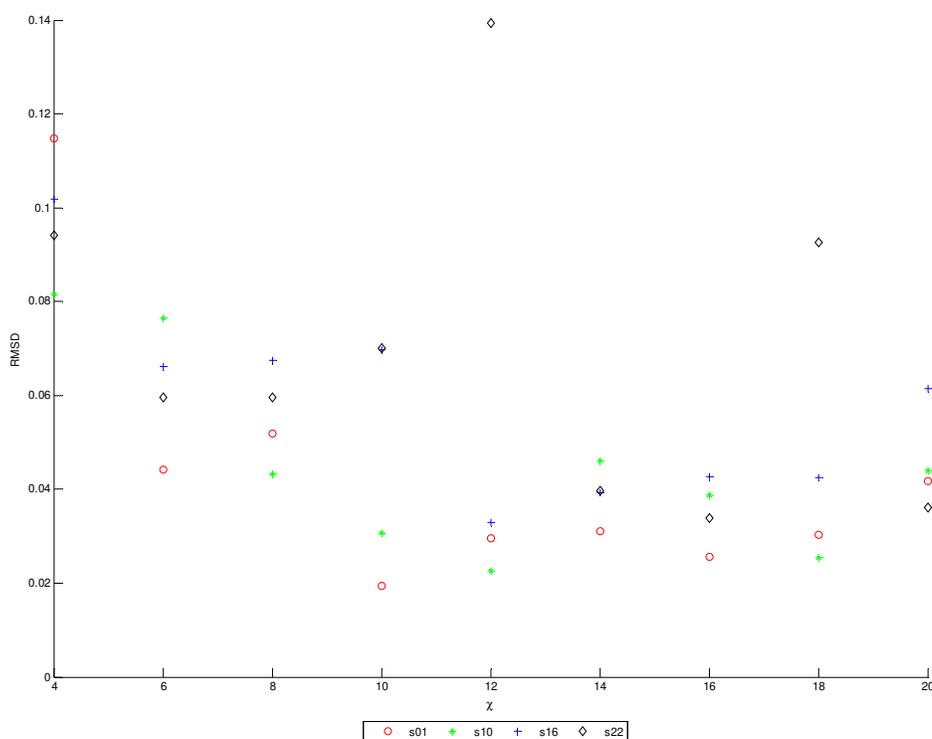


Fig4.23: RMSD da composição em função do numero de neurônios na camada intermediária

Em complemento às observações anteriores, são apresentados os resíduos relativos às composições molares e temperatura de equilíbrio (Fig. 4.24), além do gráfico ternário da composição experimental da fase vapor em equilíbrio juntamente com os valores preditos pelo modelo neural e UNIQUAC (Fig. 4.25). Os parâmetros necessários ao modelo termodinâmico são apresentados no Apêndice D enquanto o desvio médio, desvio máximo, coeficiente de correlação e RMSD para o modelo termodinâmico e neural são apresentados na Tabela 4.9. Ressalta-se que, assim como nos demais sistemas analisados, os parâmetros

do modelo UNIQUAC foram obtidos da literatura tendo sido regredidos a partir de dados experimentais ternários.

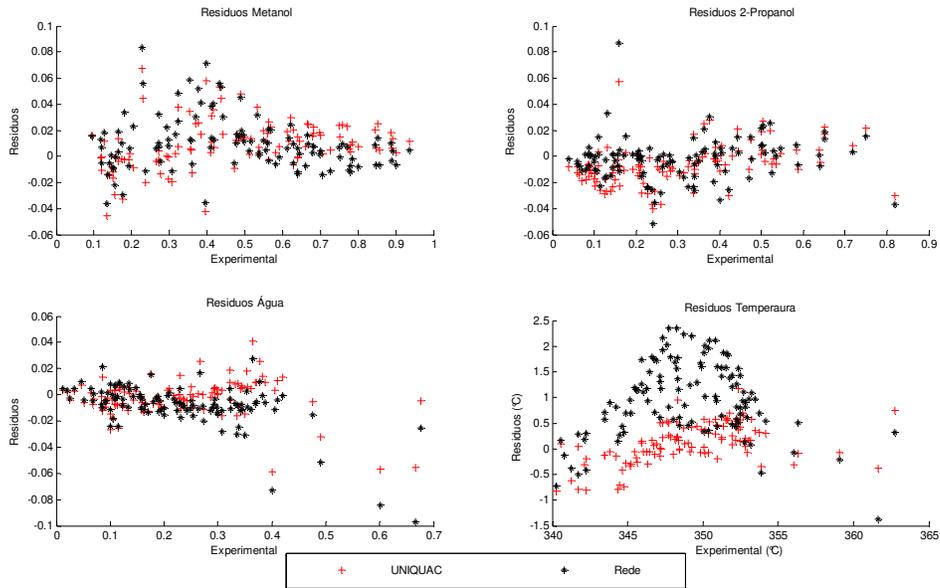


Fig4.24: Resíduos para o modelo UNIQUAC e RNA s01 com 10 neurônios na camada intermediária

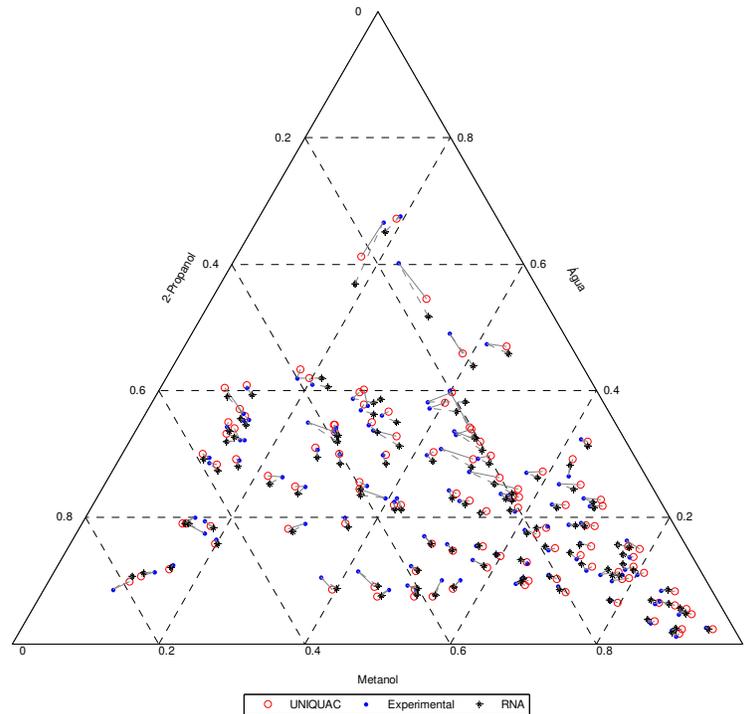


Fig4.25: Diagrama ternário da composição da fase vapor para o sistema Metanol -2-propanol-água

Tabela 4.9: Parâmetros comparativos entre o modelo clássico e neural para o sistema Metanol-2-propanol-água

Metanol				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede	0,9961	0,0836	0,0099	0,0226
UNIQUAC	0,9973	0,0672	0,0092	0,0206
2-Propanol				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede	0,9959	0,0871	- 0,0021	0,0165
UNIQUAC	0,9972	0,0573	- 0,0068	0,0166
Água				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede	0,9935	0,0972	- 0,0078	0,0186
UNIQUAC	0,9945	0,0585	- 0,0023	0,0140
Temperatura				
Função	r	d _{Max} (K)	d _{med} (K)	RMSD (K)
Rede	0,9851	2,3587	0,9777	1,2154
UNIQUAC	0,9970	1,1782	0,1263	0,4024

A análise conjunta dos valores reportados na Tabela 4.9 e apresentados na Fig. 4.25 reafirma a capacidade do modelo neural na predição referenciado equilíbrio líquido-vapor de sistemas ternários. No tocante a predição da temperatura, o modelo neural apresenta desvios mais acentuados que o modelo clássico, principalmente na faixa de temperatura entre 345 – 354 K conforme apresentado na Fig. 4.24. Ressalta-se, no entanto, a possibilidade de otimização da predição da temperatura pelo modelo neural através da reestruturação da RNA, conforme comentários anteriores, fato não considerado nesta avaliação.

A análise global dos dados apresentados para o sistema Metanol-2-Propanol-Água demonstra a capacidade das RNA em modelar o sistema em estudo com desvios consistentes com os desvios obtidos pelo modelo clássico implementado a partir da regressão de dados ternários.

Benzeno – Ciclohexano – Hexano

A avaliação da aplicabilidade do modelo proposto a sistemas apolares foi realizada frente à predição do sistema Benzeno-Ciclohexano-Hexano, composto por moléculas aromáticas, naftênicas e parafínica, representativas de um sistema hidrocarbônico simples. Um resumo dos dados utilizados para a composição do vetor de treinamento e validação são apresentados no Apêndice D, enquanto os pesos sinápticos e bias do modelo proposto apresentados são reportados no Apêndice C.

Para efeito de comparação são apresentados os valores de RMSD para os sistemas S1, S10, S16 e S22, na Fig. 4.26. Por este gráfico não se observa diferença expressiva entre os sistemas avaliados, sendo apontada pequena vantagem para o sistema S10 com 14 neurônios na camada intermediária. Essa observação, à priori contraditória aos comentários tecidos ao longo deste trabalho, deve levar em consideração a natureza dos da mistura, composta por moléculas apolares de maior dimensão molecular e pontos de ebulição próximos, com comportamento distinto dos sistemas anteriormente avaliados. Mesmo assim, as observações relativas à importância da redução do grau de liberdade no vetor de entrada mostram-se válidas.

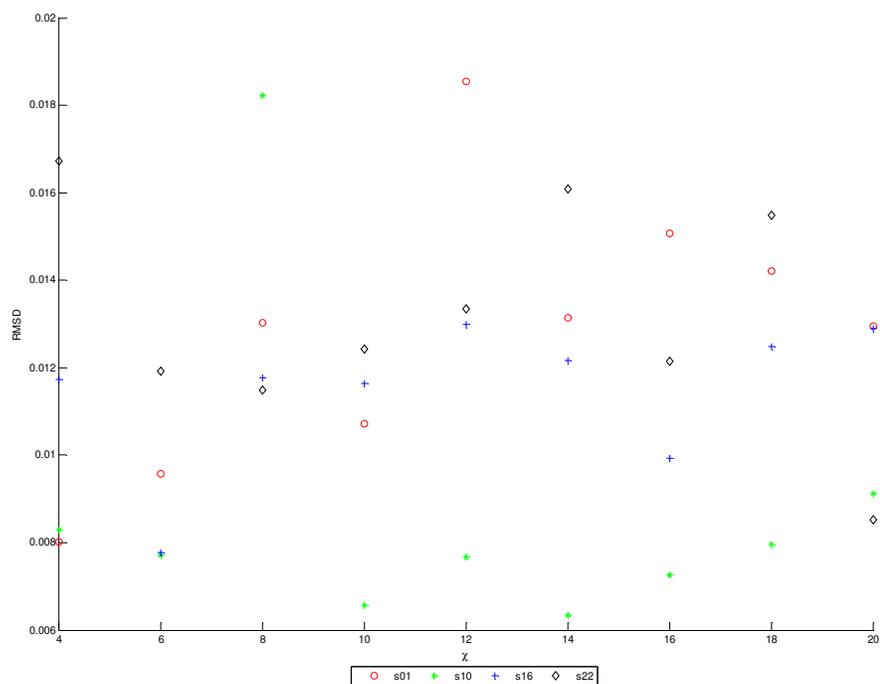


Fig4.26 RMSD da composição em função da RNA e número de neurônio na camada intermediária

A diferença existente entre o mínimo global de RMSD e o valor mínimo deste parâmetro para o sistema S01 - sendo os valores iguais a $6,34 \times 10^{-2}$ e $8,02 \times 10^{-2}$ respectivamente - são bastante tímidos, indicando que o uso da estrutura S01 para a predição da composição de equilíbrio não traria prejuízos apreciáveis ao modelo. Essa consideração é corroborada pelos dados de desvio médio, desvio máximo e coeficiente de regressão apresentados na Tabela 4.10, bem como pelo gráfico dos resíduos apresentados para as duas estruturas de rede (Fig. 4.27 e Fig. 4.28)

Tabela 4.10: Parâmetros comparativo entre o modelo clássico e neural

Benzeno				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede S10 x=14	0,9997	0,0160	-0,0025	0,0061
Rede S01 x=4	0,9997	0,0146	-0,0011	0,0048
UNIQUAC	0,9997	0,0181	-0,0040	0,0066
Ciclohexano				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede S10 x=14	0,9993	0,0228	0,0015	0,0073
Rede S01 x=4	0,9993	0,0333	0,0065	0,0100
UNIQUAC	0,9993	0,0267	0,001	0,0077
Hexano				
Função	r	d _{máx}	d _{méd}	RMSD
Rede S10 x=14	0,9998	0,0139	0,0009	0,0055
Rede S01 x=4	0,9997	0,0234	-0,0053	0,0083
UNIQUAC	0,9998	0,0159	0,0029	0,0064
Temperatura				
Função	r	d _{Max} (K)	d _{med} (K)	RMSD (K)
Rede S10 x=14	0,9987	0,5289	-0,1792	0,2349
Rede S01 x=4	0,9987	0,4176	-0,0580	0,1582
UNIQUAC	0,9987	0,6430	0,0461	0,1448

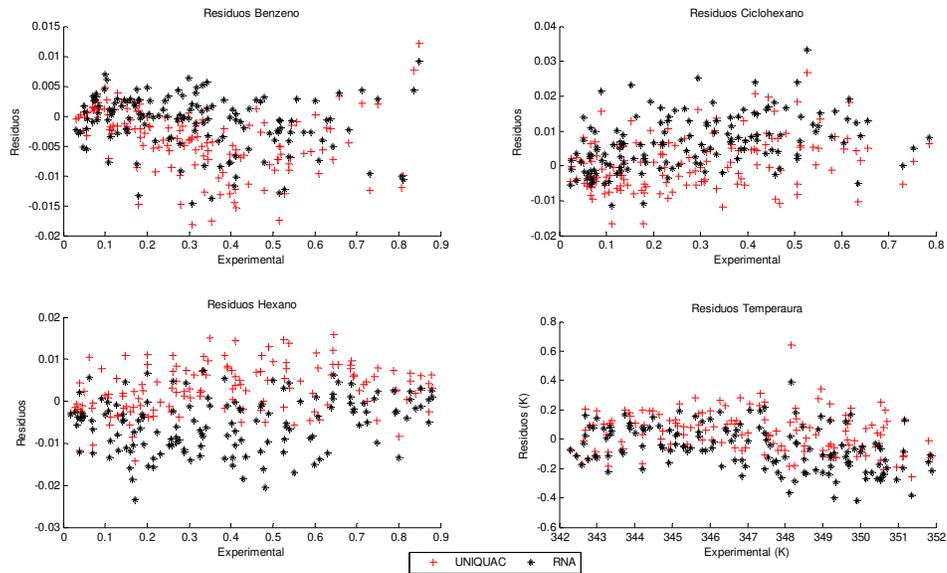


Fig. 4.27: Resíduos para a estrutura S01 com 4 neurônios na camada intermediária em função dos dados experimentais

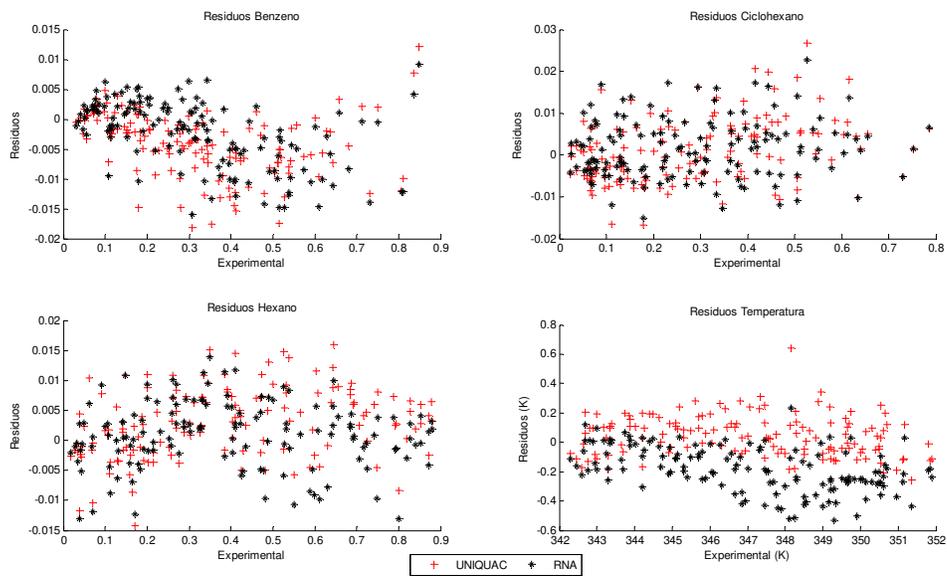


Fig. 4.28: Resíduos para o sistema S10 com 14 neurônios na camada intermediária em função dos dados experimentais.

As diferenças entre os valores reportados para as duas estruturas de rede avaliadas são tímidas, decorrentes de pequenas flutuações nos valores preditos para a composição do sistema, não sendo possível declinar o uso de nenhuma das estruturas de rede. Outro fato relevante a ser considerado diz respeito à composição do banco de dados utilizado na construção da RNA. Pelo exposto na Tabela D.7 verifica-se um desbalanceamento na quantidade de dados utilizados em cada um dos pares binários envolvidos, totalizando 162 dados para o sistema Benzeno-Ciclohexano, 132 para o sistema Hexano-Benzeno e somente 63 dados para o sistema Hexano-Ciclohexano. Apesar do desbalanceamento

existente entre esses dados, a RNA se mostra capaz de extrair a inter-relação existente entre os componentes da mistura com boa acuracidade, explicitada pelos baixos desvios observados nas Fig. 4.27 e Fig. 4.28, corroborada com o gráfico ternário da composição em equilíbrio na fase vapor (Fig. 4.29). Este fato, no entanto, se mostra como um contra-senso a algumas observações esparsas realizada para os demais sistemas avaliados, visto que o desequilíbrio entre os vetores de entrada levava a distorções na capacidade preditiva do modelo neural.

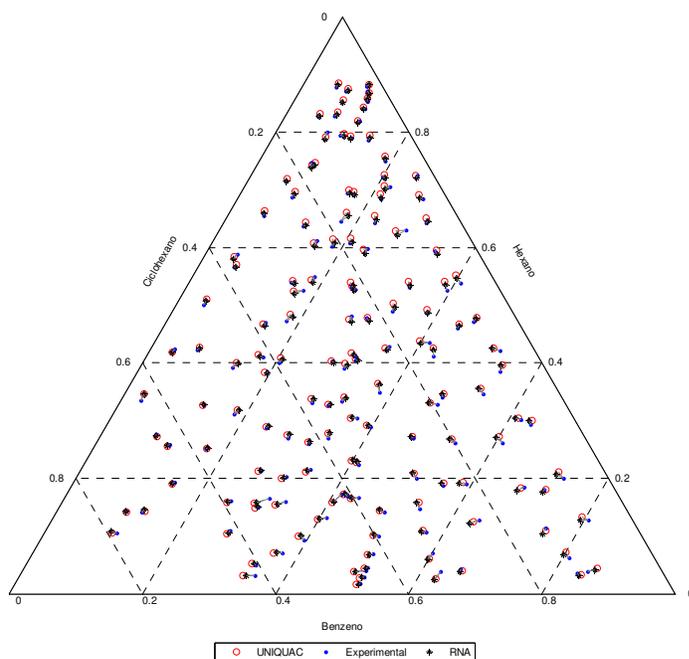


Fig. 4.29 Comparativo diagrama ternário sistema S10 com 14 neurônios na camada intermediária com dados experimentais e preditos pelo modelo UNIQUAC

A Fig. 4.29 resume as observações realizadas para o sistema Benzeno-Ciclohexano-Hexano, mostrando que a predição da composição da fase vapor pelo modelo neural apresenta um comportamento mais consistente com os dados reais que os valores preditos pelo modelo UNIQUAC. No tocante a temperatura, os valores preditos pelo modelo neural se mostram próximos aos valores experimentais e ao comportamento observado para o UNIQUAC, no entanto, com desvios máximos menores, sendo a predição desta variável otimizada pela estrutura S01 com 4 neurônios na camada intermediária, conforme pode ser observado pelos dados médios expostos.

5 Conclusões e Sugestões

A aplicação de técnicas de inteligência artificial para a solução de problemas de equilíbrio líquido-vapor de misturas ternárias polares e apolares demonstrou ser capaz de apresentar resultados coerentes com os valores experimentais observados. Sua vantagem reside na capacidade de modelar o sistema sem a necessidade da escolha de um modelo específico e/ou adentrar a escolha de regra de mistura empírica para sistemas ternários.

A análise dos dados demonstra que a melhor estrutura de rede neural artificial para as misturas polares avaliadas é obtida quando o vetor de treinamento possui o formato $x_1x_2x_3 y_1y_2y_3T$, o escalonamento da rede é realizado entre $[0 ; 1]$ e utiliza-se função tangente hiperbólica na camada intermediária em conjunto com função linear na camada de saída. Para a mistura apolar estudada (Benzeno-Ciclohexano-Hexano), não se observa existência de diferença expressiva entre as diversas estruturas avaliadas, existindo pequena vantagem para a estrutura de rede com um grau de liberdade no vetor de saída. Ainda sim, a premissa do uso de estruturas cujos vetores de entrada não apresentam grau de liberdade, conforme observações tecidas para os sistemas polares avaliadas, se mostra válida, visto a pequena diferença existente entre os valores de RMSD da estrutura $x_1x_2x_3 y_1y_2T$ com 14 neurônios na camada intermediária e a estrutura $x_1x_2x_3 y_1y_2y_3T$ com 4 neurônios na camada intermediária para os sistema apolar, (sendo iguais a $6,25 \times 10^{-2}$ e $8,02 \times 10^{-2}$, respectivamente), indicando que a permuta entre estas estruturas não traz prejuízo à predição da composição de equilíbrio.

Dentre os parâmetros estruturais das redes neurais investigadas temos, com relação à influência da função de ativação, que utilização de funções extremamente restritivas como base radial (*radbas*) e sigmoideal (*logsig*) na camada de saída, cujas respostas são limitadas ao intervalo entre 0 e 1, bem como a utilização de estruturas com função linear (*purelin*) na camada intermediária, limita a capacidade da rede em modelar o problema proposto. Por outro lado, a utilização da função linear na camada de saída, em conjunto com funções de ativação tangente hiperbólica (*tansig*) na camada intermediária, se mostra condizente a não linearidade do problema, proporcionando a melhor adequação da estrutura da rede.

No tocante à normalização, a alteração da inter-relação existente entre a composição molar das substâncias presentes na mistura, seja através da normalização no intervalo [0,1 ; 0,9] ou [-1 ; 1], demonstra impactar negativamente a capacidade preditiva do modelo neural. Dessa forma, a manutenção da relação entre as frações molares e o escalonamento da temperatura dentro do intervalo [0 ; 1] demonstra ser o melhor parâmetro de escalonamento a ser usado, evitando-se, assim, a perda da interconexão entre as variáveis em virtude do descolamento artificial do intervalo existente entre cada dado.

A avaliação de possível interferência mútua entre os valores da temperatura e composição de equilíbrio na adequação da capacidade preditiva das redes neurais foi realizada através da construção de redes independentes para a predição individual destas variáveis, não sendo observado ganho expressivo na capacidade preditiva do modelo. Ressalva-se, porém, que embora as condições de equilíbrio (temperatura e composição) possam ser preditas concomitantemente sem prejuízo à acuracidade, recomenda-se a análise separada destas variáveis no tocante à definição dos parâmetros da rede neural, visto que a sua otimização não necessariamente ocorre para as mesmas características da rede, *i.e.*, número de neurônios na camada intermediária.

A comparação entre a predição do equilíbrio líquido-vapor realizado através do modelo neural frente ao modelo UNIQUAC indica vantagem na utilização das redes neurais em grande parte das misturas avaliadas. Para a mistura, Metanol-Acetona-Água observa-se coerência entre os dados experimentais e preditos pelo modelo neural em condições de baixa concentração de solvente. Ainda que estes resultados sejam consistentes o suficiente para validar o modelo proposto, o ganho de capacidade preditiva do modelo neural frente ao modelo clássico se apresenta mais pronunciado na determinação da temperatura de equilíbrio, apresentando valores mais consistentes com os dados experimentais que os valores obtidos pelo modelo UNIQUAC.

Os dados obtidos para a predição do equilíbrio de fases do sistema Metanol-Etanol-Água via redes neurais demonstram ser aderentes aos dados experimentais disponíveis, além de parelhos com os valores preditos através do uso do modelo UNIQUAC. Novamente, o principal ganho do modelo proposto diz respeito à predição da temperatura de equilíbrio.

A análise dos dados relativos ao sistema Metanol-2-Propanol-Água indica desvios da predição neural consistentes com o modelo clássico implementado a partir da regressão de dados ternários. Para esse sistema, o modelo UNIQUAC apresentou ligeira vantagem frente ao modelo neural, salientando-se, no entanto, que os parâmetros utilizados pelo modelo clássico foram regredidos a partir dos mesmos dados utilizados na comparação entre o modelo neural e termodinâmico, implicando em uma teórica vantagem ao segundo modelo.

Para o sistema apolar avaliado, observa-se que a composição da fase vapor predita pelo modelo neural se mostra mais próxima aos dados experimentais que os valores obtidos pelo modelo UNIQUAC. Além disso, o modelo neural apresenta dados médios mais consistentes com os dados experimentais que o modelo clássico quando da avaliação individual para cada componente. No tocante à temperatura, a predição realizada via redes neurais assemelham-se às obtidas pelo UNIQUAC, porém com menores desvios máximos.

Como resultado final do presente estudo, verifica-se, para as misturas avaliadas, que o modelo neural apresenta resultados consistentes com os valores experimentais disponíveis, sendo observados desvios, no máximo, da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos pelo modelo UNIQUAC. Destaca-se, ainda, que a construção do modelo neural baseia-se no uso de dados de sistemas binários para a predição de sistemas ternários, enquanto que o modelo UNIQUAC utiliza parâmetros regredidos a partir de dados experimentais para o equilíbrio ternário. Dessa forma, os conceitos utilizados nas duas modelagens são bastante distintos sendo, à priori, favoráveis ao modelo termodinâmico, fato não condizente com os resultados obtidos no presente estudo.

Sugestão para trabalhos futuros

Dentro dos resultados obtidos e observações realizadas ao longo do desenvolvimento do trabalho, alguns tópicos de interesse não foram abordados de forma sistêmica. Ficam como sugestão para trabalhos futuros.

Influência do desbalanceamento dos dados dos sistemas binários: Para alguns sistemas de interesse, a baixa quantidade de dados de um subsistema pode impor limitações à aplicação das redes neurais, sendo assim necessária a compreensão da influência deste parâmetro.

Sistema de ordem superior: Aplicação dos conceitos desenvolvidos para sistemas quaternários ou superiores, verificando a validade dos conceitos apresentados ao longo deste trabalho.

Critério de convergência: Dada a quantidade de dados disponíveis na literatura para o equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários e a lacuna de dados experimentais para sistemas de ordem superior, utilizados como dados comparativos e critérios de convergência, o desenvolvimento de critérios de parada/convergência para as redes neurais que minimize a necessidade de dados experimentais ampliaria a aplicação das técnicas de inteligência artificial em problemas de equilíbrio de fase. Um dos possíveis conceitos a ser avaliado é a utilização de testes de consistência termodinâmica como critério de convergência.

6. Bibliografia

ALVEZ, R.; QUINA, F.H.; NASCIMENTO,C., New approach for the prediction of azeotropy in binary systems, *Computers and Chemical Engineering*, 27, p.1755, 2003

BARROS NETO, B. SPACINO, I. , BRUNS, R.; *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na industria* ; 2ed; São Paulo:Editora da UNICAMP, 2003

BETHEA, R; DURAN,B.; BOULLION,T.. *Statistical methods for engineers and Scientists*. 2°Ed; New York : Marcel Dekker, EUA, 1984.

BILGIN, M., Isobaric vapour–liquid equilibrium calculations of binary systems using a neural network, *J. Serb. Chem. Soc.*, 69 ,p. 669, 2004

BRAGA, A.; LUDERMIR, T.;CARVALHO,A.; *Redes Neurais Artificiais: Teoria e aplicação*, Rio de Janeiro: LTC editora, 2000

CRISTEA, VM, BATIU, I, Vapor-liquid equilibrium predictions using neural networks in ternary system (+)-fenchone plus methyl chavicol plus trans anethole. *Revue Roumaine de Chimie*, 50, p.1009, 2005.

DEGHNI, M.R. , Modeling and prediction of activity coefficient ratio of electrolytes in aqueous electrolyte solution containing amino acids using artificial neural network. *Fluid Phase Equilibria*, 244 , p.153, 2006

DEMUTH, H.; BEALE, M., HAGAN, M.; *Neural Network Toolboks 6: User's Guide*; The MathWorks , 2008

EL-YAFI, A. H., MARTINEZ, H., NEWSHAM, D. M. T.,VAHDAT, N.; Vapour-liquid equilibria for ethanol + t-butanol + water and methanol + isopropanol + water at atmospheric Pressure, *J. Chem. Ikmdyttamics* , 8, p.1061, 1976.

FAUSETT, L.; *Fundamentals of neural networks: Architectures, algorithms and applications*, , New Jersey :Prentice-Hall, EUA, 1994

FORESSE, D.; HAGAN, M. Gauss-Newton Approximation to Bayesian Learning. *Proceedings of the 1997 International Joint Conference on Neural Networks*; p.1930, 1997

GANGULY, S., Prediction of VLE data using radial bias function network. *Computer & Chemical Eng.*, 27, p. 1445, 2003

GHAEMI, A.; SHAHHOSEINI, Sh.; GHANNADI, M.; FORROKHI, M. ; Prediction of Vapor-liquid equilibrium for aqueous solution of electrolytes using artificial neural network; *J. Applied Science*, 8, p. 615, 2008

GHANADZADEH H., AHMADIFAR, H. Estimation of (vapour + liquid) equilibrium of binary systems (tert-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) and (n-butanol + 2-ethyl-1-hexanol) using an artificial neural network, *J. Chem. Thermodynamics*, 40, p.1152, 2008

GMEHLING, J. , ONKEN, U., KOLBE, B., Vapor Liquid equilibrium data collection, Chemistry Data Series, Frankfurt:DECHEMA, Alemanha, 1983

GOVINDARAJAN, L., SABARATHINAM, PL., Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium Data by Using Radial Basis Neural Networks, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 20, p.319, 2006

GUIMARÃES, P.R.B., MCGREAVY, C., Flow information through and artificial neural network, *Computers them. Eng.*, 19, Suppl., p. S74, 1995

HAYKIN, S., *Neural Network – A comprehensive foundation*, 2 ed, Person Preatince Hall, India, 2005

IGLESIAS, M. ,ORGE, B. ,MARINO, G. ,TOJO, J. Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Acetone + Methanol + Water at 101.325 kPa, *J. Chem. Eng. Data*, 44, p.661, 1999

ILIUTA, M.C.; ILIUTA, I.; LARACHI, F., Vapour-liquid equilibrium data analysis for mixed solvent electrolyte systems using neural network models, *Chemical Engineering Science*, 55, p. 2813, 2000

KARIMIA H.; YOUSEFIB F., Correlation of Vapour Liquid Equilibria of Binary Mixtures Using Artificial Neural Networks; *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, p.765, 2007

MOHANTY S., Estimation of vapour liquid equilibria of binary systems, carbon dioxide–ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate using artificial neural networks, *Fluid Phase Equilibria*, 235, p. 92, 2005

MOHANTY, S., Estimation of vapour liquid equilibria for the system carbon dioxide–difluoromethane using artificial neural networks. *International Journal of Refrigeration*, 29 ,p.243, 2006

NGUYEN, V.D. ,TAN, R.R. BRONDIAL, Y. , FUCHINO, T. Prediction of vapor-liquid equilibrium data for ternary systems using artificial neural networks. *Fluid Phase Equilibria*, 254, p. 188, 2007

PETERSEN, R., FREDEBSLUND, A., RASMUSSEN P., Artificial neural networks as a predictive tool for vapor liquid equilibrium, *Comput Chem Eng.*, 18, p. s63,199

PIOTROWSKI, K.; PIOTROWSKI, J.; SCHLESINGER, J. Modeling of complex liquid-vapour equilibria in the urea synthesis process with the use of artificial neural network, *Chemical Eng. and Processing*, p.285, 2003

PRAUSNITZ, J., POLING, B., O'CONNELL, J.; *The Properties of gas and liquid*, New York: McGraw-Hill Professional, 5 Ed, 2000

PRAUSNITZ, M., ANDERSON, T. F., GRENS, E. A., ECKERT, C. A., HSIEH, R., O'CONNELL, J. P.; *Computer Calculation for multicomponet Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria*; New Jersey: Prentice-Hall., EUA, 1980

SANDLER,S.; *Chemical Engineering Thermodynamic*; 3°Ed.; New York:John Wiley & Sons; EUA, 1999

SHARMA, R.; SINGHAL, D.; GHOSH, R.; DWIVEDI, A.. Potential Application of Artificial Neural Networks to Thermodynamic: Vapor-liquid equilibrium prediction. *Computer and Chemical Eng.*, p. 385, 1999

SI-MOUSSA, C., HANINI, S, DERRICHE, R., BOUHEDDA, M; BOUZIDI A.; 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*; 25, p.183, 2008

URATA, S. , TAKADA, A MURATA, J., HIAKI T., SEKIYA, A. , Prediction of vapor–liquid equilibrium for binary systems containing HFEs by using artificial neural network, *Fluid Phase Equilib*,199,p.63, 2002 .

YAMAMOTO, H., TOCHIGI, K., Prediction of vapor-liquid equilibria using reconstruction-learning neural network method. *Fluid Phase Equilibria*, 257, p.169, 2007

Apêndice A – Programa para Matlab®

Programa desenvolvido para cálculo de equilíbrio líquido vapor de sistema ternário considerando as entradas e saídas de rede como sendo $x_1x_2x_3$ $y_1y_2y_3T$

```

clear all;
%*****
% Programa ELV ternario v 3.0 dez/2008
%*****
% Sistema
%      (1): Acetona
%      (2): Metanol
%      (3): água
%*****
%      Constantes
%*****

i=344;          % Final dados binários
j=465;          % Final dados ternários
loop=20;        % loping n° neurônios
z=5;            % looping de repetição da mesma rede
inc=1;
título2=char('Acetona', 'Metanol', 'Água', 'Temperatura');
%*****
%      Dados de entrada
%*****
aux=load('DDB.txt');          %leitura dos dados
x1x2x3=aux(:,1:3);
y1y2y3T=aux(:,4:7);
Temp=aux(:,7);

[nT,minT,maxT]=preint(Temp); % normalização temp
y1y2y3T(:,4)=nT;

x1x2x3=x1x2x3';
y1y2y3T=y1y2y3T';

tx1x2x3=x1x2x3(:,1:i);
vx1x2x3=x1x2x3(:,i+1:j);
ty1y2y3T=y1y2y3T(:,1:i);
vy1y2y3T=y1y2y3T(:,i+1:j);

for n=4:2:loop
    for k=1:z
        n, k

net=newff(minmax(tx1x2x3),[n,4],{'tansig','purelin'},'trainbr
');
        net.trainParam.epochs = 1000;
        net.trainParam.show=100;
        net.trainParam.goal=1e-4;
        net.initFcn='initlay';
        net.performFcn='sse';
        net.trainParam.min_grad=1e-100;
        net.trainParam.mu_max=1e+100 ;
        net = init(net);

        [net,tr,y,e]=train(net,tx1x2x3,ty1y2y3T);
        simy1y2y3T=sim(net,vx1x2x3);

        simT=postint(simy1y2y3T(4,:),minT,maxT);

        PL(k,1)=tr.perf(size(tr.epoch',1)); % SSE
        PL(k,2)=tr.ssX(size(tr.epoch',1)); % SSW
        PL(k,3)=tr.gamk(size(tr.epoch',1)); % γ

%Salva parametros de rede dentro do looping
        TL(k,:)=simT(1,:);

        Y1L(k,:)=simy1y2y3T(1,:);
        Y2L(k,:)=simy1y2y3T(2,:);
        Y3a(k,:)=simy1y2y3T(3,:);
        Y3L(k,:)=1-simy1y2y3T(1,:)-simy1y2y3T(2,:);
        end;
        Parametros(n,:)=max(PL); %parametros máximo de rede

        Y(inc,,:)=sum(Y1L)/z; % gera a média das redes
        Y(inc,,:)=sum(Y2L)/z;
        Y(inc,,:)=sum(Y3L)/z;
        Y3A(inc,:)=sum(Y3a)/z;
        Y(inc,,:)=sum(TL)/z;

        leg(:,inc)=n;
        inc=inc+1;

end;
%*****tratamento de dados *****

%linearização

        for p=1:(inc-1)
            figure;
            for t=1:4

subplot(2,2,t),[m(p,,:),b(p,,:),r(p,,:)] = postreg(Y(p,,:),aux(i
+1:j,t+3));
                end;
                título=['x1x2x3 y1y2y3 [0 ; 1] int=' int2str(p*(z-
4)+2) ]; % título para gráficos
                annotation1 = annotation(...
'textbox',...
'Position',[0.3734 0.9547 0.2172 0.04243],...
'LineStyle','none',...
'FitHeightToText','off',...
'HorizontalAlignment','center',...
'String',{título});
                saveppt('S01.ppt',título);
                end;

% plot dados linearização

        figure;
        for t=1:4
            subplot(2,2,t),scatter(4:2:loop,m(:,t));
            xlabel('Neurônio camada int');
            ylabel('m');
            title(título2(t,:));
        end;
        saveppt('S01.ppt','coeficiente angular');
        figure;
        for t=1:4
            subplot(2,2,t),scatter(4:2:loop,b(:,t));
            xlabel('Neurônio camada int');
            ylabel('b');

```

```

        title(titulo2(t,:));
    end;
    saveppt('S01.ppt','coeficiente linear');

    figure;
    for t=1:4
        subplot(2,2,t),scatter(4:2:loop,r(:,t));
        xlabel('Neurônio camada int');
        ylabel('r');
        title(titulo2(t,:));
    end;
    saveppt('S01.ppt','coeficiente de regressão');

% Graficos Ternário usando y3 restritivo y3=1-y1-y2

    for p=1:(inc-1)
        figure;
        ternplot(Y(p,:,1), Y(p,:,3),Y(p,:,2),'ro');
        ternlabel('y1', 'y3', 'y2');
        hold on
        ternplot(aux(i+1:j,4),
        aux(i+1:j,6),aux(i+1:j,5),'b. ');

        tern(:,1)=Y(p,:,1); tern(:,2)=Y(p,:,3);
        tern(:,3)=aux(i+1:j,4); tern(:,4)=aux(i+1:j,6);

        for n=1:length(Y)
            temp2(1,:)=tern(n,1:2);
            temp2(2,:)=tern(n,3:4);
            ternplot(temp2(:,1),temp2(:,2),temp2,:);
            hold on
        end;
        hold off
        titulo=['x1x2x3 y1y2y3 [0 ; 1] int=' int2str(p*(z-
4)+2) ]; % título para gráficos
        title(titulo);
        legend('Modelo', 'Experimental');
        saveppt('S01.ppt',titulo);
    end;
    clear temp2;

% comparação dos valores de y3 predito e restritivo
for p=1:(inc-1)
    figure;
    scatter(Y(p,:,3),Y3A(p,:));
    xlabel('y3 restritivo');
    ylabel('y3 predito');
    titulo=['x1x2x3 y1y2y3 [0 ; 1] int=' int2str(p*(z-
4)+2) ]; % título para gráficos
    title(titulo);
    saveppt('S01.ppt',titulo);
end;

% calculo de erros
for p=1:(inc-1)
    for t=1:4
        erro(p,:,t)=(aux(i+1:j,t+3)-Y(p,:,t)); %
distribuição de erro entre calculo rede e experimental
        maxe(p,:,t)=max(erro(p,:,t)); % erro máximo
        Somae(p,:,t)=sum(erro(p,:,t)); % somatória dos
erros
        Medioe(p,:,t)=(Somae(p,:,t)/size(erro(p,:,t),2));
%erro medio
        Somae2(p,:,t)=sum(erro(p,:,t).*erro(p,:,t));
% somatória erro quadrático
        Mediae2(p,:,t)=(Somae2(p,:,t)/size(erro(p,:,t),2));
%erro medio %erro quadrático médio

        end;
        Erroglobal(p,:)=sum(Somae2(p,:,1:3));%erro
relativo global
    end;

%plot erro máximo
    figure;
    subplot(2,2,1),scatter(log,maxe(:,1)); title('erro X1');
    subplot(2,2,2),scatter(log,maxe(:,2)); title('erro X2');
    subplot(2,2,3),scatter(log,maxe(:,3)); title('erro X3');
    subplot(2,2,4),scatter(log,maxe(:,4)); title('erro T');
    annotation(...
'textbox',...
'Position',[0.4492 0.9624 0.1219 0.04041],...
'LineStyle','none',...
'Color',[1 0 0],...
'FitHeightToText','off',...
'FontSize',12,...
'String',{'Erro Máximo'});
    saveppt('S01.ppt','Erro Máximo');

%plot erro médio
    figure;
    subplot(2,2,1),scatter(log,Medioe(:,1)); title('erro X1');
    subplot(2,2,2),scatter(log,Medioe(:,2)); title('erro X2');
    subplot(2,2,3),scatter(log,Medioe(:,3)); title('erro X3');
    subplot(2,2,4),scatter(log,Medioe(:,4)); title('erro T');
    annotation(...
'textbox',...
'Position',[0.4492 0.9624 0.1219 0.04041],...
'LineStyle','none',...
'Color',[1 0 0],...
'FitHeightToText','off',...
'FontSize',12,...
'String',{'Erro Médio'});
    saveppt('S01.ppt','erro medio');

%plot erro quadrático médio
    figure;
    subplot(2,2,1),scatter(log,Mediae2(:,1)); title('erro X1');
    subplot(2,2,2),scatter(log,Mediae2(:,2)); title('erro X2');
    subplot(2,2,3),scatter(log,Mediae2(:,3)); title('erro X3');
    subplot(2,2,4),scatter(log,Mediae2(:,4)); title('erro T');
    annotation(...
'textbox',...
'Position',[0.4492 0.9624 0.1219 0.04041],...
'LineStyle','none',...
'Color',[1 0 0],...
'FitHeightToText','off',...
'FontSize',12,...
'String',{'Erro Médio Quadrático'});
    saveppt('S01.ppt','erro quadrático médio');

%plot erro global
    figure;
    scatter(4:2:loop,Erroglobal);
    xlabel('Neurônio camada int');
    ylabel('Erro Global');
    title('Erro Global');
    saveppt('S01.ppt','Erro Global');

```

Apêndice B - Sistemas Avaliados

sistema	entrada			saída			inter	saída	normal	
S01	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	tansig	purelin	[0 ; 1]
S02	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	logsig	purelin	[0 ; 1]
S03	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	radbas	purelin	[0 ; 1]
S04	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	tansig	purelin	[0.1 0.9]
S05	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	logsig	purelin	[0.1 0.9]
S06	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	radbas	purelin	[0.1 0.9]
S07	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	tansig	purelin	[-1 1]
S08	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	logsig	purelin	[-1 1]
S09	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	radbas	purelin	[-1 1]
S10	x1	x2	x3	y1	y2		T	tansig	purelin	[0 ; 1]
S11	x1	x2	x3	y1	y2		T	logsig	purelin	[0 ; 1]
S12	x1	x2	x3	y1	y2		T	radbas	purelin	[0 ; 1]
S13	x1	x2	x3	y1	y2		T	tansig	purelin	[0.1 0.9]
S14	x1	x2	x3	y1	y2		T	logsig	purelin	[0.1 0.9]
S15	x1	x2	x3	y1	y2		T	radbas	purelin	[0.1 0.9]
S16	x1	x2		y1	y2		T	tansig	purelin	[0 ; 1]
S17	x1	x2		y1	y2		T	logsig	purelin	[0 ; 1]
S18	x1	x2		y1	y2		T	radbas	purelin	[0 ; 1]
S19	x1	x2		y1	y2		T	tansig	purelin	[0.1 0.9]
S20	x1	x2		y1	y2		T	logsig	purelin	[0.1 0.9]
S21	x1	x2		y1	y2		T	radbas	purelin	[0.1 0.9]
S22	x1	x2		y1	y2	y3	T	tansig	purelin	[0 ; 1]
S23	x1	x2		y1	y2	y3	T	logsig	purelin	[0 ; 1]
S24	x1	x2		y1	y2	y3	T	radbas	purelin	[0 ; 1]
S25	x1	x2		y1	y2	y3	T	tansig	purelin	[0.1 0.9]
S26	x1	x2		y1	y2	y3	T	logsig	purelin	[0.1 0.9]
S27	x1	x2		y1	y2	y3	T	radbas	purelin	[0.1 0.9]
S28	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	tansig	logsig	[0 ; 1]
S29	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	tansig	radbas	[0 ; 1]
S30	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	logsig	tansig	[0 ; 1]
S31	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	radbas	logsig	[0 ; 1]
S32	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	radbas	tansig	[0 ; 1]
S33	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	logsig	radbas	[0 ; 1]
S34	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	purelin	tansig	[0 ; 1]
S35	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	purelin	logsig	[0 ; 1]
S36	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	purelin	radbas	[0 ; 1]
S37	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	radbas	radbas	[0 ; 1]
S38	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	purelin	purelin	[0 ; 1]
S39	x1	x2	x3	y1	y2	y3	T	Logsig	logsig	[0 ; 1]
S100	x1	x2	x3				T	tansig	purelin	[0 ; 1]
S101	x1	x2	x3				T	tansig	purelin	[0.1 0.9]
S102	x1	x2	x3				T	tansig	purelin	[-1 1]
S103	x1	x2	x3	y1	y2	y3		tansig	purelin	[0 ; 1]
S104	x1	x2	x3	y1	y2	y3		Logsig	purelin	[0 ; 1]
S105	x1	x2	x3	y1	y2	y3		radbas	purelin	[0 ; 1]
S106	x1	x2	x3	y1	y2			tansig	purelin	[0 ; 1]
S107	x1	x2	x3	y1	y2			logsig	purelin	[0 ; 1]

S108	x1	x2	x3	y1	y2		radbas	purelin	[0 ; 1]	
S109	x1	x2		y1	y2	y3	tansig	purelin	[0 ; 1]	
S110	x1	x2		y1	y2	y3	Logsig	purelin	[0 ; 1]	
S111	x1	x2		y1	y2	y3	radbas	purelin	[0 ; 1]	
S112	x1	x2		y1	y2		tansig	purelin	[0 ; 1]	
S113	x1	x2		y1	y2		Logsig	purelin	[0 ; 1]	
S114	x1	x2		y1	y2		radbas	purelin	[0 ; 1]	
S115	x1	x2					T	Logsig	purelin	[0 ; 1]
S116	x1	x2					T	radbas	purelin	[0 ; 1]
S117	x1	x2					T	Logsig	purelin	[0 ; 1]
S118	x1	x2					T	Tansig	purelin	[0 ; 1]
S119	x1	x2					T	radbas	purelin	[0 ; 1]

Apêndice C – Pesos sinápticos e Bias

Sistema Metanol-Acetona-Água

A seguir são apresentados os pesos sinápticos e bias para o modelo neural que melhor representa os dados experimentais do sistema metanol-acetona-água, sendo construído segundo a estrutura S01 com 12 neurônios na camada intermediária.

Tabela C.1 – pesos sinápticos e bias para sistema metanol-acetona-água

	Camada Intermediária				Camada Saída				
	w1,j	w2,j	w3,j	bj	wj,1	wj,2	wj,3	wj,4	bj
1	-0,770	0,801	2,067	2,097	-1,278	0,016	1,263	0,175	-1,079
2	8,012	-1,130	-3,041	3,642	0,427	0,037	-0,463	-2,163	0,305
3	0,340	-5,256	2,602	-2,282	-0,174	0,614	-0,440	-0,392	1,770
4	1,538	-1,248	-0,088	0,211	0,071	-0,281	0,210	0,333	2,598
5	-0,686	3,014	-1,768	0,568	0,020	-0,135	0,115	0,208	
6	-0,620	0,002	-0,373	-0,981	1,363	0,556	-1,924	-1,181	
7	-0,622	1,903	-0,473	0,814	-0,269	0,629	-0,361	-0,537	
8	-0,006	-3,899	1,787	-2,204	1,169	-2,090	0,920	0,621	
9	-2,996	0,845	0,755	-1,295	-0,664	0,644	0,021	0,299	
10	-24,195	4,307	9,261	-10,603	-3,801	0,027	3,774	3,459	
11	-0,052	0,030	-1,458	-1,484	-0,344	0,761	-0,416	-2,025	
12	1,274	-0,792	-0,326	0,086	0,229	0,230	-0,459	-0,779	

Sistema Metanol-Etanol-Água

Para o sistema de validação, Metanol-Etanol-Água os pesos e bias para a estrutura S01 com 6 neurônios na camada intermediária é fornecido na Tab C.2

Tabela C.2 – pesos sinápticos e bias para sistema metanol-acetona-água

	Camada Intermediária				Camada Saída				
	w1,j	w2,j	w3,j	bj	wj,1	wj,2	wj,3	wj,4	bj
1	-0,2484	0,3657	-1,2211	-1,1005	0,407	0,7249	-1,1323	0,3364	-1,7013
2	0,0245	2,9028	-1,7199	1,2111	-0,1713	0,194	-0,0228	-0,0369	0,5018
3	-4,9829	0,1129	1,9364	-2,9344	-2,1885	1,6645	0,5242	0,0327	2,1990
4	0,8151	-0,3923	-0,0136	0,4048	1,1575	-0,9602	-0,1976	0,0365	3,5001
5	-0,4817	-0,1068	0,1064	-0,5048	-0,4294	-0,11	0,5386	1,5974	
6	1,5793	7,6266	-4,0781	5,185	-0,2898	2,3585	-2,0686	-1,9521	

Sistema Metanol-2-propanol-Água

A seguir são apresentados os pesos sinápticos e bias para o modelo neural que melhor representa os dados experimentais do sistema metanol-2-propanol-água, sendo construído segundo a estrutura S01 com 10 neurônios na camada intermediária.

Tabela C.3 – pesos sinápticos e bias para sistema metanol-acetona-água

	Camada Intermediária				Camada Saída				
	w1,j	w2,j	w3,j	bj	wj,1	wj,2	wj,3	wj,4	bj
1	-0,2778	-3,2017	1,5811	-1,9200	0,4947	-0,5873	0,0933	0,3739	-0,5362
2	-2,1154	0,7698	0,7163	-0,5723	-0,1047	0,5759	-0,4688	0,0994	-0,2022
3	-1,3371	0,6304	0,0508	-0,6930	0,0568	-0,6096	0,5487	-0,6540	1,7336
4	-0,5623	17,0725	-7,7072	8,9056	-0,1054	3,0507	-2,9445	-2,6511	2,0892
5	-5,6465	-0,7492	2,6427	-3,7126	-2,3017	2,3833	-0,0820	-0,4999	
6	-2,2715	0,4057	1,1794	-0,7396	-0,3934	-0,0164	0,4093	0,2924	
7	-0,8514	-0,5180	0,9593	-0,3535	0,9668	-0,5555	-0,4147	-1,1579	
8	-1,0825	0,6717	0,6278	0,1668	-1,0872	0,6116	0,4786	1,2674	
9	-0,8208	1,4567	-0,8543	-0,2028	0,4311	-0,1587	-0,2738	-0,5807	
10	0,3366	0,5255	1,5947	-1,4034	0,2872	1,2891	-1,5766	0,3284	

Sistema Benzeno-ciclohexano-hexano

A seguir são apresentados os pesos sinápticos e bias para o modelo neural que melhor representa os dados experimentais do sistema benzeno-ciclohexano-hexano, sendo construído segundo a estrutura S10 com 14 neurônios na camada intermediária.

Tabela C.4 – pesos sinápticos e bias para sistema benzeno-ciclohexano-hexano

	Camada Intermediária				Camada Saída			
	w1,j	w2,j	w3,j	bj	wj,1	wj,2	wj,3	bj
1	-0,2056	-0,2107	0,1235	-0,2929	-0,1514	-0,1823	-0,3932	-0,0033
2	0,6176	-0,4767	0,2740	0,4149	0,2937	-0,6310	0,4001	-0,0157
3	-0,8759	1,2014	1,0637	1,3891	-0,5966	0,7243	-0,7255	0,9138
4	0,2056	0,2107	-0,1235	0,2929	0,1514	0,1823	0,3932	
5	0,2056	0,2107	-0,1235	0,2929	0,1514	0,1823	0,3932	
6	1,5337	-0,5125	-0,0852	0,9360	0,5913	-0,3123	-0,6343	
7	-0,8579	-0,2166	1,0498	-0,0247	0,5717	0,2045	0,8818	
8	-1,3956	-0,5676	1,6295	-0,3337	-0,2091	-0,0360	-0,3351	
9	-0,2056	-0,2107	0,1235	-0,2929	-0,1514	-0,1823	-0,3932	
10	-0,5269	0,6419	0,0316	0,1466	-0,3864	-0,1693	0,1254	
11	0,6067	0,3840	-1,7516	-0,7609	0,3281	0,3830	0,8006	
12	0,2056	0,2107	-0,1235	0,2929	0,1514	0,1823	0,3932	
13	-0,0800	-0,4833	0,2973	-0,2660	-0,4932	-0,2218	-0,2676	
14	0,2056	0,2107	-0,1235	0,2929	0,1514	0,1823	0,3932	

Apêndice D – Dados sistemas, parâmetro UNIQUAC e Antoine

sistema Metanol-Etanol-Água

Tabela D.1: Dados para sistema Metanol-Etanol-água

N Dados		metanol	etanol	água	metanol	etanol	água	T [K]	
Treinamento	91	Max	0,9793	0,9880	-	0,9832	0,9740	-	351,35
		Min	0,0120	0,0207	-	0,0260	0,0168	-	337,83
	107	Max	-	0,993	0,995	-	0,992	0,9514	371,77
		Min	-	0,005	0,007	-	0,0486	0,008	351,35
	104	Max	0,9878	-	0,9996	0,9874	-	0,9967	373,10
		Min	0,0004	-	0,0122	0,0033	-	0,0126	337,40
Validação	37	Max	0,8650	0,9140	0,9760	0,9350	0,8950	0,8180	368,03
		Min	0,0150	0,0090	0,0540	0,0380	0,0320	0,0330	339,70

Tabela D.2 parâmetros de intera do modelo UNIQUAC

		u_{ij}	u_{ji}
i	j		
1 (Metanol)	2 (Etanol)	-259,817	342,337
1 (Metanol)	3 (água)	-395,784	679,931
2 (Etanol)	3 (água)	-10,982	325,911

Fonte: GMEHLING at al (1984)

Tabela D.3 Parâmetros de Antoine

	$A^{(2)}$	$B^{(2)}$	$C^{(2)}$	$r^{(1)}$	$q^{(1)}$
Etanol	8,11220	1592,864	226,184	2,576	2,588
Metanol	8,08097	1582,271	239,726	1,431	1,432
Água	8,07131	1730,63	232,426	0,92	1,4

Fonte: ² GMEHLING at al (1984) ¹ PRAUSNITZ at al (2000)

sistema Metanol-2-propanol-Água

Tabela D.4: Dados para sistema Metanol-2-Propanol-Água

N Dados		Metanol	2-propanol	Água	metanol	2-propanol	água	T[K]	
Treinamento	98	Max	0,9885	-	0,9996	0,9956	-	0,9967	373,10
		Min	0,0004	-	0,0115	0,0033	-	0,0044	337,83
	104	Max	0,9665	0,9550	-	0,9770	0,9260	-	354,85
		Min	0,0450	0,0335	-	0,0740	0,0230	-	338,20
	77	Max	-	0,9871	0,9880	-	0,9869	0,8860	370,00
		Min	-	0,0120	0,0129	-	0,1140	0,0131	337,85
Validação	59	Max	-	0,9871	0,9880	-	0,9869	0,8860	370,00
		Min	-	0,0120	0,0129	-	0,1140	0,0131	337,85

Tabela D.5 parâmetros de interação do modelo UNIQUAC

i	j	u_{ij}	u_{ji}
1 (metanol)	2 (2-propanol)	156,326	-119,642
1 (metanol)	3 (água)	-372,658	710,518
2 (2-propanol)	3 (água)	153,825	231,625

Fonte: GMEHLING at al (1984)

Tabela D.6 Parâmetros de Antoine

	A ⁽²⁾	B ⁽²⁾	C ⁽²⁾	r ⁽¹⁾	q ⁽¹⁾
Metanol	8,08097	1582,270	239,700	1,4311	1,4320
2-propanol	8,00308	1505,520	211,600	2,7791	2,5080
Água	8,07131	1730,630	233,426	0,92	1,4

Fonte: 2 GMEHLING at al (1984) 1 PRAUSNITZ at al (2000)

sistema benzeno-ciclohexano-hexano

Tabela D.7: Dados para sistema benzeno-ciclohexano-hexano

N		Benzeno	Ciclohexano	hexano	Benzeno	Ciclohexano	hexano	T [K]	
Dados									
Treinamento	162	Max	0,96	0,955	-	0,948	0,941	-	353,35
		Min	0,045	0,04	-	0,059	0,052	-	350,51
	132	Max	0,976	-	0,99885	0,949	-	0,99841	352,65
		Min	0,00115	-	0,024	0,00159	-	0,051	341,75
	63	Max	-	0,992	0,969	-	0,982	0,976	353,75
		Min	-	0,031	0,008	-	0,024	0,018	342,2
Validação	141	Max	0,898	0,843	0,871	0,849	0,786	0,88	351,9
		Min	0,024	0,026	0,01	0,03	0,023	0,018	342,3

Tabela D.8 parâmetros de intera do modelo UNIQUAC

i	j	u_{ij}	u_{ij}
1 (benzeno)	2 (ciclohexano)	-193,542	320,974
1 (benzeno)	3 (hexano)	-124,634	225,496
2 (ciclohexano)	3 (hexano)	133,298	-121,991

Fonte: GMEHLING at al (1984)

Tabela D.9 Parâmetros de Antoine

	A ⁽²⁾	B ⁽²⁾	C ⁽²⁾	r ⁽¹⁾	q ⁽¹⁾
Benzeno	6,87987	1196,760	219,161	3,1878	2,400
Ciclohexano	6,85146	1206,470	223,136	4,0464	3,240
Hexeno	6,87776	1171,530	224,366	4,500	3,856

Fonte: 2 GMEHLING at al (1984) 1 PRAUSNITZ at al (2000)