

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

CÁLCULOS DE ESTABILIDADE E DIVISÃO DE FASES POR MEIO
DE REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS

Autor: Jones Erni Schmitz

Orientador: Mário de Jesus Mendes

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Dezembro de 2006

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

Sch56c Schmitz, Jones Erni
Cálculos de estabilidade e divisão de fases por meio de redes neurais artificiais / Jones Erni Schmitz.--Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Mário de Jesus Mendes.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio de fase. 2. Diagrama de fases. 3. Azeótropo. I. Mendes, Mário de Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Phase splitting and stability calculations by means of artificial neural networks.

Palavras-chave em Inglês: Phase equilibrium, Azeotropic systems, Phase diagrams.

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática.

Titulação: Doutor em Engenharia Química

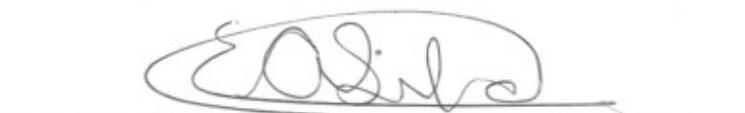
Banca examinadora: Flávio Vasconcelos da Silva, Edson Antonio da Silva, Fernando Antonio Cabral e Ana Maria Frattini Fileti.

Data da defesa: 18/12/2006

Este trabalho foi aprovado em 18 de dezembro de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes - Orientador



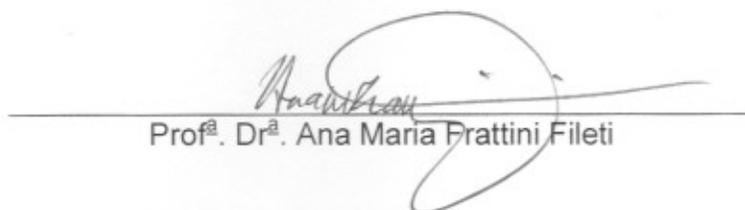
Prof. Dr. Edson Antonio da Silva



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral



Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva



Prof.ª Dr.ª Ana Maria Frattini Fileti

AGRADECIMENTOS

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

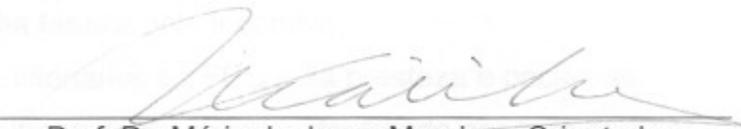
A Deus pela esperança nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Mendes pela orientação e paciência.

Aos demais professores do UFPA pela ajuda nas horas de dúvida.

A minha família pelo apoio.

Aos funcionários



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes - Orientador

Aos amigos das disciplinas Matemática, Física, Química, Inglês e Espanhol.

Aos amigos do Pólo de Inovação em Química, Fátima, Jurema, Jurema, Jurema, Jurema.

Aos amigos do Pólo de Inovação em Química e pelos seus momentos.

Aos amigos do Pólo de Inovação em Química e pelos seus momentos.

Aos amigos do Pólo de Inovação em Química e pelos seus momentos.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela esperança nos momentos mais difíceis.

Ao Prof. Mendes pela orientação e paciência.

Aos demais professores do DESQ pela ajuda nas mais diversas ocasiões.

À minha família pelo incentivo.

Aos funcionários da FEQ pela presteza e paciência.

Aos colegas de mestrado e doutorado por tudo que aprendi com eles.

Aos amigos das repúblicas, Mauro, Amaro, Sérgio Coelho, Wesley, Fábio Molés, Efabiano, Flávio, Ivan, João Soares, Fernando, Jean e Lázaro pelos constantes incentivos, pela ajuda espiritual e pelos bons momentos.

Aos amigos, ainda não citados, pela companhia nos bons e maus momentos, pela preocupação apresentada e até mesmo pela ajuda profissional.

RESUMO

A simulação de processos é um componente fundamental de uma grande variedade de atividades de Engenharia de Processos, tais como a Otimização *Online*, o controle em Tempo Real, a Identificação, etc. O cálculo de Equilíbrio de Fases é uma atividade fundamental em qualquer simulação de processos de separação. O elevado tempo computacional deste cálculo provocado pela sua natureza iterativa pode criar incompatibilidades entre a atividade de simulação e as aplicações em tempo real que ela integra.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método alternativo simples, mas suficientemente preciso, para realizar os cálculos de equilíbrio de fases na simulação de processos de separação de sistemas complexos. Entende-se por tal, sistemas que apresentam problemas de Equilíbrio Líquido-Líquido e de Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor, como é o caso dos que possuem um Azeótropo Heterogêneo. Pelas suas propriedades, as Redes Neurais Artificiais surgem naturalmente como candidatas alternativas para esta tarefa.

Como objeto de aplicação foram escolhidos dois sistemas que apresentam um azeótropo heterogêneo, o sistema binário acetato de etila - água e o sistema ternário etanol - acetato de etila - água. Para gerar os dados usados no treinamento das redes foi implementado um método convencional de cálculo de equilíbrio de fases, adequado à complexidade dos sistemas escolhidos, o método de Pham & Doherty.

Para a resolução do problema da estabilidade de fases, a primeira etapa do cálculo do equilíbrio de fases, foram testados dois tipos de redes neurais artificiais (RNAs), as Redes Neurais Artificiais Probabilísticas (RNAPs) e os Perceptrons. Com os perceptrons foram encontradas dificuldades para atingir a precisão desejada, sendo necessário recorrer a perceptrons com várias camadas escondidas. Já as RNAPs apresentaram uma excelente precisão, embora a sua simulação seja mais lenta.

Perceptrons simples de uma só camada escondida foram usados com êxito na solução da segunda etapa do cálculo de equilíbrio de fases, o problema da di-

visão de fases.

Combinando as redes desenvolvidas para cada uma das etapas foi criada uma ferramenta que permite resolver qualquer problema de equilíbrio de fases para os sistemas estudados.

A precisão dos resultados fornecidos pelas redes neurais é comparável à dos apresentados pelos métodos tradicionais, mas os cálculos do equilíbrio de fases feitos usando redes neurais foram mais rápidos.

Pode-se concluir que as redes neurais artificiais constituem uma alternativa válida aos métodos tradicionais do cálculo do equilíbrio de fases baseados em equações de estado para sistemas complexos como os avaliados.

ABSTRACT

Process simulation is a basic component of different Process Engineering activities such as On-line Optimization, Model Predictive Control, Identification, etc. The calculation of Phase Equilibrium appears as a fundamental task in any simulation of a separation process. However, the high computational time due to the iterative nature of this calculation makes it oft unsuitable for use with real time process analysis and synthesis strategies.

The objective of this work is to develop a simple but accurate method to perform the phase equilibrium calculations required to the study of the behavior of complex systems. As such we mind those systems who present liquid-liquid and vapor-liquid-liquid phase equilibrium problems, such as systems with a heterogeneous azeotrope do. Given their inherent ability to learn and recognize non-linear and highly complex relationships, artificial neural networks (ANNs) appear to be well suited for such a task.

Two chemical systems, the binary ethyl acetate – water and the ternary ethanol – ethyl acetate – water were chosen; both systems present a miscibility gap and a heterogeneous azeotrope. The data sets used to train the ANNs were computed using the method of Pham & Doherty.

Two kinds of neural networks were tried to solve the phase stability problem, namely the probabilistic neural networks (PNNs) and the perceptrons. In order to attain an acceptable precision perceptrons had to be trained with several hidden layers. Even though, PNNs got slightly better results than the perceptrons.

Simple perceptrons were able to deliver the required precision when trained to predict the compositions of phases in equilibrium.

Coupling the ANNs trained for phase stability with those trained for phase division a tool was obtained that can solve any phase equilibrium problem for the two chosen systems. Predictions made with the use of neural networks were faster than those made using the traditional methods, and delivered comparable precision.

SUMÁRIO

1 – Introdução	1
2 – Equilíbrio de Fases e Redes Neurais. Revisão Bibliográfica	3
2.1 – O Problema da Estabilidade de Fases. O Método do Plano Tangente	4
2.2 – O Problema da Divisão de Fases	10
2.3 – As Redes Neurais Artificiais	14
2.3.1. Redes Neurais Multicamadas com Ligações Diretas (Perceptrons)	15
2.3.2 – Redes de Funções de Base Radial (FBRs)	23
2.3.3 – Redes Neurais Probabilísticas (RNPs)	25
2.3.4 – RNPs x Perceptrons	29
3 – Cálculo da Estabilidade de Fases com Redes Neurais Artificiais	31
3.1 – Os Padrões de Treinamento	31
3.2 – Análise da Estabilidade de Fases usando Redes Neurais Prob.	34
3.2.1 – Fator de Espalhamento	34
3.2.2 – Tamanho do Conjunto de Treinamento	35
3.3 – Análise da Estabilidade de Fases usando Perceptrons	37
3.3.1 – Perceptrons com uma camada escondida	37
3.3.2 – Perceptrons com multicamadas	39
3.4 – Conclusões Parciais	49
4 – Redes Neurais Artificiais para o Cálculo da Divisão de Fases	50
4.1 – Obtenção dos Padrões de Treinamento para os Perceptrons	50
4.2 – A Topologia dos Perceptrons	52
4.3 – Conclusões Parciais	58
5 – Cálculo de Diagrama de Fases. Conclusões e Sugestões	59
5.1 – O Diagrama de Fases	59

6 – Conclusões	62
6.1 – Sugestões para Trabalhos Futuros	63
7 – Referências bibliográficas	64
ANEXO 1 - O Método de Pham & Doherty	70

1 – Introdução

O conhecimento do comportamento termodinâmico de um sistema é muito importante no projeto, simulação e operação de processos de separação. Consideremos, como exemplo, o caso da desidratação de álcool. O binário etanol-água possui um azeótropo homogêneo, o que impossibilita a obtenção de álcool puro por meio de destilação comum. Uma maneira de proceder consiste em adicionar um terceiro componente à mistura binária, com o objetivo de formar um azeótropo heterogêneo nos pratos do topo da coluna. A mistura heterogênea assim obtida, formada por duas fases líquidas, pode ser separada em um decantador. Deste modo, para o projeto e operação da coluna de destilação azeotrópica é necessário conhecer em que condição ocorrerá formação do azeótropo, com duas fases líquidas imiscíveis e em que pratos terão lugar essa ocorrência.

Em termos de equilíbrio de fases nesta situação existem dois tipos de problemas: Saber em que condição ocorre formação de três fases (líquido-líquido-vapor), o que é conhecido como problema *da estabilidade de fases*. A busca pelas composições destas fases, por sua vez, constitui o chamado de problema *da divisão de fases*.

Embora bem definidos em termos termodinâmicos, estes dois problemas associados ao equilíbrio de fases constituem ainda uma fonte de problemas nas aplicações industriais em que aparecem. Assim, segundo MOHANTY (2005), por exemplo, pela sua natureza iterativa, os cálculos de equilíbrio líquido-vapor (ELV) são responsáveis por uma fração considerável do tempo da simulação associada a aplicações em tempo real, chegando a tornar proibitivo o recurso a tais aplicações. Ainda segundo MOHANTY, o recurso a redes neurais pode constituir uma alternativa válida em tais situações. As redes neurais artificiais (RNAs) possuem uma reconhecida capacidade para a classificação de padrões complexos, assim como para o ajuste e interpolação de modelos altamente não-lineares.

Assim sendo, deseja-se neste trabalho testar a capacidade de redes neu-

rais para a classificação de padrões complexos, neste caso, o tipo de fases em equilíbrio presentes sob dadas condições num sistema (problema da divisão de fases), objetivando desenvolver um método que utilize Redes Neurais para a solução dos problemas de equilíbrio de fases. Os sistemas objeto deste trabalho são aqueles sistemas binários ou ternários que apresentam uma temperatura consoluta superior e nos quais ocorre a formação de no máximo duas fases líquidas no equilíbrio, características presentes normalmente naqueles sistemas que apresentam um azeótropo heterogêneo.

2. Equilíbrio de Fases e Redes Neurais. Revisão Bibliográfica

O crescente uso de modelos de processos em tarefas como a Otimização On-line ou o Controle Preditivo por Modelo, ou mesmo o Treinamento dos Operadores em tempo real, origina problemas graves na medida em que o tempo de simulação é limitado pela aplicação dos resultados. Estes problemas podem ser tratados por meio de técnicas de aceleração, como a ‘simplificação de modelos’, isto é, a redução da complexidade e da não-linearidade das equações do modelo, e a ‘redução de ordem’, ou seja, a redução da dimensão do modelo (PERREGARD, 1993; STØREN & HERTZBERG, 1994).

A experiência mostra que na simulação estática e dinâmica de processos químicos, onde modelos termodinâmicos são usados para o cálculo de propriedades físicas, cerca de 30 a 80% do tempo de computação pode ser gasto nestes cálculos (GRENS, 1983). Há, portanto, todo o interesse em desenvolver métodos que permitam acelerar a simulação de processos por redução da carga computacional associada aos cálculos termodinâmicos.

Neste Capítulo é feita uma breve discussão dos métodos convencionais propostos na Literatura para a resolução dos problemas associados ao Equilíbrio de Fases e dos principais inconvenientes destes métodos. Além disso, é feita uma rápida apresentação das propriedades das Redes Neurais, cujo uso vem sendo proposto como alternativa a esses métodos clássicos no cálculo das propriedades termodinâmicas para a simulação de processos.

Dado um sistema multicomponente fechado cujo estado (composição global, temperatura e pressão) é conhecido, o problema do equilíbrio de fases para este sistema põe-se com toda a generalidade através das duas seguintes questões:

1. Para as condições definidas o sistema existe sob a forma de uma única fase ou sob a forma de várias fases em equilíbrio? e se ocorrer a possibilidade da

formação de mais de uma fase em equilíbrio, quantas são essas fases e qual o tipo (líquido, vapor,...) de cada uma? – As respostas a estas questões são conhecidas como solução do *Problema da Estabilidade de Fases*.

2. Se no sistema em questão ocorrer a formação de mais de uma fase, qual é a composição das fases em equilíbrio? – Assim busca-se a solução para o *Problema de Divisão de Fases*.

A natureza dos métodos que têm sido propostos para o cálculo do equilíbrio de fases em sistemas multicomponente é extremamente variada, mas é possível distinguir dois tipos básicos:

1) Aqueles que pretendem resolver o problema do equilíbrio de fases através de uma abordagem de natureza fundamental – os métodos globais;

2) Aqueles que usam o conhecimento existente *a priori* sobre o sistema para ‘sintonizar’ o algoritmo computacional.

A complexidade dos problemas encontrados leva, contudo, freqüentemente a adotar uma estratégia mista de abordagem, caracterizada pelo recurso simultâneo a diversos métodos complementares e pelo uso das informações disponíveis sobre o sistema.

2.1. O Problema da Estabilidade de Fases. O Método do Plano Tangente

O critério básico do equilíbrio de um sistema fechado é o mínimo global da sua energia livre de Gibbs (P e T constantes) ou da sua energia livre de Helmholtz (V e T constantes).

Na Fig. 2.1 é mostrada a energia livre de Gibbs molar de mistura, $g = RT \sum_1^N x_i \ln \gamma_i$, para um sistema binário hipotético. Em relação a este sistema simples podemos por a seguinte questão: Para uma composição qualquer do sistema, x' , por exemplo, o sistema no estado de equilíbrio será formado por uma ou por várias fases? Se, para a composição global indicada, e nas condições defini-

das de pressão e temperatura, o sistema em equilíbrio for formado por uma única fase com a mesma composição, a fase será dita estável. Contudo, se nas condições indicadas o sistema em equilíbrio for formado por diversas fases, então a 'fase' x' será considerada instável. A análise da estabilidade da 'fase' x' inclui ainda uma outra questão, a de saber quantas fases existirão no sistema em equilíbrio para essa composição global, e qual será a sua natureza, se instável.

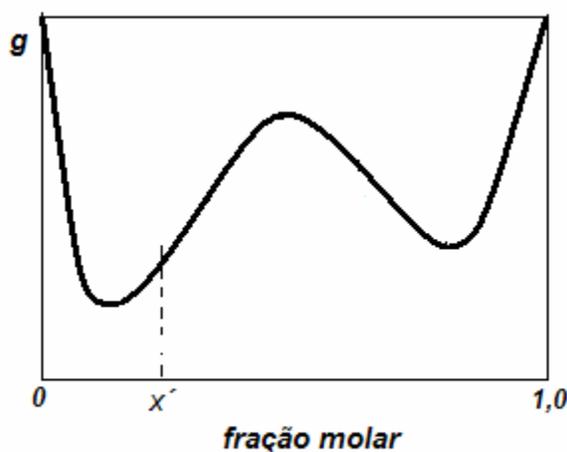


Figura 2.1. Energia livre de Gibbs de mistura, g , para um sistema binário hipotético.

Note-se que de acordo com a Regra das Fases,

$$nf + ngl = nc + 2 \quad (2.1)$$

onde nf é o número de fases, ngl é o número de graus de liberdade e nc o número de componentes. Assim, para um sistema binário ($nc=2$) o número de fases em equilíbrio pode atingir o valor $nf = 03$, correspondente a um número de graus de liberdade $ngl = 1$.

Consideremos um sistema fechado com nc componentes à temperatura T_o e à pressão P_o , cuja composição global é dada pelas frações molares $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_{nc})$, e seja

$$G_o = \sum_{i=1}^{nc} n_i \mu_i^o \quad (2.2)$$

a energia livre de Gibbs do sistema; μ_i^o é o potencial químico do componente i no

sistema, n_i é o número de moles do componente i no sistema e $N = \sum_{i=1}^{nc} n_i$ é o número total de moles do sistema. Suponhamos agora que o sistema é deslocado do estado inicial por formação de duas fases, uma fase II contendo ε moles ($\varepsilon \ll N$) e com a composição dada por $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_{nc})$, e uma fase I com $N - \varepsilon$ moles e cuja composição é $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_{nc})$. A variação da energia livre de Gibbs do sistema provocada por esta mudança é,

$$\Delta G(\varepsilon) = G^I + G^{II} - G_0 = G^I(n_i^I) + G^{II}(n_i^{II}) - G_0$$

Como $n_i^I = (N - \varepsilon)x_i$ e $n_i^{II} = \varepsilon y_i$, e $n_i^I + n_i^{II} = Nz_i$, será ainda $n_i^I = Nz_i - n_i^{II} = Nz_i - \varepsilon y_i$.

Por expansão em série de Taylor em torno do ponto $\varepsilon = 0$ e desconsiderando os termos de ordem igual ou maior que dois, tem-se

$$G^I \approx G(N) - \varepsilon \sum_i y_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_N, \text{ mas como } G(N) = G_0 \text{ e } \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_N = \mu_0, \Delta G \text{ se torna}$$

$$\Delta G = G^{II} - \varepsilon \sum_i y_i \mu_0.$$

Por sua vez, $G^{II} = \varepsilon \sum_i y_i \mu_i(\mathbf{y})$ e assim,

$$\Delta G = \varepsilon \sum_{i=1}^{nc} y_i (\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^0). \quad (2.3)$$

Se a fase original de composição global \mathbf{z} for estável o valor da energia livre de Gibbs correspondente G_0 será um mínimo. Neste caso, portanto, a separação em duas fases indicada deverá provocar um aumento de G , isto é, deverá ter-se $\Delta G(\varepsilon) \geq 0$, ou seja, de (2.3),

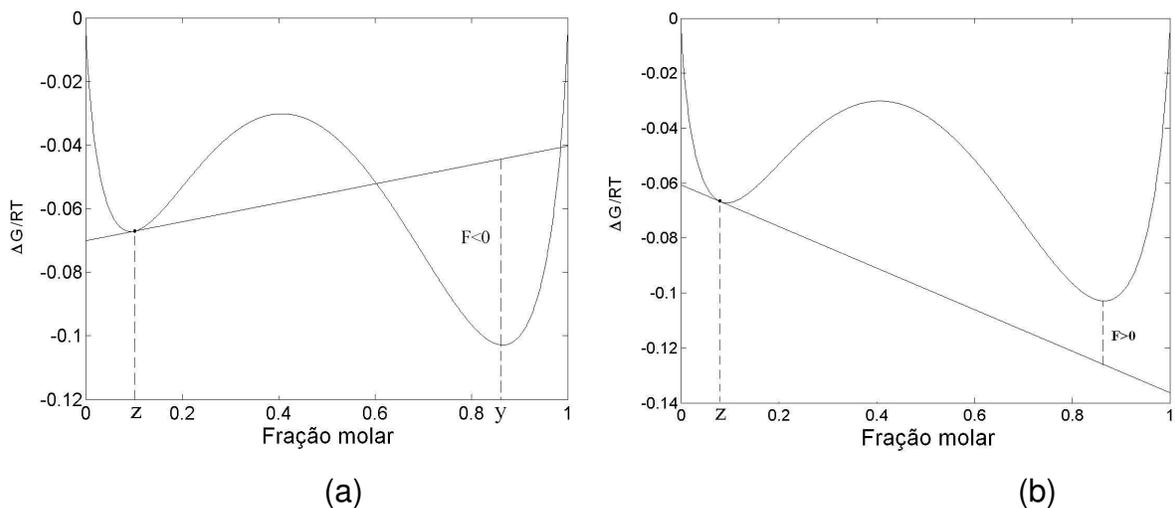
$$F(\mathbf{y}) = \sum_i y_i (\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^0) \geq 0 \quad (2.4)$$

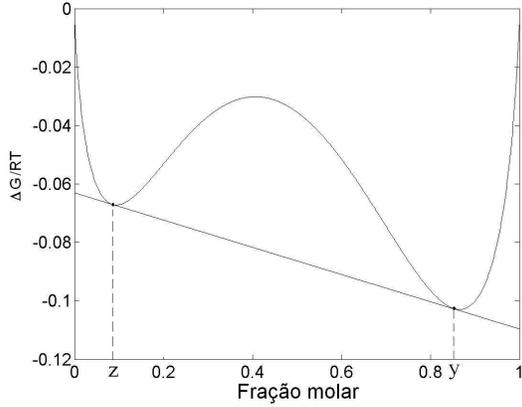
para toda a faixa de composições \mathbf{y} . A grandeza $F(\mathbf{y})$ definida por (2.4) representa a distância vertical entre o hiperplano tangente à superfície $G(\mathbf{x})$ no ponto

$\mathbf{x} = \mathbf{z}$ e essa superfície $G(\mathbf{x})$ no ponto $\mathbf{x} = \mathbf{y}$. Portanto, de acordo com (2.4), para que a fase cuja composição global é \mathbf{z} seja estável é necessário que a função $F(\mathbf{y})$ seja não-negativa para todos os pontos \mathbf{y} , ou seja, o hiperplano tangente à superfície $G(\mathbf{x})$ em $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ não deve interceptar essa superfície em nenhum ponto do espaço de fases \mathbf{y} .

Na Fig. 2.2a é mostrada a análise de estabilidade pelo critério do plano tangente de um sistema binário: a fase com a composição global \mathbf{z} é instável, pois, como pode ser visto, a tangente à curva $g(x)$ em \mathbf{z} intercepta a superfície. Porém, uma pequena redução de z torna a fase estável, como pode ser observado na Fig. 2.2b. No caso da Fig. 2.2c, o plano é tangente a $g(x)$ nos dois pontos z e y , e para todas as composições globais compreendidas no intervalo $[z,y]$ ocorre a separação de fases, com formação de duas fases em equilíbrio.

Considerando que os mínimos de $F(\mathbf{y})$ estão necessariamente contidos na região permissível definida por $1 \geq y_i \geq 0, i = 1, \dots, nc, \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1$, se a desigualdade (2.4) for válida para todos os mínimos de $F(\mathbf{y})$ ela também será válida para todos os valores de \mathbf{y} (MICHELSEN, 1982).





(c)

Figura 2.2. Análise de estabilidade pelo critério do plano tangente: (a) a fase de composição z é instável ($F < 0$ na faixa de valores de cerca de 0,6 até aproximadamente 0,95); (b) a fase de composição z é estável ($F > 0$ em toda faixa de composições) e; (c) sistema apresenta duas fases em equilíbrio de composições y e z para toda a faixa de composição global entre z e y.

($\Delta G/RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \gamma_i$, γ é o coeficiente de atividade)

Como as composições molares devem satisfazer a equação: $\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1$

tem-se que, $y_{nc} = 1 - \sum_{k=1}^{nc-1} y_k$, e, portanto, a função $F(\mathbf{y})$ toma a forma

$$F(\mathbf{y}) = [\mu_{nc}(\mathbf{y}) - \mu_{nc}^o] + \sum_{k=1}^{nc-1} y_k \{ [\mu_k(\mathbf{y}) - \mu_k^o] - [\mu_{nc}(\mathbf{y}) - \mu_{nc}^o] \}$$

Deste modo, os pontos de mínimo de $F(\mathbf{y})$ são dados por,

$$\frac{\partial F(\mathbf{y})}{\partial y_i} = \frac{\partial}{\partial y_i} \left\{ [\mu_{nc}(\mathbf{y}) - \mu_{nc}^o] + \sum_{k=1}^{nc-1} y_k \{ [\mu_k(\mathbf{y}) - \mu_k^o] - [\mu_{nc}(\mathbf{y}) - \mu_{nc}^o] \} \right\} = 0, \quad i = 1, \dots, nc-1$$

Após algumas transformações e usando a equação de Gibbs-Duhem, as condições de estacionaridade de $F(\mathbf{y})$ reduzem-se a,

$$\frac{\partial F}{\partial y_i} = [\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^o] - [\mu_{nc}(\mathbf{y}) - \mu_{nc}^o] = 0, \quad i = 1, 2, \dots, nc-1$$

ou,

$$\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^o(\mathbf{z}) = K(\mathbf{y}), \quad i = 1, 2, \dots, nc \quad (2.5)$$

onde $K(\mathbf{y})$ é um valor independente do componente escolhido. Obviamente, as soluções de (2.5), os pontos estacionários de $F(\mathbf{y})$, devem satisfazer à condição,

$$\sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \quad (2.6)$$

Portanto, a condição (2.4) será satisfeita, ou seja, a fase em questão será estável, se todos os valores de K achados por solução das Eqs. (2.5 e 2.6) forem não-negativos; caso contrário essa fase será instável, e o sistema com a composição global \mathbf{z} , em equilíbrio, será polifásico. Repare-se ainda que $\mathbf{y}=\mathbf{z}$ é uma solução trivial de (2.5 e 2.6)!

A Fig. 2.2a mostra ainda uma outra propriedade interessante da minimização da função distância do plano tangente: Se a desigualdade (2.4) for violada num ponto de mínimo \mathbf{y}' , isto é, se for $F(\mathbf{y}') < 0$, \mathbf{y}' será uma boa aproximação da composição de uma outra fase estável.

Pela sua generalidade e aparente simplicidade o método do plano tangente encontrou uma larga aceitação nas aplicações do cálculo de estabilidade de fases. Contudo, a solução do sistema de equações (2.5 e 2.6) apresenta uma dificuldade por se tratar de um sistema de equações não-lineares com soluções múltiplas, é extremamente difícil garantir que todos os pontos estacionários da função $F(\mathbf{y})$ sejam realmente encontrados. Por outro lado, se a inicialização do método não for adequada, pode acontecer que o método não convirja, ou convirja para a solução trivial. Este problema básico levou a um grande número de implementações do método do plano tangente, visando basicamente resolver o problema da inicialização (MICHELSEN, 1982, 1993, HEIDEMANN, 1983, CAIRNS & FURZER, 1990).

VAN DONGEN et al., (1983) e WASYLKIEWICZ et al. (1996) desenvolveram uma implementação do método do plano tangente transformando a solução do sistema de equações (2.5 e 2.6) na integração de um sistema gradiente. SUN & SEIDER (1995), por sua vez, usaram o método da continuação homotópica para localizar 'todos' os pontos estacionários da Função Distância do Plano Tangente.

HUA et al. (1996, 1999) e TESSIER et al. (2000) usaram métodos intervalares, incorporando a técnica IN/GB (combinação do método de Newton Intervalar com o método de Bissecção Generalizada, veja KEARFOTT & NOVOA, 1990, e SCHNEPPER & STADTHERR, 1996), para encontrar os pontos estacionários da função $F(\mathbf{y})$. Além de assegurar a determinação de todos os pontos estacionários, outra vantagem deste tipo de método é que não são necessárias estimativas

iniciais; pode-se iniciar a busca usando o intervalo de composições [0,1], e o próprio método irá reduzindo o tamanho deste intervalo até chegar à resposta com um grau de precisão desejado. O problema é que esta redução gradual pode-se tornar muito custosa computacionalmente (TESSIER et al., 2000). Além disto, para sistemas com mais de quatro componentes os tempos computacionais aumentam exponencialmente e podem impossibilitar o emprego do método (HUA et al. 1999).

MCDONALD e FLOUDAS (1995a,b) resolveram o problema de estabilidade de fases por minimização direta da função $F(\mathbf{y})$ para o caso envolvendo possíveis fases líquidas modeladas pelas equações NRTL ou UNIQUAQ, ou pelas equações de estado de WILSON e ASOG. O problema de minimização tem a forma,

$$\min F(\mathbf{y}) = \sum_{i=1}^{nc} y_i [\mu_i(\mathbf{y}) - \mu_i^o] = g(\mathbf{y}) - \sum_{i=1}^{nc} y_i \mu_i^o \quad (2.7)$$

$$SA: \sum_{i=1}^{nc} y_i - 1 = 0, \quad 0 \leq y_i \leq 1$$

onde $g(\mathbf{y})$ é a energia livre de Gibbs molar do sistema. Dependendo do modelo termodinâmico, os autores usaram o algoritmo de otimização global GOP (VISWESWARAN e FLOUDAS, 1996) ou um método 'Branch and Bound'.

2.2. O Problema da Divisão de Fases

O problema da divisão de fases pode ser colocado com toda a generalidade na forma seguinte,

$$\min G = \sum_{f=1}^F \left\{ \sum_{i=1}^{nc} n_{if} \bar{g}_{ig} \right\} \quad (2.8)$$

$$SA: \sum_{f=1}^F n_{if} = N_i, \quad N_i \geq n_{if} \geq 0, \quad i = 1, \dots, nc; f = 1, \dots, F$$

G é a energia livre de Gibbs do sistema; n_{if} e \bar{g}_{if} são respectivamente o número de moles do componente i e a energia livre de Gibbs parcial molar do mesmo

componente na fase f ; n_c é o número total de componentes, F o número de fases e N_i o número total de moles do componente i no sistema.

Quando colocado com toda esta generalidade, o problema da divisão de fases é extremamente complexo, pois o número de fases presentes no sistema em equilíbrio é desconhecido *a priori*. A solução deste problema, mesmo se F for conhecido, é ainda complicada pelo fato de poder ocorrer multiplicidade de soluções, das quais só uma é o mínimo global procurado.

Deste modo, a grande maioria dos métodos propostos para a solução do problema da divisão de fases parte de um conhecimento prévio do número de fases presentes no equilíbrio obtido pela solução do problema de estabilidade de fases discutida anteriormente. A determinação dos pontos estacionários de $F(\mathbf{y})$, além da sua aplicação para a análise de estabilidade, é útil na resolução do problema de divisão de fases. Com efeito, os pontos de mínimo de $F(\mathbf{y})$ constituem boas estimativas iniciais para o cálculo da composição das fases em equilíbrio no problema de divisão de fases (MICHELSEN, 1982)- Fig. 2.3.

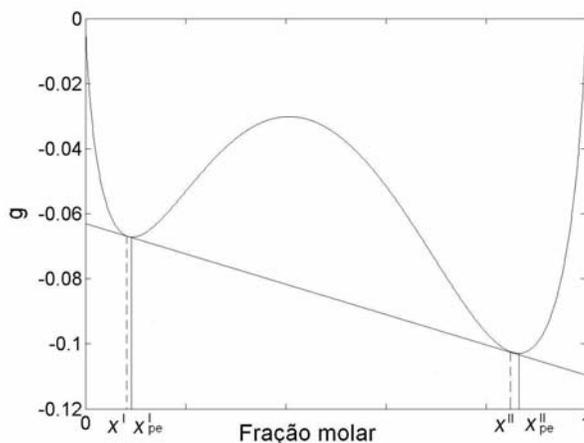


Figura 2.3. Análise pelo plano tangente: Relação entre os pontos estacionários, x^I_{pe} e x^{II}_{pe} , e as composições das fases em equilíbrio, x^I e x^{II} .

Uma técnica alternativa para resolver o problema da divisão de fases consiste em minimizar G e testar as soluções usando o método do plano tangente, para eliminar os mínimos locais (MCDONALD e FLOUDAS, 1995b, SOFYAN et al., 2003).

A minimização de G pode ainda ser feita impondo a condição de igualda-

de dos potenciais químicos sujeita aos balanços de massa (SUN e SEIDER, 1995),

$$\ln \phi_{if} x_{if} - \ln \phi_{ig} x_{ig} = 0, \quad i = 1, \dots, nc, \quad f = 1, \dots, F, \quad g \neq f \quad (2.9)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} (x_{if} - x_{ig}) = 0, \quad f = 1, \dots, F, \quad g \neq f \quad (2.10)$$

$$y_i - \sum_{f=1}^{F-1} \beta_f x_{if} - \left(1 - \sum_{f=1}^{F-1} \beta_f \right) x_{iF} = 0, \quad i = 1, \dots, nc \quad (2.11)$$

x_{if} e ϕ_{if} são respectivamente a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i na fase f e $\beta_f = N_f/N$, sendo N_f e N respectivamente o número total de moles na fase f e no sistema.

Um outro problema que está intimamente relacionado com o problema de equilíbrio de fases é o de *localizar todos os azeótropos* presentes num dado sistema. O conhecimento da composição e do ponto de ebulição dos azeótropos é fundamental para a compreensão do comportamento de fases no equilíbrio líquido-vapor para misturas não-ideais. Por outro lado, o conhecimento dos azeótropos é importante porque eles constituem limitações nas operações de separação que é necessário conhecer. Além disso, este conhecimento pode ser usado para a construção de mapas de curvas residuais usados no projeto e síntese de operações de separação (DOHERTY e PERKINS, 1978, WIDAGDO e SEIDER, 1996).

O cálculo dos azeótropos homogêneos e heterogêneos de um sistema pode ser feito por solução da equação.

$$f(\mathbf{z}) = \mathbf{y} - \mathbf{z} = 0 \quad (2.12)$$

$$\text{SA: } \sum_{i=1}^{nc} x_{if} - 1 = 0, \quad \sum_{i=1}^{nc} y_i - 1 = 0, \quad z_i = \sum_{f=1}^F \beta_f x_{if}, \quad 1 - \sum_{f=1}^F \beta_f = 0 \quad (2.13)$$

$$y_i = \frac{\gamma_{if}}{\phi_i} P_i^s x_{if}, \quad i = 1, \dots, nc; \quad f = 1, \dots, F \quad (2.14)$$

$$x_{if} \geq 0, y_i \geq 0, \beta_f \geq 0, \quad i = 1, \dots, nc; \quad f = 1, \dots, F \quad (2.15)$$

\mathbf{z} é a composição global do azeótropo líquido, formado por F fases líquidas de composição \mathbf{x}_f , $f = 1, \dots, F$, sendo β_f a fração molar de cada fase, \mathbf{y} é a composição da fase vapor em equilíbrio com cada uma das fases líquidas. ϕ_i e γ_{if} são respectivamente coeficientes de fugacidade e de atividade, e P_i^s é a pressão de saturação do componente i puro.

FIDKOWSKI et al. (1993) propuseram um método de continuação homotópica que permite resolver o sistema de equações (2.10 – 13) para o caso de azeótropos binários. Este método foi depois generalizado para o caso de azeótropos heterogêneos por ECKERT & KUBICEK (1997). MAIER et al. (1998), apresentaram um método intervalar para cálculo dos azeótropos homogêneos, e WASYLKIEWICZ et al. (1999), por sua vez, desenvolveram o método da homotopia de FIDKOWSKI et al. (1993) para o cálculo de todos os azeótropos homogêneos e heterogêneos em misturas multicomponentes.

Os métodos discutidos até aqui para a solução de problemas de equilíbrio de fases são métodos ditos globais. Vários outros métodos têm sido desenvolvidos para a solução destes problemas, os quais procuram ser computacionalmente mais rápidos. Para tal, estes métodos recorrem a conhecimento existente *a priori* sobre o sistema, e são normalmente aplicáveis a tipos específicos de sistemas. Dentre esses métodos destaca-se o desenvolvido por PHAM & DOHERTY (1990), eficaz para a maioria dos sistemas com importância em destilação azeotrópica. Entre as vantagens do método estão a simplicidade e sua capacidade de reconhecer regiões metaestáveis. A utilização do método é baseada na obtenção da chamada temperatura máxima, T_{max} . Este método e a sua implementação são discutidos no ANEXO 1.

Os métodos convencionais usados para a solução de problema de equilíbrio de fases, e, em particular, do ELV, são todos eles baseados numa equação de estado. As equações de estado envolvem normalmente um elevado número de parâmetros de interação e de regras de mistura de natureza experimental. Por outro lado, estes métodos são de natureza iterativa, o que resulta em uma elevada carga computacional na simulação dos processos.

2.3. As Redes Neurais Artificiais

Entre as diversas alternativas testadas para a aceleração dos cálculos de equilíbrio de fases destaca-se o recurso às Redes Neurais Artificiais. As Redes Neurais Artificiais vêm sendo aplicadas em diversas áreas da Indústria de Processos Químicos, tais como a Modelagem Estática e Dinâmica, o Controle Preditivo com Modelo, a Identificação e a Diagnose de Falhas, etc. (LENNOX et al., 2001). SHARMA et al., 1999, empregaram RNAs na predição do ELV usando o algoritmo de retropropagação para os sistemas metano-etano e amônia-água. URATA et al. (2002) aplicaram RNAs à estimação do ELV em sistemas binários contendo hidrofluoréteres. CHOUAI et al. (2002), aplicaram RNAs para a representação de dados PVT e de outras propriedades termodinâmicas obtidas por derivação (entalpias, entropias, etc.) de fluidos refrigerantes. GANGULY (2003), aplicou RNAs com Funções de Base Radial ao cálculo do ELV de sistemas binários e ternários. MOHANTY (2005), estudou a aplicação de RNAs ao cálculo do ELV de sistemas binários usados em extração supercrítica, baseando este estudo na necessidade de desenvolver métodos alternativos para o cálculo do ELV a fim de acelerar as aplicações em tempo real da simulação e controle de processos.

As Redes Neurais (RNs) surgiram da tentativa de se modelar matematicamente o comportamento cerebral de seres inteligentes. Portanto, a unidade fundamental de uma RN é, como no cérebro, o neurônio; uma RN é formada pela interligação de diversos neurônios entre si. A estas conexões dá-se o nome de sinapses. Por meio destas um estímulo se propaga, e sua conformação permite que conhecimento seja armazenado

Em RNs, a existência de uma ligação entre neurônios é evidenciada por meio de valores numéricos, os pesos sinápticos, obtidos mediante um processo de “aprendizado” ou “treinamento”. Ou seja, a RN “aprende” a responder adequadamente a certo “estímulo” absorvendo um padrão pré-estabelecido de entrada-saída. Tal processo nada mais é do que um processo de ajuste de parâmetros e para tanto, é requerido um conjunto de padrões que descrevem a relação entre os estímulos e as respostas. Para alguns tipos de redes neurais são usadas técnicas de treinamento *não-supervisionado*, que não exigem tal conjunto *a priori* de padrões. Porém, para a maioria dos tipos de redes neurais é usado um método de treinamento *supervisionado*, que exige a disponibilidade de um tal conjunto de da-

dos.

Na maioria dos casos os neurônios de uma RN são organizados em camadas, sendo normalmente uma camada de entrada, outra de saída e uma ou mais escondidas. Os neurônios de uma camada podem se conectar de diversas maneiras a outros da mesma camada, ou de outras camadas e a si próprios. O tipo de aplicação para a qual a RN está sendo projetada é que privilegia um determinado tipo de ligação.

A resposta de um neurônio matemático é um valor numérico que depende dos valores de suas entradas (que por sua vez podem ser saídas de outros neurônios) e da sua função de ativação (ou função de transferência). Geralmente todos os neurônios de uma camada utilizam a mesma função de ativação. Porém nem todas as camadas precisam ser caracterizadas por uma mesma função de transferência. A escolha desta depende ainda do tipo de algoritmo que será usado no treinamento.

Outra característica importante das redes neurais é a capacidade de generalização, isto é, de responder convenientemente a um estímulo desconhecido.

A seguir são brevemente discutidos os problemas do projeto, da síntese e da utilização de dois tipos básicos de RNs:(1) As *Redes Multicamadas com Ligações Diretas (Feedforward)*, também conhecidas como *Perceptrons*; (2) As *Redes de Funções de Base Radial*, em particular as *Redes Neurais Probabilísticas*.

2.3.1. Redes Neurais Multicamadas com Ligações Diretas (Perceptrons)

Os perceptrons são o tipo de RN mais populares, devido à sua larga faixa de aplicabilidade, podendo ser usadas para classificação, aproximação de funções lineares e não-lineares e controle de processos, dentre outras. A simplicidade de sua estrutura também é uma vantagem. Elas são compostas por uma camada de entrada, uma ou mais camadas escondidas e uma de saída; os neurônios de uma camada só têm ligações com os neurônios da camada adjacente (Figura 2.4).

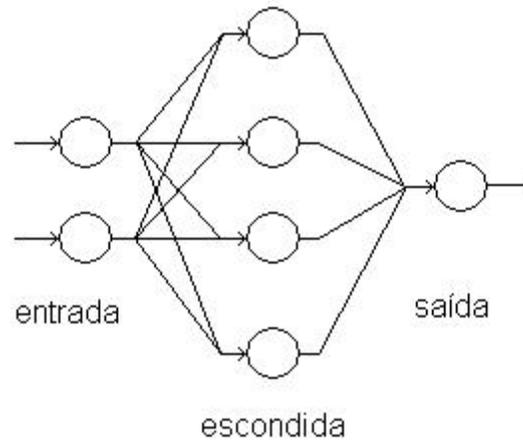


Figura 2.4. Estrutura básica de um perceptron com uma camada escondida. As linhas entre os neurônios (círculos) representam os pesos sinápticos.

A saída de um neurônio, s , um escalar, depende do vetor das entradas, \mathbf{e} , de acordo com a relação geral,

$$s = f(\mathbf{P}\mathbf{e} + b) \quad (2.16)$$

f é a função de ativação, \mathbf{P} é a matriz dos pesos sinápticos, e b é o limiar de ativação do neurônio. As entradas contidas em \mathbf{e} são as entradas da RN, se o neurônio estiver na primeira camada escondida, ou as saídas da camada anterior, se o neurônio pertencer a outra camada escondida ou à camada de saída. A matriz \mathbf{P} é uma matriz $S \times N$,

$$\mathbf{P} = \begin{vmatrix} P_{1,1} & P_{1,2} & \dots & P_{1,N} \\ P_{2,1} & P_{2,2} & \dots & P_{2,N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ P_{S,1} & P_{S,2} & \dots & P_{S,N} \end{vmatrix}$$

onde N é a dimensão de \mathbf{e} e S é o número de neurônios na camada em questão. O limiar de ativação, b , serve para puxar a entrada das camadas escondidas e de saída para a área de trabalho da função de ativação. O valor do limiar é sempre igual à unidade, mas ele tem um parâmetro ajustável associado que acaba sendo chamado por este nome. Este último é obtido juntamente com os pesos sinápticos durante o treinamento.

Existem diversas funções de ativação, e cada camada de neurônios pode ser caracterizado por uma função de ativação diferente. Normalmente, na camada

de saída é utilizada uma forma funcional linear, enquanto nas escondidas é usada uma função sigmóide. Entre as funções de ativação sigmóides mais usadas estão a *logística*,

$$f = \frac{1}{1 + e^{-x}}, \quad (2.17)$$

e a tangente hiperbólica (*tanh*):

$$f = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad (2.18)$$

Estas funções atendem aos requisitos fundamentais para uma função de ativação:

1– Elas são monótonas, contínuas e limitadas ($[0,1]$ e $[-1,1]$, respectivamente);

2– Elas são diferenciáveis, requisito necessário para métodos de treinamento como o de retropropagação, que utiliza o algoritmo de gradiente descendente.

Uma vez que o tipo de ligações entre os neurônios e as suas camadas está fixado, para definir a topologia da rede resta determinar o número de camadas escondidas, o número de neurônios em cada uma delas e a função de ativação. O número de entradas e saídas é normalmente conhecido, em função de um estudo prévio.

Os números de neurônios nas camadas de entrada e saída são iguais aos números de entradas e saídas da rede, respectivamente.

A escolha da função de ativação de cada uma das camadas escondidas não é muito complicada, pois a função logística e a 'tanh' produzem normalmente resultados semelhantes. Porém a determinação do número de camadas escondidas e do número de neurônios de cada camada não é tão fácil. Um número excessivo leva a rede a memorizar (*overfitting*) os padrões apresentados no treinamento e, por conseguinte à perda de capacidade de generalização. Por outro lado, uma quantidade reduzida produz uma rede com precisão limitada. Isto torna a busca pelo tamanho ideal (número total de neurônios nas camadas escondidas)

de uma RN complicada. Caso de disponha de um número suficientemente elevado de padrões de treinamento, dificilmente a rede terá problemas com a memorização dos padrões (DEMUTH & BEALE, 2004). Porém, se não for este o caso devem ser usadas técnicas de melhoria de generalização.

A normalização dos padrões produz um aumento na eficiência do treinamento (DEMUTH & BEALE, 2004). Este procedimento re-aloca os dados em uma faixa reduzida, normalmente entre $[-1,1]$, de acordo com a equação,

$$en = \frac{2(e - e_{\min})}{e_{\max} - e_{\min}} - 1 \quad (2.19)$$

onde o índice *min* representa o valor mínimo e *max* o máximo e *en* é o valor de *e* normalizado entre $[-1,1]$. Sem esta redução os valores originais poderiam ser muito elevados para a rede usá-los.

Antes do treinamento de uma rede neural são necessárias estimativas iniciais dos pesos sinápticos e limiares de ativação. A escolha destas grandezas é importante para a velocidade de convergência do processo de busca pelos valores ideais. O procedimento de inicialização deve atribuir valores aleatórios, para evitar que o treinamento seja conduzido a mínimos locais ou então que ele seja muito demorado. NGUYEN & WIDROW (1990) apresentaram um método no qual os valores são distribuídos no intervalo $[-0,5, 0,5]$ de maneira uniforme, tornando o treinamento mais rápido do que a inicialização puramente aleatória.

Treinamento de perceptrons

Uma vez que a topologia da rede neural foi definida e os padrões de treinamento obtidos e normalizados, esta pode ser treinada. Entretanto, na realidade ela precisará ser treinada e reconstruída várias vezes antes que as configurações definitivas sejam encontradas. O processo de treinamento consiste basicamente em ajustar os pesos sinápticos e os limiares de ativação de maneira que a função desempenho da rede seja minimizada.

Existem vários *tipos de treinamento* de redes neurais, tais como o supervisionado, o não-supervisionado e o por reforço. O treinamento supervisionado é o mais comum. Ele requer que cada padrão usado na entrada tenha uma saída cor-

respondente, e esta, após cada iteração (ou época), é comparada com a saída calculada. A diferença entre elas é usada para calcular a correção a ser feita nos pesos sinápticos e nos limiares de ativação. O treinamento não-supervisionado não requer dados de saída antecipados. Normalmente este tipo é usado para classificar as entradas em diversas classes e durante o processo a rede neural “descobre” a qual grupo cada entrada pertence. O último tipo é um misto dos dois primeiros. A primeira fase é feita sem supervisão, mas em seguida a saída é comparada com um padrão de saída.

O treinamento pode ser feito de dois *modos*, aquele em que as correções nos pesos sinápticos e limiares de ativação só são feitas após uma época, isto é, após a apresentação de todo o conjunto de treinamento. Este é chamado de treinamento por batelada. O outro é o treinamento por padrão (ou incremental) no qual a atualização dos parâmetros da rede neural é feita após cada iteração, ou seja, após a passagem de cada padrão. Na grande maioria das vezes escolhe-se o tipo de treinamento supervisionado e o modo batelada.

Para perceptrons na grande maioria dos casos usa-se o algoritmo de *retropropagação dos erros*, também chamado de algoritmo de propagação reversa. Seu funcionamento é simples e pode ser resumido nos seguintes passos:

- 1 – São escolhidas estimativas iniciais para os pesos sinápticos e limiares de ativação;

- 2 – Os neurônios da camada de entrada são excitados e produzem uma saída que é introduzida nos neurônios da próxima camada e assim por diante até a camada de saída.

- 3 – Os valores calculados pela camada de saída são comparados às saídas originais;

- 4 – Por meio dos erros calculados no item 3, os pesos sinápticos e limiares de ativação são corrigidos. Este processo ocorre no sentido da camada de saída para a camada de entrada, daí o nome de retropropagação dos erros.

- 5 – Os passos 2 – 4 são repetidos até que o erro esteja dentro da precisão desejada.

O cálculo das correções que serão aplicadas aos pesos sinápticos e aos limiares de ativação pode ser tratado como um problema de otimização não-linear, mas técnicas heurísticas também podem ser usadas. Os métodos mais comuns são o método do máximo declive (*'steepest descent'*, original do algoritmo de retropropagação), o método do gradiente conjugado, o método de Newton e o método de Levenberg-Marquardt (DEMUTH & BEALE, 2005; HAYKIN, 1994; HAGAN & MENHAJ, 1994).

Generalização em Perceptrons

Uma das grandes vantagens da aplicação de RNs é sua capacidade de generalização, isto é, a capacidade de responder adequadamente à uma entrada diferente das apresentadas durante o treinamento. Esta característica está relacionada com o número de neurônios das camadas escondidas, com o tamanho do conjunto de treinamento e com a complexidade inerente do problema. Obviamente, não se pode alterar este último parâmetro (HAYKIN, 1994). Pode-se trabalhar de duas maneiras com os outros dois:

- a) Manter a topologia fixa e buscar o tamanho ideal do conjunto de treinamento ou;
- b) Manter o conjunto de treinamento fixo e determinar a melhor topologia.

Como, em problemas de engenharia o tamanho do conjunto de treinamento normalmente é fixo, então geralmente emprega-se a segunda opção. O grande problema desta é quando existe um número exagerado de neurônios nas camadas escondidas a RN memoriza os padrões usados no treinamento. Isto leva a um valor muito reduzido da função desempenho para este grupo, mas a capacidade de generalização é enfraquecida.

Para aumentar a capacidade de generalização das RNs diferentes técnicas têm sido aplicadas. Entre elas, DEMUTH & BEALE (2004) citam três métodos:

- 1- O primeiro consiste em aumentar gradativamente o número de neurônios até que a precisão seja razoável. Assim, a rede não terá "força" suficiente para memorizar os padrões;

2- Outra técnica é a de *parada antecipada*. Nesta o conjunto de padrões é dividido em três partes. O primeiro é o conjunto de treinamento, que é usado no ajuste dos parâmetros da rede. O segundo, o de validação, é usado durante o treinamento. O erro obtido pela rede para este conjunto é usado para monitorar a ocorrência de memorização. Se este aumentar consistentemente o treinamento cessa e os parâmetros calculados no seu mínimo devem ser usados. O conjunto de testes serve para comparar modelos e para verificar se a divisão dos conjuntos foi bem feita. Se for assim o número de iterações para qual o mínimo dos erros foi encontrado será próximo para os dois últimos conjuntos.

3- A última é chamada *regularização*. Esta foi proposta por TIHONOV (1963) para a solução de problemas mal-comportados (*ill-posed*) por meio de dados prévios sobre o comportamento do problema, tal como a superfície de resposta entrada-saída (HAYKIN, 1994). Seu funcionamento é baseado na otimização da relação entre o ajuste dos dados e a redução da norma da solução, mediante o uso de uma função desempenho que leve ambas em consideração.

No caso de Perceptrons a função desempenho, E_P , é a média dos quadrados dos erros, isto é:

$$E_P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (d_i - c_i)^2 \quad (2.20)$$

onde N é o número de padrões de treinamento, d é o valor desejado, c o valor calculado pela rede neural.

A função desempenho usada pelo método da regularização possui um termo adicional que depende das propriedades geométricas da rede neural. DAN FORESEE & HAGAN (1997) apresentam a seguinte relação:

$$E_T = \beta E_P + \alpha E_R \quad (2.21)$$

onde: E_T é a função desempenho "total", α e β são conhecidos como parâmetros de regularização e E_R é a média dos quadrados dos pesos sinápticos e limiares de ativação da rede, dada por:

$$E_R = \frac{1}{N_P} \sum_{i=1}^{N_P} W_i^2 \quad (2.22)$$

onde N_p é o número total de pesos sinápticos e limiares de ativação da rede neural e W é o vetor que contém os valores destes.

Já DEMUTH & BEALE (2004) propuseram o uso da seguinte equação:

$$E_T = \varphi E_P + (1 - \varphi) E_R \quad (2.23)$$

onde φ é a razão de desempenho.

A determinação dos valores de α e β ou de φ é o grande problema na aplicação das técnicas de regularização. Caso um valor inadequado for atribuído, pode ocorrer memorização ou então a rede neural pode ser incapaz de responder com a precisão necessária. A escolha destes valores também determina o objetivo do treinamento, ou seja, se β predominar (ou φ for elevado) a ênfase será dada à redução da função desempenho; já se α predominar (ou φ for reduzido) a preocupação quanto aos valores dos pesos sinápticos e limiares de ativação é maior. Neste último caso, redes com resposta mais suave serão obtidas; enquanto que no primeiro caso, maior precisão será alcançada.

A determinação dos valores ótimos dos parâmetros de regularização pode ser feita através da lei de Bayes (MACKAY, 1992). A técnica de regularização que usa a lei de Bayes na otimização dos parâmetros de regularização é conhecida como *regularização Bayesiana* (DAN FORESEE & HAGAN, 1997).

O procedimento empregado para o cálculo de α e β pode ser resumido nos seguintes passos (DAN FORESEE & HAGAN, 1997):

- 1) Inicializar α e β , os pesos sinápticos e os limiares de ativação;
- 2) Computar um passo do algoritmo de Levenberg-Marquardt para minimizar a função desempenho (Eq. 2.21), sendo a matriz Hessiana necessária obtida pela equação

$$\mathbf{H} \approx \beta \mathbf{J}^T \mathbf{J} + \alpha \mathbf{I} \quad (2.24)$$

- 3) Calcular o número efetivo de parâmetros, $\gamma = N_p - 2\alpha \text{tr}(\mathbf{H})^{-1}$, usando a matriz Hessiana já calculada no passo 2;

- 4) Calcular $\alpha = \gamma \cdot (2E_R)^{-1}$ e $\beta = (N - \gamma) \cdot (2E_P)^{-1}$;

5) Repetir os passos 2 – 4 até atingir a convergência.

Pode-se perceber que os valores dos parâmetros de regularização variam após cada iteração, contudo a partir de algumas iterações a sua variação se torna insignificante, sendo encontrada a convergência.

Mesmo que o número de neurônios na camada escondida seja elevado, caso a técnica de regularização Bayesiana for usada nunca ocorrerá memorização (DEMUTH & BEALE, 2004). Mas, alguns testes podem ser feitos para otimizar o tamanho da rede neural. Inicialmente, o valor de γ é verificado; caso este seja próximo ao valor de N_p é sinal que mais neurônios podem ser adicionados. Este processo é repetido até que o número efetivo de parâmetros se torne constante. Neste ponto, além de γ também E_P e E_R serão similares.

Validação e Número de Padrões no Conjunto de Treinamento

Depois do treinamento o perceptron precisa ter seus resultados validados. Para isso pode usar-se o método de validação cruzada; a aplicação deste método exige que o conjunto de padrões de entrada-saída seja dividido entre o conjunto de treinamento e o de teste. O procedimento é simples: depois do treinamento o perceptron simula o conjunto de testes e o erro obtido é analisado, se este for muito elevado em comparação com o erro do conjunto de treinamento, pode ter havido memorização e uma nova topologia para a rede deve ser sugerida. Segundo HAYKIN (1994), o número de padrões necessário para o conjunto de treinamento deve ser pelo menos dez vezes maior que o número de pesos sinápticos do perceptron.

2.3.2 – Redes de Funções de Base Radial (FBRs)

De acordo com GIROSI & POGGIO (1990), a elaboração deste tipo de RNs é baseada no preceito que uma função contínua e limitada sobre um certo intervalo pode ser considerada como sendo a sobreposição de diversas funções Gaussianas, que podem ser implementadas por pares de neurônios com função de ativação sigmóide na camada oculta. Em 1991, PARK & SANDBERG propuse-

ram a utilização de uma função de ativação Gaussiana de base radial. A função de ativação Gaussiana é caracterizada pelos vetores média, \mathbf{m}_j , $1 < j < n$, sendo n o número de neurônios na camada escondida, e pela matriz Covariância, \mathbf{K}_j . Os valores de \mathbf{m}_j são os valores máximos (centros) da resposta do neurônio j e \mathbf{K}_j , reflete a distância radial máxima (também chamada largura da função) em relação ao centro, como ilustrado na Fig. 2.5.

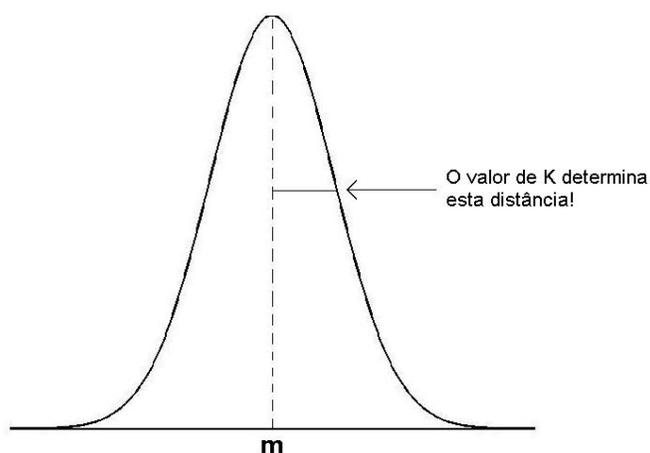


Figura 2.5. Características de uma curva Gaussiana.

Redes neurais que usam este tipo de função de ativação são chamadas de Redes de funções de base radial (KOVÁCS, 1996). A topologia deste tipo de rede é simples, composta por uma camada de entrada, apenas uma escondida e uma de saída.

O treinamento de FBRs consiste na determinação dos valores de \mathbf{m}_j , \mathbf{K}_j e dos pesos sinápticos dos neurônios da camada de saída.

Na primeira fase do treinamento são obtidos os valores dos dois primeiros conjuntos de parâmetros. Nesta podem ser usadas técnicas de *análise de agrupamentos*, que consiste no fato que os padrões de treinamento tendem a se agrupar em classes ou faixas de valores. KOVÁCS (1996) cita o método da força bruta, no qual se usa um neurônio na camada escondida para cada padrão de treinamento existente. A função de ativação Gaussiana de cada um dos neurônios é centrada em cada vetor de entrada, assim, $\mathbf{m}_j = \mathbf{x}_j^d$ e simétrica, isto é, $\mathbf{K}_j = \sigma_j^2 \mathbf{I}$, sendo σ o desvio padrão [também conhecido como fator de espalhamento (*spread*) e

fator de suavização (*smoothing factor*)] ou σ^2 a variância e \mathbf{I} a matriz identidade. Assim sendo, \mathbf{K}_j é uma matriz diagonal. Outras técnicas podem ser usadas nesta fase, tais como a apresentada por BILLINGS & ZHENG (1995) que utiliza um algoritmo genético para a obtenção dos centros.

Na segunda fase são obtidos os valores dos pesos sinápticos da camada de saída. Os neurônios desta têm funções de ativação lineares. Assim sendo, o algoritmo de retropropagação pode ser aplicado.

Em 1990, SPECHT apresentou outro tipo de rede neural que utiliza funções de ativação gaussiana, a rede neural probabilística (RNP), que será detalhada a seguir.

2.3.3 – Redes Neurais Probabilísticas (RNPs)

Nas RNPs, uma estratégia de classificação Bayesiana é embutida em uma FBR, o que a torna um classificador ótimo em termos de minimização da possibilidade de classificação errônea. Porém, diferentemente das demais FBRs, as RNPs são usadas apenas em problemas de classificação (BERTHOLD & DIAMOND, 1998). Uma das vantagens das RNPs é que estas oferecem um meio de interpretar a estrutura da rede através de funções densidade de probabilidades (PDFs). A seguir será discutido como é feito o cálculo destas e também o que é e como é introduzida a estratégia de decisão Bayesiana nas RNPs.

Funções densidade de probabilidade (PDF)

Uma PDF, $f(x)$, é uma função que descreve a probabilidade de se encontrar uma variável randômica em certo intervalo $[a,b]$ e que possui as seguintes propriedades:

1) $dP = f(x)dx$

2) $f(x) \geq 0$, para todo x ;

3) $\int_a^b f(x)dx = 1$

onde dP é a probabilidade de encontrar a variável no intervalo $[x, x + dx]$.

As PDFs mais comuns são a normal e a exponencial. A primeira é importante porque apresenta distribuição de densidades na forma de uma Gaussiana, média zero e desvio padrão igual à unidade. A forma padrão é dada pela equação:

$$f(x) = \frac{e^{-x^2/2}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.25)$$

A segunda surgiu do estudo de distribuições de Poisson, as quais expressam a probabilidade de um número de eventos ocorrerem em um tempo determinado conhecendo-se a taxa de ocorrência e considerando que estes são independentes do tempo desde o último evento.

Com uma PDF pode-se obter o valor esperado de uma variável randômica, X , se este existir, por meio de:

$$\bar{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} xf(x)dx \quad (2.26)$$

Para o uso com RNPs é mais conveniente usar valores estimados da PDF. Os métodos mais utilizados são conhecidos como *janelas de Parzen*, os quais aproximam assintoticamente a PDF, desde que esta seja contínua e suave. Uma janela de Parzen particularmente útil para uso com RNPs é a função Gaussiana esférica centrada nos padrões de treinamento:

$$f_j(x) = \frac{1}{(2\pi)^{s/2} \sigma^s M_j} \sum_{i=1}^{M_j} \exp\left[\frac{-(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{ji})^T (\mathbf{x} - \mathbf{x}_{ji})}{2\sigma^2}\right] \quad (2.27)$$

onde: \mathbf{x}_{ji} é o i -ésimo vetor dos padrões de treinamento (ou simplesmente vetor de treinamento) da classe j , ou seja, o centro da janela; \mathbf{x} é o vetor dos padrões de teste, M_j é o número de padrões de treinamento e s é o tamanho do vetor \mathbf{x} .

A utilização deste método possibilita o cálculo da PDF a partir de dados disponíveis, os quais podem ser incompletos e até certo ponto imprecisos.

Estratégias de Decisão Bayesiana

As estratégias de decisão Bayesianas para classificação são desenvolvi-

das buscando a minimização do “risco esperado”. Isto é feito mediante a aplicação da lei de Bayes. Para tanto, assume-se que as perdas recorrentes de uma classificação errada são todas iguais e que uma classificação correta tem perda zero. A lei de decisão de Bayes diz que um padrão \mathbf{x} pertencerá à classe C_j , ou seja $d(\mathbf{x})=C_j$, se:

$$P(C_j)p(\mathbf{x}|C_j) \geq P(C_i)p(\mathbf{x}|C_i) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (2.28)$$

onde: $P(C_j)$ é a probabilidade do padrão pertencer à classe C_j sem levar em conta qual o padrão investigado, isto é, a probabilidade *a priori*. Sendo que existem N classes. $p(\mathbf{x}|C_j)$ é a PDF do padrão \mathbf{x} pertencer à classe C_j , isto é, a probabilidade condicional *a priori* de \mathbf{x} para cada classe.

Os termos a esquerda e a direita da inequação (2.28) são as funções de decisão de Bayes, $g_j(\mathbf{x})$ e $g_i(\mathbf{x})$, para as classes C_j e C_i , respectivamente. Na Fig. 2.6 é ilustrado o procedimento de decisão de Bayes para um problema de classificação com duas classes e $s=1$. Para o caso de x_1 , $g_2(x_1) > g_1(x_1)$, então a probabilidade de que esta entrada pertença à classe 2 é maior. Já para x_2 , a classe com maior função decisão é a 1, então de acordo com a lei de decisão de Bayes a conclusão é que x_2 faz parte desta classe.

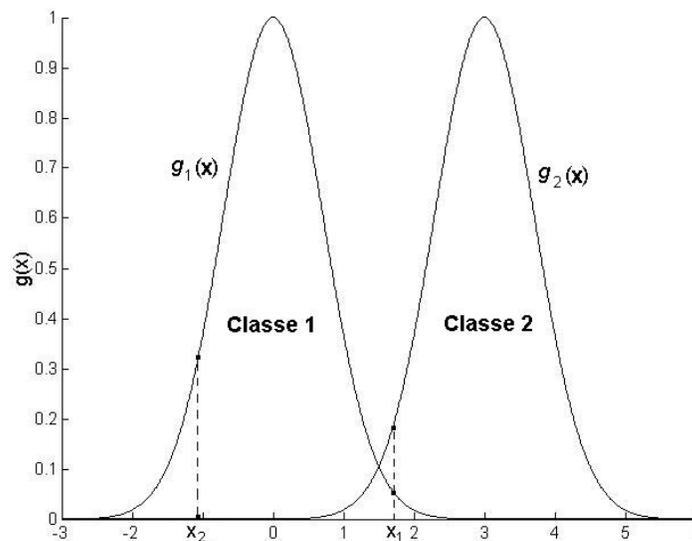


Figura 2.6. Exemplo de aplicação da estratégia de decisão de Bayes.

Topologia das RNPs

A topologia das RNPs é parecida com a dos perceptrons, mas é limitada a possuir quatro camadas; a de entrada, a dos padrões, a de soma e a de saída (Fig. 2.7).

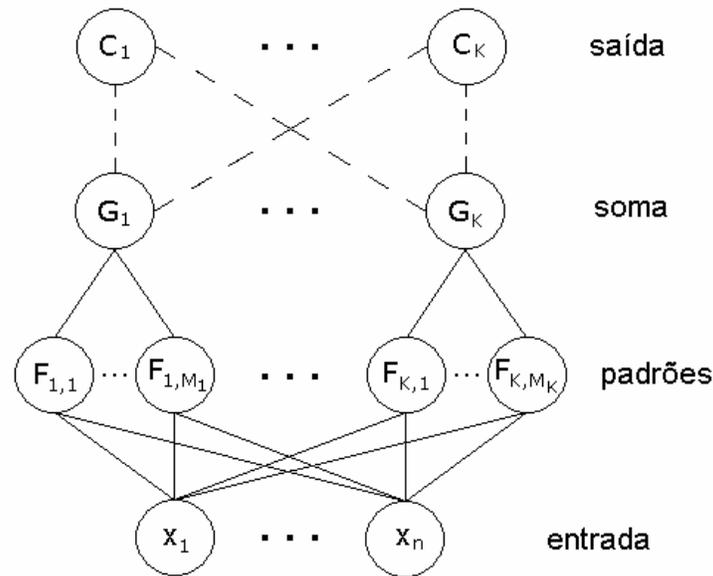


Figura 2.7. Topologia de uma rede neural probabilística.

Quando um sinal $\mathbf{x}=(x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ é aplicado aos n neurônios da camada de entrada ele é enviado à camada dos padrões. Nesta calcula-se a distância entre o valor apresentado e o das entradas usadas no treinamento. Isto é feito usando a equação (aqui será apresentada uma implementação um pouco diferente da apresentada por SPECHT (1990), que utiliza a Eq. 2.27 com o termo exponencial normalizado):

$$F_{k,i}(\mathbf{x}) = \frac{1}{(2\pi)^{s/2} \sigma^s} \exp\left[-\frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{k,i}\|^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2.29)$$

O índice $k=1,2,\dots,K$ refere-se à classe e o índice $i=1,2, \dots, M_k$ ao número de neurônios da classe k .

A saída da camada dos padrões é conduzida à camada de soma. Nesta são calculadas as aproximações das PDFs condicionais de cada classe usando os valores calculados de $F_{k,i}$, assim:

$$G_k(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{M_k} w_{k,i} F_{k,i}(\mathbf{x}) \quad k=1, \dots, M_k \quad (2.30)$$

onde: $w_{k,i}$ são coeficientes positivos, cuja soma para cada k , é igual a unidade. G_k é a função decisão de Bayes de cada uma das classes. Os sinais de todos os neurônios da camada de soma são então comparados e aquele que possuir o valor maior determina a qual classe a entrada pertence.

Treinamento de RNPs

O treinamento de RNPs é muito simples. Os pesos sinápticos da camada dos padrões são obtidos pela transposição do vetor das entradas e os limiares de ativação são ajustados pela relação $(0,8326/\text{fator de espalhamento})$. Desta forma, o fator de espalhamento é o único parâmetro que pode ser ajustado para otimizar a capacidade de classificação de uma RNP. Os pesos sinápticos da camada de soma são iguais aos valores dados às classes. As superfícies de decisão da RNP aproximam-se das fronteiras Bayesianas ótimas quando o número de padrões de treinamento é aumentado. Além disto, estas podem ser ajustadas por meio do fator de espalhamento.

Validação em RNPs

O método da validação cruzada também é usado para RNPs, ou seja, o conjunto de padrões é separado nos grupos de treinamento e testes. O procedimento de aplicação é o mesmo dos perceptrons. Porém, neste caso o tamanho do conjunto de treinamento deve ser otimizado para garantir que as superfícies de decisão se aproximem das fronteiras ótimas do classificador Bayesiano. Desta forma, é conveniente realizar testes para determinar o tamanho ideal do conjunto de treinamento.

2.3.4 – RNPs x Perceptrons

Como pode ser visto o treinamento é muito mais simples que o usado em perceptrons (retropropagação), o que o torna muito mais rápido. SPECHT (1990)

comenta que o treinamento de RNPs pode ser até 100.000 vezes mais rápido que o treinamento de perceptrons. Isto facilita a aplicações de técnicas de treinamento on-line. Entretanto, a simulação de uma RNP tende a ser mais demorada que a de um perceptron devido à necessidade de manipular muitos neurônios. Conseqüentemente, a memória computacional requerida nesta fase também é muito superior. Porém, esta desvantagem acaba sendo atenuada, pois nos perceptrons treinados com o algoritmo de Levenberg-Marquardt, esta exigência também precisa ser cumprida.

Outro fator importante é o tempo gasto na determinação da topologia. Para RNPs, o único parâmetro que precisa ser ajustado é o fator de espalhamento, mas isto pode ser feito rapidamente por meio do método de tentativa e erro. Já o número de neurônios na(s) camada(s) escondida(s) dos perceptrons é muito mais oneroso, mesmo usando o método de regularização Bayesiana no treinamento.

Dois sistemas foram escolhidos para testar a aplicabilidade de redes neurais ao cálculo do equilíbrio líquido vapor em sistemas 'complexos': o ternário etanol – acetato de etila – água e o binário acetato de etila – água. Estes sistemas foram escolhidos porque exibem a formação de azeótropos heterogêneos.

3. Cálculo da Estabilidade de Fases com Redes Neurais Artificiais

Neste capítulo será avaliado o uso de redes neurais artificiais para a solução de problemas da estabilidade de fases em sistemas binários e ternários que apresentam um azeótropo heterogêneo.

Este problema pode ser apresentado como um problema de classificação, de tal modo que, em princípio, tanto perceptrons quanto redes neurais probabilísticas podem ser aplicadas para a sua solução.

Todos os passos desde a geração dos padrões de entrada-saída até a simulação das redes neurais foram feitos usando o software MATLAB[®] e o seu 'Toolbox' de redes neurais.

Depois de estabelecer a metodologia para a obtenção dos padrões de entrada-saída necessários para o treinamento das redes neurais, são apresentados os procedimentos empregados para a solução do problema de estabilidade de fases usando redes neurais probabilísticas e perceptrons assim como os resultados obtidos.

3.1. Os Padrões de Treinamento

Como dito anteriormente, o ternário etanol – acetato de etila – água e o binário acetato de etila – água foram os sistemas escolhidos para testar a viabilidade do uso de redes neurais artificiais na solução de problemas de equilíbrio de fases. Estes sistemas apresentam um azeótropo heterogêneo, e podem ser considerados como representando uma classe de sistemas cuja separação é objeto da destilação azeotrópica industrial.

Um conjunto de padrões de entrada-saída necessário para o treinamento dos perceptrons e RNPs foi gerado para os sistemas a serem usados, utilizando o programa baseado no método de Pham & Doherty, apresentado no ANEXO 1.

Cada padrão de entrada é composto pelo valor da temperatura e os valores de $(nc-1)$ frações molares, a uma dada pressão constante para os padrões do mesmo conjunto. Assim, para o sistema ternário um 'vetor' de entrada tem três colunas, a da temperatura, a da fração molar de etanol e a da fração molar de acetato de etila, enquanto para o sistema binário ele tem apenas duas colunas, a da temperatura e da fração molar de acetato de etila. Os esquemas das redes neurais utilizadas são apresentados na Fig. 3.1.

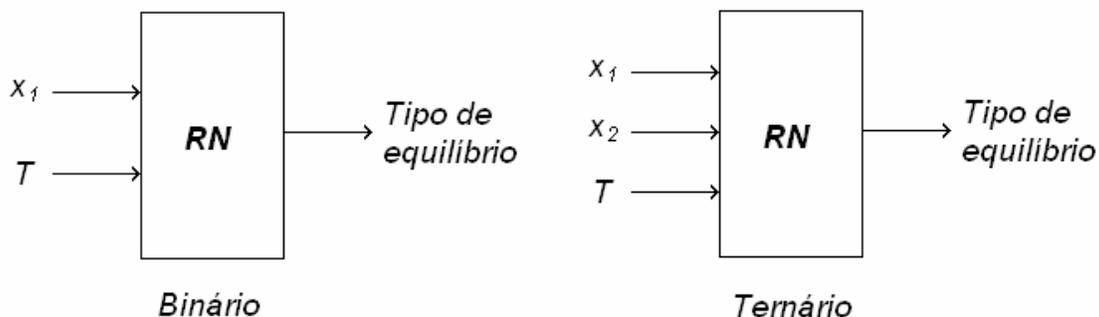


Figura 3.1. Esquema das redes neurais usadas para a solução do problema de estabilidade de fases.

No problema de estabilidade de fases o padrão de saída é composto pelo tipo de equilíbrio encontrado sob as condições determinadas pela entrada, ou seja, um entre cinco estados possíveis (ELV, ELL, ELLV, L homogêneo e V homogêneo) para o sistema ternário. Para o sistema binário existe apenas um ponto de ELLV, o do azeótropo heterogêneo, pelo que este foi deixado de lado. Entretanto, a região de ELV foi separada em duas; a da parte rica em água e a da parte rica em acetato de etila, perfazendo também um total de cinco possíveis condições de equilíbrio. A cada uma destas possíveis saídas das redes foi associado um número inteiro positivo que constitui então a saída fornecida pelas redes a projetar, tal como mostra a Tab. 3.1 para o sistema binário e a Tab. 3.2 para o sistema ternário.

A Fig. 3.2 descreve o procedimento seguido para gerar os padrões, os quais cobrem a faixa de temperaturas de interesse na destilação azeotrópica da mistura em questão e também praticamente toda a faixa de composições. A escolha das variações de temperatura, ΔT , e de composição (1/40) foi feita de maneira a gerar um conjunto de padrões com dimensão adequada para o estudo.

Tabela 3.1 – Possíveis condições de equilíbrio para o sistema binário e saídas numéricas correspondentes.

<i>Condição do sistema</i>	<i>Valor inteiro correspondente</i>
Líquido homogêneo	1
Equilíbrio Líquido-Líquido	3
Equilíbrio Líquido-Vapor - água	5
Equilíbrio Líquido-Vapor - acetato	7
Vapor Homogêneo	9

Tabela 3.2 – Possíveis condições de equilíbrio para o sistema ternário e saídas numéricas correspondentes.

<i>Condição do sistema</i>	<i>Valor inteiro correspondente</i>
Líquido homogêneo	1
Equilíbrio Líquido-Líquido	3
Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor	5
Equilíbrio Líquido-Vapor	7
Vapor Homogêneo	9

```

1) Dados os parâmetros das equações de Antoine, NRTL e a pressão,
2) Faça  $t_m = 335,2$ ;
3) Se  $t_m \leq 373,2$ , faça:
    Para  $i=1$  até 40, faça:
         $x(1) = i/41$ ;
        Para  $j=1$  até 40, faça: (Se o sistema é ternário)
             $x(2) = j/40$ ; (Se o sistema é ternário)
            Se  $\sum_{c=1}^{nc-1} x(c) < 1$ , faça: (Se o sistema é ternário)
                 $x(nc) = 1 - \sum_{c=1}^{nc-1} x(c)$ ;
            Calcule o tipo de equilíbrio e classifique de acordo com a Tab. 3.1;
             $j = j + 1$ ;
         $i = i + 1$ ;
     $t_m = t_m + \Delta t$ ;
4) Fim
    
```

Figura 3.2 – Algoritmo para a geração dos padrões de entrada-saída.

Para o sistema binário foi criado apenas um conjunto de padrões de entrada-saída para a pressão de 101,3 kPa; partindo de 336 K com $\Delta T = 0,2$ K, este conjunto contém 7.640 padrões para 191 temperaturas.

Para o sistema ternário foram construídos dois conjuntos de padrões de entrada-saída, ambos para a pressão de 101,3 kPa. O primeiro, partindo de 315 K com $\Delta T = 1$ K, contém 29.796 padrões para 39 temperaturas diferentes. O segundo

foi criado reduzindo-se ΔT pela metade, obtendo-se assim um conjunto com 58.828 padrões para 77 diferentes temperaturas.

3.2. Análise da Estabilidade de Fases usando Redes Neurais Probabilísticas

3.2.1. Fator de Espalhamento

Inicialmente foram realizados testes para determinar o melhor fator de espalhamento. Para isto as RNPs foram treinadas com os conjuntos de padrões para vários valores do fator de espalhamento. A busca foi feita a partir de um valor elevado deste fator, o qual foi sucessivamente reduzido.

Sistema ternário

Primeiramente foi estudado o sistema ternário. Depois de misturar os padrões para assegurar uma seleção aleatória, foram escolhidos do primeiro conjunto 22.000 vetores para o treinamento, 7.000 para os testes. A Tab. 3.3 mostra os resultados do estudo do fator de espalhamento para este conjunto de padrões.

Tabela 3.3 – Estudo do fator de espalhamento da RNP para conjunto com 22.000 padrões para treinamento e 7.000 para testes do sistema ternário.

Espalhamento	Número de padrões classificados erroneamente	% de Padrões classificados erroneamente
0,1	2.609	37,27
0,01	349	4,98
0,005	335	4,79
0,001	387	5,53
0,0001	703	10,04

Para o segundo conjunto de padrões do sistema ternário 50.000 padrões foram escolhidos para o treinamento e 8.828 para os testes. Os resultados são apresentados na Tab. 3.4.

Devido ao grande número de erros, principalmente na fronteira LL-L homogêneo, provavelmente causado pela falta de padrões de treinamento cobrindo

algumas faixas de temperatura, optou-se por modificar a estrutura dos conjuntos de padrões, misturando os padrões dentro de cada faixa de temperatura. Deste modo, dos 764 padrões existentes para cada temperatura, 610 foram usados no treinamento e 154, nos testes. Desta forma, no total 46.970 padrões foram usados no treinamento e 11.858 nos testes. Ainda neste caso, as RNPs foram treinadas três vezes para cada valor do fator de espalhamento.

Tabela 3.4 – Estudo do fator de espalhamento da RNP para o conjunto com 50.000 padrões para treinamento e 8.828 para testes do sistema ternário.

Espalhamento	Número de padrões classificados erroneamente	% de Padrões classificados erroneamente
0,1	232	2,90
0,01	212	2,65
0,005	244	3,05
0,0001	244	3,05

Na Tab. 3.5 são apresentadas as médias aritméticas dos padrões classificados erroneamente. O processo de mistura, randomização, dos padrões foi feito antes do treinamento no mesmo programa. Caso fosse feito separadamente e armazenado num arquivo, os treinamentos deveriam fornecer sempre os mesmos resultados.

Tabela 3.5 – Estudo do fator de espalhamento da RNP para conjunto com 46.970 padrões para treinamento e 11.858 para testes - sistema ternário.

Espalhamento	Média do número de padrões classificados erroneamente	Média da porcentagem de Padrões classificados erroneamente
0,1	379	3,200
0,01	32,3	0,273
0,005	40,7	0,34
0,0001	1.884,5	15,89

Como mostram os resultados, em todos os casos um fator de espalhamento igual a 0,01 pode ser considerado como o ‘melhor’.

3.2.2. Tamanho do Conjunto de Treinamento

Outro fator estudado é a relação entre o tamanho do conjunto de treinamento e o número de erros. O objetivo é obter o número aproximado de padrões para o conjunto de treinamento que leve a um índice de acertos em torno de 99,95%. Para isto, foram testados três tamanhos de conjuntos de treinamento,

com 33.616, 42.020 e 50.424. Nestes testes, foram separados conjuntos inteiros de temperaturas não seqüenciais. O valor do fator de espalhamento de 0,01 foi usado em todos os testes. Os resultados são apresentados na Tab. 3.6, na qual verifica-se que a média da porcentagem de erros é menor para conjuntos de treinamento maiores. Isto se deve a característica das RNPs de se aproximar do classificador Bayesiano ótimo quando o número de padrões de treinamento cresce. Como o nível de acertos desejado não foi atingido fez-se um último teste com 53.900 padrões para o treinamento, 4.928 para os testes e o mesmo fator de espalhamento, obtido 99,96 % de acertos, ou seja, apenas 2 erros.

Tabela 3.6 - Estudo do efeito do tamanho do conjunto de treinamento/teste de uma RNP- sistema ternário.

Número de Padrões usados nos treinamento/testes	Média do número de padrões classificados erroneamente	Média da % de Padrões classificados erroneamente
50.424 / 8.404	16,3	0,194
42.020 / 16.808	89	0,530
33.616 / 25.212	227.3	0,901

Sistema Binário

Tal como para o sistema ternário, em primeiro lugar foi buscado o valor 'ótimo' do fator de espalhamento. Para isto foram usados 6.112 padrões como conjunto de treinamento e 1.528 padrões como conjunto de teste. Os resultados são apresentados na Tab. 3.7.

Tabela 3.7 – Estudo do fator de espalhamento da RNP para conjunto com 6.112 padrões para treinamento e 1.528 para testes-sistema binário.

Espalhamento	Número de padrões classificados erroneamente	% de padrões classificados erroneamente
0,1	92	6,02
0,01	17	1,11
0,005	18	1,18
0,001	21	1,37
0,0001	97	6,35

Novamente, o valor 'ótimo' do fator de espalhamento foi 0,01. Para este valor procedeu-se ao estudo para determinar o tamanho do conjunto de treinamento suficiente para alcançar um nível satisfatório de acertos. Foram testados conjuntos com 5.348, 6.112 e 6.876 padrões de treinamento. Os resultados são apresentados na Tab. 3.8. Para o conjunto de dados testados o nível de acertos

desejado não foi alcançado.

Tabela 3.8 - Estudo do efeito do tamanho do conjunto de treinamento/teste de uma RNP- sistema binário.

Número de Padrões usados nos treinamento/testes	Média do número de padrões classificados erroneamente	Média da % de padrões classificados erroneamente
5.348 / 764	4,00	0,523
6.112 / 1.528	12,7	0,827
6.876 / 2.292	46,0	2,007

Contudo, aumentando o número de padrões de treinamento para 7.258 padrões a RNP foi capaz de acertar o tipo de equilíbrio de todos os padrões do conjunto de teste.

3.3. Análise da Estabilidade de Fases usando Perceptrons

Os perceptrons também foram usados para a classificação do tipo de equilíbrio, de acordo com os esquemas apresentados na Fig. 3.1. Inicialmente são apresentados os resultados obtidos por perceptrons com apenas uma camada escondida. A seguir o procedimento de estudo usado para perceptrons com mais de uma camada escondida. Os perceptrons foram todos treinados usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt com regularização Bayesiana.

3.3.1. Perceptrons com uma camada escondida

Sistema ternário

O estudo da utilização de perceptrons com uma camada escondida para o sistema ternário foi realizado usando a função de ativação tangente hiperbólica, Eq. (2.18), para um conjunto de treinamento com 42.020 padrões e um conjunto de testes com 16.808 padrões. O objetivo do treinamento era alcançar o mesmo nível de acertos das RNPs. O treinamento prosseguiu até que a convergência da função desempenho, do número de parâmetros efetivos e da somatória dos quadrados dos parâmetros da rede fosse alcançada, a qual era verificada através dos gráficos apresentados pelo MATLAB, como ilustrado na Fig. 3.3. Nesta figura pode-se observar que os valores dos parâmetros praticamente se estabilizam a partir

da época 410.

Seguindo esta metodologia, os testes foram iniciados com 05 neurônios na camada escondida, e este número foi sendo aumentado de uma maneira não sistemática até ao total de 40. As porcentagens de acertos para cada tamanho da camada escondida são apresentadas na Tab. 3.9.

Tabela 3.9 – Estudo da capacidade de classificação de perceptrons com uma camada escondida para o sistema ternário.

Número de neurônios na camada escondida	Número de padrões classificados erroneamente	% de padrões classificados erroneamente
5	5.040	28,98
9	2.669	15,88
19	1.931	11,49
21	1.078	6,414
40	904	5,378

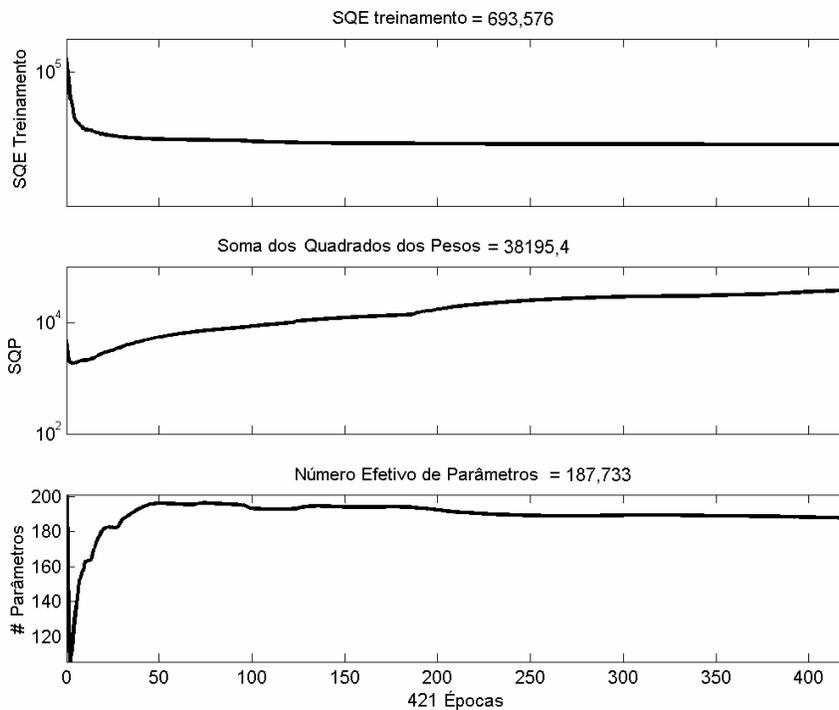


Figura 3.3 – Exemplo de janela de treinamento apresentada pelo MATLAB.

A porcentagem de padrões classificados erroneamente pelo perceptron foi muito superior à conseguida pela RNP e nem mesmo um grande número neurônios na camada escondida resolveu o problema. O acréscimo de mais neurônios eleva em muito a carga computacional requerida para o treinamento.

Sistema binário

O mesmo procedimento foi empregado para o sistema binário, usando 6.112 padrões no treinamento e 1.528 nos testes; partindo de uma rede com 5 neurônios na camada escondida, estes foram sendo adicionados aos pares. Como o objetivo não foi alcançado até 13 neurônios, foram feitas tentativas com 50 e 80 neurônios. Os resultados são apresentados na Tab. 3.10.

Tabela 3.10 – Estudo da capacidade de classificação de perceptrons com uma camada escondida para o sistema binário.

Número de neurônios na camada escondida	Número de padrões classificados erroneamente	% de padrões classificados erroneamente
5	252	17,15
7	127	8,181
9	104	6,381
11	97	5,694
13	78	5,105
50	36	2,356
80	32	2,094

Novamente, nem mesmo com um grande número de neurônios na camada escondida foi possível obter o nível de acertos desejado, o que permite concluir que perceptrons com apenas uma camada intermediária são incapazes de resolver o problema de estabilidade de fases.

CHESTER (1990) explica que a fraqueza dos perceptrons com uma camada é devida ao fato de cada neurônio interagir globalmente, tornando difícil melhorar a resposta em um ponto sem piorá-la em outro. Entretanto, com duas camadas escondidas é possível que alguns neurônios da primeira camada dividam as faixas das entradas em pequenas regiões e os da segunda combinem os resultados; assim os efeitos dos neurônios são isolados e os resultados em cada região podem ser ajustados independentemente. Além disto, com os neurônios distribuídos em mais camadas pode-se conseguir resultados melhores utilizando-se menos pesos sinápticos. Isto leva à tentativa de usar mais camadas escondidas para a solução do problema de estabilidade de fases.

3.3.2 – Perceptrons com multicamadas

A aplicação de perceptrons com mais de uma camada escondida envolve

um número maior de decisões a serem tomadas. Agora, deve-se decidir o tipo de função de ativação e o número de neurônios de cada camada, além, obviamente, do número de camadas escondidas. Desta forma, conclui-se que o estudo do emprego de perceptrons com mais de uma camada escondida é muito mais trabalhoso e exige planejamento.

Assim sendo, foi desenvolvida uma metodologia baseada nos princípios do planejamento experimental para o estudo de quatro fatores importantes para a escolha da estrutura do perceptron que será usado. O primeiro fator é o número de camadas: O objetivo é verificar se um perceptron com três camadas escondidas é melhor do que um com apenas duas. O segundo fator é o número de parâmetros, isto é, o número total de pesos sinápticos e limiares de ativação do perceptron. Ou seja, a forma com que os neurônios serão distribuídos nas camadas escondidas será determinada em outra etapa. O estudo do perceptron desta maneira permite comparar a eficiência dos perceptrons multicamadas com os de camada escondida única. O terceiro fator é a função de ativação. Como existe mais de uma camada escondida, pode-se usar a mesma função de ativação em todas, ou usar um tipo de função para cada camada. Normalmente o emprego de uma ou outra função de ativação sigmóide não leva a grandes diferenças nos resultados, mas há interesse no estudo da influência do uso combinado. Por fim, será estudado o tamanho do conjunto de padrões para treinamento (ou testes), com a finalidade de comparar resultados com os obtidos pelas RNPs.

Fora o número de camadas, as outras variáveis foram estudados em três níveis, (+ . -), ou seja, foram escolhidos três valores eqüidistantes entre si para as variáveis numéricas e para o tipo de função, que é literal, tem-se como centro o perceptron com funções de ativação diferentes entre as camadas.

Na Tab. 3.11 estão as características de todas as possíveis redes que podem ser treinadas variando os três últimos fatores e também a seqüência em que serão manipuladas. Esta seqüência também será usada na análise do primeiro fator, o número de camadas escondidas. Para isto, os números de parâmetros acima serão distribuídos em duas e depois em três camadas escondidas. Portanto, serão treinados 27 perceptrons com duas camadas escondidas e mais 27 com três.

Tabela 3.11 – Características dos perceptrons usados nos testes.

Número do Perceptron	Nr. Parâmetros	Função de ativação	Padrões
1	+	+	+
2	+	+	.
3	+	+	-
4	+	.	+
5	+	.	.
6	+	.	-
7	+	-	+
8	+	-	.
9	+	-	-
10	.	+	+
11	.	+	.
12	.	+	-
13	.	.	+
14	.	.	.
15	.	.	-
16	.	-	+
17	.	-	.
18	.	-	-
19	-	+	+
20	-	+	.
21	-	+	-
22	-	.	+
23	-	.	.
24	-	.	-
25	-	-	+
26	-	-	.
27	-	-	-

O procedimento empregado para o treinamento de cada um dos perceptrons é descrito a seguir:

1 – Executar o MATLAB, caso este estiver sendo executado fechar e reiniciá-lo (Vários passos do procedimento utilizam a semente randômica do MATLAB, que é reiniciada com o mesmo vetor cada vez que o programa é iniciado). Isto garante a reprodutibilidade do treinamento;

2 – Carregar o conjunto de padrões;

3 – Normalizar os padrões de acordo com a Eq. 2.19;

4 – Mudar as posições dos padrões;

5 – Separar os conjuntos de padrões para o treinamento e para os testes

de acordo com a Tab. 3.11;

6 – Inicialização dos pesos sinápticos e limiares de ativação usando o método de NGUYEN & WIDROW (1990), descrito na parte 2.3.1;

7 – Treinar o perceptron com o método de Levenberg-Marquardt com regularização Bayesiana até a convergência, de acordo com o método apresentado na parte 2.3.1;

8 – Simular o perceptron treinado no passo 7, para o conjunto de testes;

9 – Calcular os valores reais das saídas (“desnormalizar” as saídas), usando a Eq. (2.19) para e ;

10 – Verificar o tipo de equilíbrio de acordo com a Tab. 3.1. Entretanto, como a saída do perceptron é numérica, a classificação é feita de acordo com a seguinte regra:

$$\text{Valor correspondente} = \text{valor calculado} \pm 0,95$$

Então, por exemplo, se o valor calculado pelo perceptron for 1,80 ou 0,50, a saída será entendida como sendo 1, líquido homogêneo. Caso seja, por exemplo, 0,03, 1,99 ou 2,01 será automaticamente reconhecido o erro de classificação;

11 – Calcular o número de padrões classificados errados.

Esta metodologia foi utilizada no estudo da utilização de perceptrons multicamadas para a solução do problema de estabilidade de fases dos sistemas binário e ternário. Os treinamentos foram repetidos duas vezes, mas quando algum deles levou a um número muito elevado ou reduzido de erros, mais repetições eram feitas para chegar a um valor médio mais realista.

A importância de cada fator nos resultados obtidos pelo perceptron foi realizada por meio de uma Análise de Efeitos, usando-se a seguinte equação:

$$Efeito_v = n \left(\sum_{i=1}^9 f_i^{v+} - \sum_{i=1}^9 f_i^{v-} \right) / b^n \quad (3.1)$$

onde v é o fator cujo efeito se deseja calcular, n é o número de níveis, b é o número de variáveis (ou fatores) e f é o número de padrões errados para os experimen-

tos com o fator v no nível mais alto ($v+$) e no nível mais baixo ($v-$). O valor superior da somatória, 9, é o número de experimentos para os quais a variável, v , estava no referido nível.

Além disto, análises de correlação dos dados e testes F foram feitos para verificar a validade dos dados. Estes cálculos foram feitos por meio do software STATISTICA®.

Sistema binário

Para o sistema binário foi usada a metodologia apresentada na secção 3.3.2. Inicialmente foram escolhidos os seguintes valores para os três níveis (+), (.) e (-) dos fatores:

-número de parâmetros da rede: (+) 105, (.) 70 e (-) 35;

-tipos de função de ativação: (+)tipo tanh, (.) logística – tanh – logística, para três camadas escondidas e, logística – tanh, para duas e (-)tipo logística;

-número de padrões usados nos testes: (+) 2.292, (.) 1.528 e (-) 764 padrões.

Os parâmetros da rede foram distribuídos de acordo com os números de neurônios apresentados na Tab. 3.12.

Tabela 3.12 – Topologia dos perceptrons usados para o sistema binário.

Número de parâmetros	2 camadas escondidas	3 camadas escondidas
105	2 – 8 – 8 – 1	2 – 8 – 5 – 5 – 1
70	2 – 3 – 12 – 1	2 – 5 – 4 – 5 – 1
35	2 – 3 – 5 – 1	2 – 4 – 2 – 3 – 1

Desta forma, foram obtidas as porcentagens médias de erros dos 27 perceptrons com duas camadas escondidas apresentadas na Fig. 3.4. Observa-se que os perceptrons com mais parâmetros são sempre superiores. Os efeitos foram então calculados e são apresentados na Tab. 3.13.

Conforme apresentado na tabela acima, o único efeito considerável é o do número de parâmetros, os demais são, conclusivamente, insignificantes. De acordo com a análise, o efeito da quantidade de padrões usados no treinamento é o

menor, apesar da reconhecida importância deste fator. Isto pode ser causado pelo fato da análise se basear na porcentagem de erros em relação à quantidade de padrões do conjunto de testes.

Tabela 3.13 – Análise dos efeitos das variáveis para o perceptron com duas camadas escondidas-sistema binário.

Variável	Efeito
Número de parâmetros	-0,0372
Tipo de função de ativação	0,0018
Quantidade de padrões	0,0002

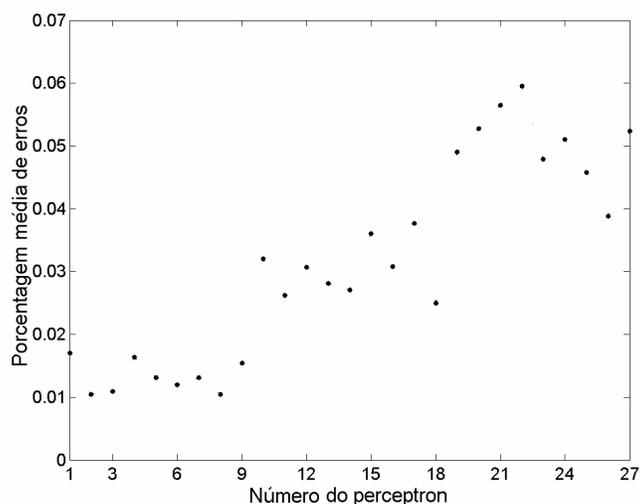


Figura 3.4 – Porcentagem média de erros dos perceptrons com duas camadas escondidas para o sistema binário.

Então, decidiu-se por refazer a análise considerando o número médio de erros; a Fig. 3.5 mostra o número médio de erros para cada perceptron.

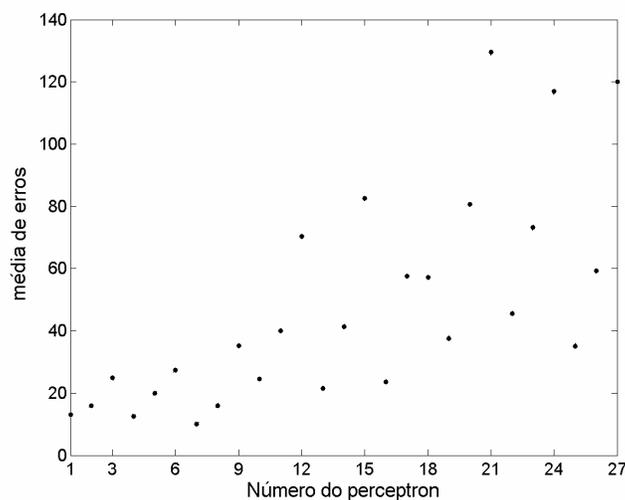


Figura 3.5 – Média de erros dos perceptrons com duas camadas escondidas (sistema binário).

Os efeitos calculados, Tab. 3.14, permitem concluir que tanto o número de parâmetros quanto a quantidade de padrões de treinamento afetam significativamente o número de erros, o que está de acordo com a teoria de redes neurais. A análise estatística comprovou a validade dos experimentos, os quais obtiveram correlação igual a 0,86 e F calculado (20,60) maior que o F tabelado (3,87).

Tabela 3.14 – Análise dos efeitos das variáveis para o perceptron com duas camadas escondidas, usando a média de erros-sistema binário.

Variável	Efeito
Número de parâmetros	-58,04
Tipo de função de ativação	2,518
Quantidade de padrões	-49,06

Para os perceptrons com três camadas escondidas foram obtidos os resultados apresentados na Fig. 3.6. Aqui, o efeito do número de parâmetros entre os níveis (+) (perceptrons 1-9) e (-) (perceptrons 10-18) não é tão evidente como antes. A análise dos efeitos levou aos valores apresentados na Tab. 3.15, os quais comprovam novamente a importância das variáveis número de parâmetros do perceptron e número de padrões de treinamento.

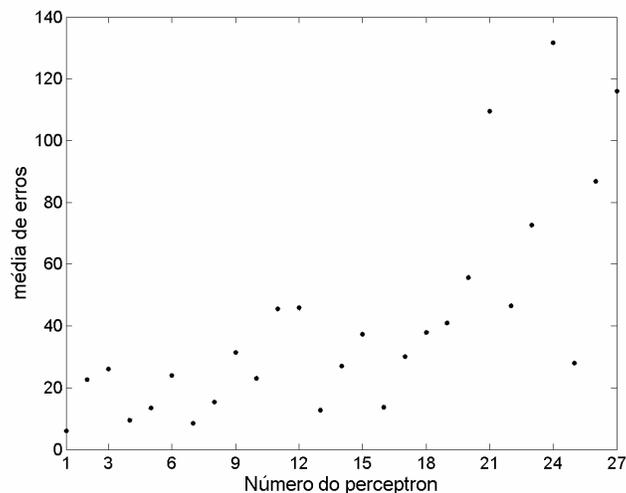


Figura 3.6 – Média de erros dos perceptrons com três camadas escondidas para o sistema binário.

Tabela 3.15 – Análise dos efeitos das variáveis para o perceptron com três camadas escondidas, usando a média de erros- sistema binário.

Variável	Efeito
Número de parâmetros	-59,01
Tipo de função de ativação	0,870
Quantidade de padrões	-41,22

Novamente a validade dos experimentos pode ser comprovada pela análise estatística, obtendo-se uma correlação igual a 0,83 e um valor de F calculado (16,75) maior que o F tabelado (3,87).

Os resultados obtidos e efeitos foram semelhantes para os perceptrons com duas e três camadas escondidas. Entretanto, os perceptrons com três camadas obtiveram melhores resultados na maioria dos testes.

O perceptron que levou ao menor índice de erros para o sistema binário foi aquele com três camadas escondidas, treinado com o maior número de parâmetros, com somente funções de ativação do tipo tangente hiperbólica, e usando o maior conjunto de treinamento.

Buscando o mesmo desempenho obtido com RNP, foram treinados mais dois perceptrons. O primeiro manteve as configurações do melhor perceptron obtido nos testes acima, mas o número de parâmetros foi aumentado para 261, o que levou a uma configuração 2 – 10 – 10 – 10 – 1. Com estas características, o perceptron classificou erroneamente apenas 5 padrões entre os 764 do conjunto de testes, resultado ainda inferior ao da RNP. Substituiu-se então a função de ativação da camada mais interna por tangente hiperbólica, tendo-se assim obtido apenas 4 padrões classificados erroneamente (ou 0,523% padrões). Diminuindo-se o conjunto de testes pela metade, ou seja, com 382 padrões, somente 1 padrão foi classificado erroneamente, um desempenho muito bom, mas mesmo assim ainda inferior ao da RNP, que foi capaz de acertar todos os padrões dos testes.

Sistema ternário

Os mesmos procedimentos utilizados no planejamento do sistema binário foram usados para o sistema ternário. A única diferença refere-se ao número de entradas do perceptron. Os valores escolhidos para os níveis (+), (.) e (-) dos fatores foram:

-número de parâmetros da rede: (+) 105, (.) 70 e (-) 35 parâmetros;

-tipos de função de ativação: (+) só do tipo tanh, (.) logística – tanh – logística, para três camadas escondidas e, logística – tanh, para duas e (-) só funções

do tipo logística;

-número de padrões usados nos testes: (+) 25.212, (.) 16.808 e (-) 8.404 padrões.

Os parâmetros da rede foram distribuídos de acordo com os números de neurônios apresentados na Tab. 3.16.

Tabela 3.16 – Topologia dos perceptrons usados para o sistema ternário.

Número de parâmetros	2 camadas escondidas	3 camadas escondidas
105	3 – 8 – 8 – 1	3 – 5 – 6 – 6 – 1
70	3 – 3 – 12 – 1	3 – 4 – 5 – 4 – 1
35	3 – 3 – 5 – 1	3 – 3 – 3 – 2 – 1

As médias de erros dos 27 perceptrons com duas camadas intermediárias são apresentadas na Fig. 3.7.

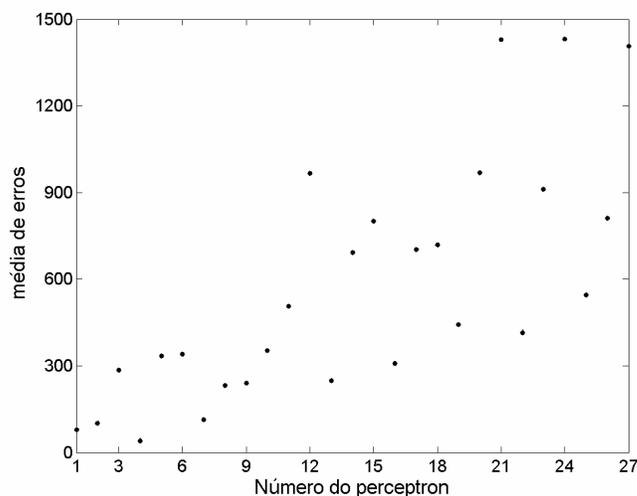


Figura 3.7 – Média de erros dos perceptrons com duas camadas escondidas para o sistema ternário.

Os efeitos dos parâmetros foram avaliados usando a Eq. 3.1. Os valores obtidos, apresentados na Tab. 3.17, são similares aos obtidos para o sistema binário, isto é, somente os efeitos dos fatores tamanho do perceptron e tamanho do conjunto de treinamento são significativos. Entretanto, eles têm magnitude muito maior neste caso.

A validade dos experimentos também pode ser comprovada neste caso, tendo-se obtido correlação igual a 0,88 e valor de F calculado (23,39) maior que o

F tabelado (3,87). Neste caso, o melhor desempenho foi obtido pelo perceptron com funções de ativação diferentes em cada camada escondida.

Tabela 3.17 – Análise dos efeitos das variáveis para o perceptron com duas camadas escondidas, usando a média de erros- sistema ternário.

Variável	Efeito
Número de parâmetros	-732,4
Tipo de função de ativação	-5,556
Quantidade de padrões	-564,2

As médias de erros dos perceptrons com três camadas escondidas são apresentados na Fig. 3.8.

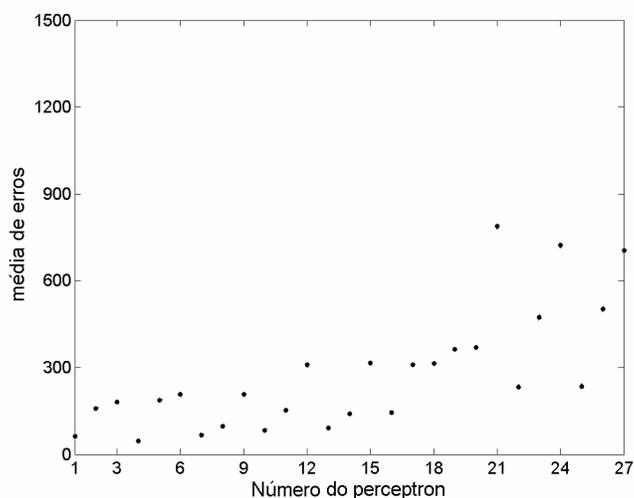


Figura 3.8 – Média de erros dos perceptrons com três camadas escondidas para o sistema ternário.

Qualitativamente, os resultados são similares aos do sistema binário, isto é, médias de erros dos perceptrons com número de parâmetros nos níveis mais altos (+ e .) próximos e média de erros mínima para o perceptron com maiores números de parâmetros e conjunto de treinamento e funções de ativação mistas.

Os valores dos efeitos, apresentados na Tab. 3.18, também são similares, ou seja, apenas o número de parâmetros e o número de padrões usados no treinamento foram significativos.

Tabela 3.18 – Análise de efeitos para o perceptron com três camadas escondidas (média de erros).

Variável	Efeito
Número de parâmetros	-352,9
Tipo de função de ativação	-12,89
Quantidade de padrões	-270,0

Para os treinamentos deste caso, obteve-se correlação igual a 0,87 e valor de F calculado (22,57) maior que o F tabelado (3,87). Assim, a validade destes experimentos foi comprovada.

Os perceptrons com três camadas foram superiores àqueles com duas camadas em 25 dos casos (num total de 27). Então, tal como aconteceu para o sistema binário, supôs-se que a melhor configuração da rede seria aquela com três camadas escondidas, tendo o maior número de parâmetros possível, função de ativação diferente na camada mais interna e maior conjunto de treinamento. Assim sendo, treinou-se mais um perceptron, o qual tinha 133 parâmetros, dispostos na seguinte topologia: 3 – 7 – 6 – 7 – 1. Este errou apenas 0,321% dos padrões de teste, ou seja, 27 padrões. Usando um conjunto de testes com 4928 padrões, este perceptron errou 14 padrões (0,167% dos padrões de teste). O desempenho da RNP foi novamente superior.

3.4. Conclusões Parciais

As redes neurais probabilísticas demonstraram bom desempenho na solução do problema de estabilidade de fases e foram superiores aos perceptrons para ambos os sistemas, binário e ternário. Os perceptrons com apenas uma camada escondida foram incapazes de resolver este problema com a precisão desejada, mas também podem ser utilizados se forem adicionadas mais camadas escondidas. Aumentando-se o número de neurônios, o desempenho do perceptron melhorou significativamente, porém a carga computacional requerida também aumentou. O mesmo ocorreu quando o número de padrões usados no treinamento foi aumentado, limitando, assim, a aplicabilidade dos perceptrons. A carga computacional requerida no treinamento é praticamente insignificante no caso das RNPs, quando comparada à requerida no treinamento dos perceptrons, Entretanto, as RNPs necessitaram uma carga computacional ligeiramente maior quando usadas nas simulações.

De um modo geral, portanto, as RNPs podem ser consideradas mais adequadas para os Cálculos de Estabilidade de Fases.

4. Redes Neurais Artificiais para o Cálculo da Divisão de Fases

Tal como na solução do problema de estabilidade de fases, os métodos tradicionalmente usados nos cálculos da divisão de fases apresentados no Capítulo 2. utilizam procedimentos iterativos e conseqüentemente apresentam as mesmas limitações nas aplicações à simulação de processos. Assim sendo, as RNAs podem constituir uma alternativa a estes métodos. Além disso, o uso de redes neurais para a solução do problema da divisão de fases permite obter diretamente as frações molares das fases, as grandezas que realmente interessa conhecer na maioria dos casos, sem a necessidade de se calcular a quantidade de matéria de cada uma delas.

O problema da divisão de fases nada mais é do que um problema de aproximação de funções e de interpolação, e, portanto, para a sua solução podem ser usados perceptrons com apenas uma camada escondida, como demonstrado por SCHMITZ (2002).

Depois de definidos os procedimentos utilizados para a obtenção dos padrões necessários para o treinamento dos perceptrons, será discutida a metodologia utilizada para o treinamento e escolha da topologia para os perceptrons.

4.1. Obtenção dos Padrões de Treinamento para os Perceptrons

Os padrões foram obtidos da mesma maneira que os utilizados no Capítulo 3, isto é, usando os procedimentos apresentados na Fig. 3.2 na mesma pressão, 101,3 kPa. Entretanto, além do número e tipo de fases em equilíbrio foram calculadas ainda as quantidades de matéria e as frações molares dos componentes em cada uma das fases. Assim, os padrões de entrada obtidos foram iguais aos criados para os sistemas binário e ternário usados no estudo da aplicação de redes neurais para a solução do problema de estabilidade de fases.

Os padrões foram separados de acordo com o tipo de equilíbrio presente. Assim, foram criados três arquivos para o sistema binário, um contendo dados de ELL, um contendo os dados de ELV para a região rica em acetato de etila e um com os de ELV da região rica em água, as duas regiões de ELV são delimitadas pela fração molar do azeótropo heterogêneo (fração molar de acetato de etila estimada em 0,6866). Para o sistema ternário também foram criados três conjuntos de dados, um para o ELL, um para o ELLV e o outro para o ELV. No caso, de ELV foram obtidos originalmente apenas 5 padrões de entrada-saída, então o programa foi alterado para fazer uma busca mais refinada na região do azeótropo heterogêneo. Esta região foi limitada pelas temperaturas do conjunto inicial, o qual foi também usado no treinamento das RNAs do Capítulo 3. Desta forma, foi obtido um total de 61 padrões para a região de ELLV.

Todos os padrões de entrada são compostos por $(nc - 1)$ frações molares e pela temperatura. Os padrões de saída dependem do tipo de equilíbrio presente. Os formatos dos padrões de entrada-saída das redes neurais usadas na solução do problema de divisão de fases são apresentados na Fig. 4.1

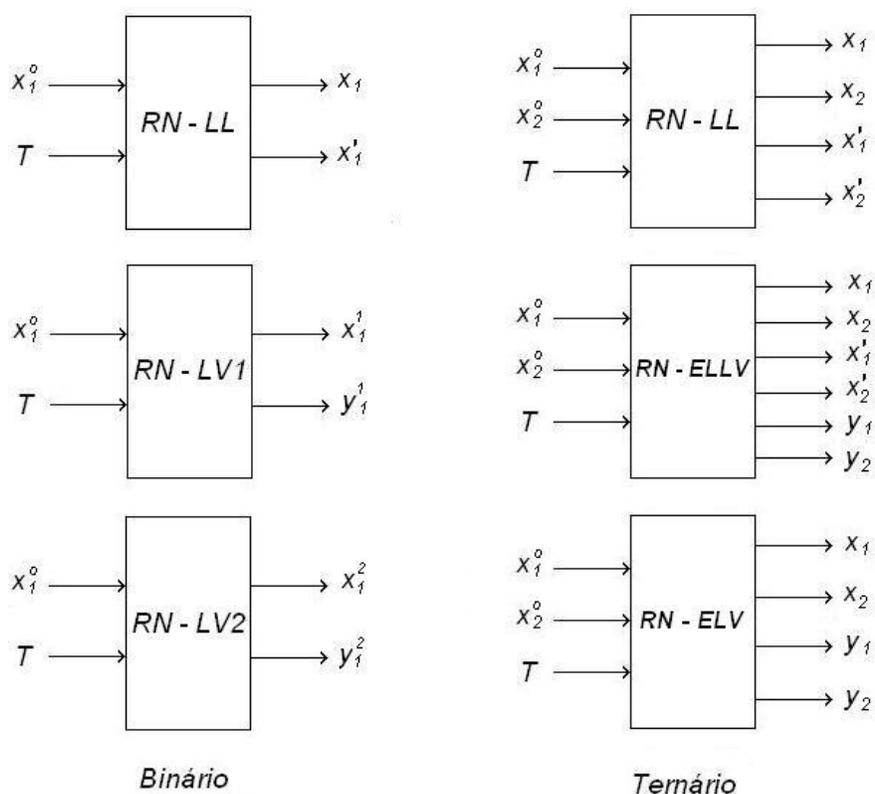


Figura 4.1 – Esquemas das redes neurais usadas na solução do problema de divisão de fases.

Nesta figura, a composição da mistura original, da qual se quer testar a estabilidade e, se for conveniente, a composição das fases que serão formadas, é representada pelo sobrescrito (⁰). O sobrescrito (¹) representa a segunda fase líquida, e os sobrescritos (¹) e (²) representam as duas regiões de ELV formadas para a mistura binária, a rica em água (1) e a rica em acetato de etila (2).

4.2. A Topologia dos Perceptrons

A topologia dos perceptrons, ou, mais precisamente, o número de neurônios na camada escondida, foi determinada pela média da soma dos erros quadráticos do conjunto de treinamento para três perceptrons para cada número de neurônios, dada por:

$$\bar{e} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N (p_{cij} - p_{ri})^2 \quad (4.1)$$

onde n é o número de perceptrons treinados, ou seja, neste caso 3; N é o número de padrões do conjunto de treinamento, p_{cij} é o valor da saída i calculado pelo perceptron j e p_{rij} é o valor correto da saída i .

Após reiniciar o MATLAB (para garantir a reprodutibilidade dos testes, devido à semente randômica do MATLAB), a busca pelo melhor número de neurônios na camada escondida é iniciada começando com um perceptron com três neurônios na camada escondida e adicionando progressivamente mais neurônios. Esta parte é repetida mais duas vezes. Ao final das três séries de treinamentos a média do somatório dos erros quadráticos é calculada para cada número de neurônios. Uma tendência de queda do erro é esperada; porém, após certo número de neurônios esta redução se abrandando e então se seleciona este número de neurônios como o mais adequado.

Os perceptrons foram treinados usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt com regularização Bayesiana e função de ativação logística. O treinamento seguia até a convergência como apresentado no item 3.2.1. Os resultados do perceptron final foram avaliados em função da soma dos quadrados dos erros de cada uma das saídas obtidas para o conjunto de testes.

Sistema Binário

A seguir são apresentados os resultados referentes à determinação da melhor topologia assim como os obtidos pelos três perceptrons (RN – LL, RN – LV1 e RN – LV2) usados para o cálculo das composições do sistema binário.

1. Equilíbrio Líquido-Líquido: O conjunto de dados de ELL contém 1.114 padrões. Destes, 835 foram usados no treinamento e 279 nos testes. A Fig. 4.2 mostra a determinação do melhor número de neurônios na camada escondida.

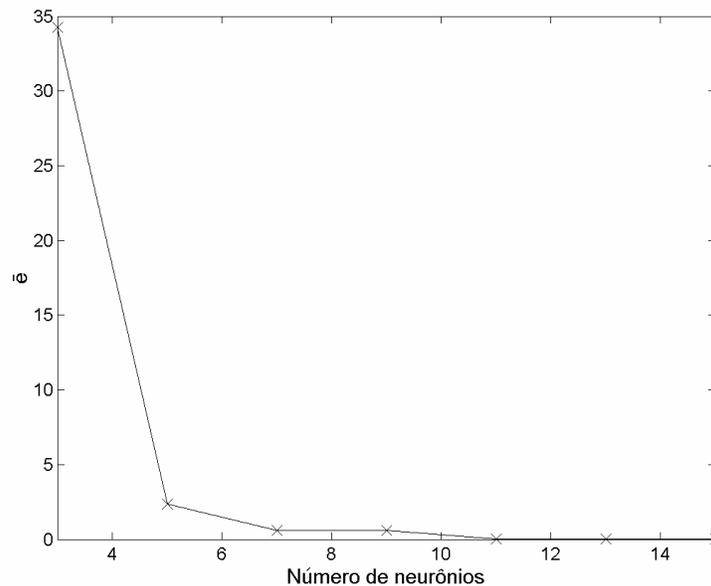


Figura 4.2 – Relação entre o erro quadrático e o número de neurônios na camada escondida para o perceptron que calcula o ELL- sistema binário.

A partir de sete neurônios na camada escondida o valor de \bar{e} ficou praticamente estabilizado; porém escolheu-se trabalhar com nove neurônios para melhorar um pouco mais o desempenho da rede. O erro médio das saídas do conjunto de testes, para o perceptron final com nove neurônios na camada escondida, foi igual a $2,67 \times 10^{-7}$ para a fase rica em água, e a $1,33 \times 10^{-5}$ para a fase rica em acetato de etila; estes resultados podem ser considerados muito bons.

2. Equilíbrio Líquido-Vapor na região rica em água: Os perceptrons usados no cálculo do ELV nesta região foram treinados com 1.672 padrões e testados com 557. A Fig. 4.3 mostra a relação entre \bar{e} e o número de neurônios na predição do ELV. Observa-se nesta figura que o valor de \bar{e} torna-se praticamente constante a partir de 9 neurônios na camada escondida; assim este valor foi escolhido.

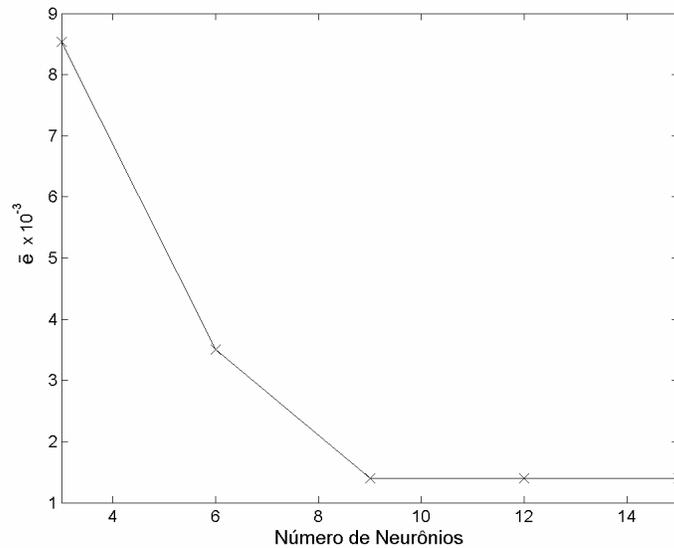


Figura 4.3 - Relação entre o erro quadrático e o número de neurônios na camada escondida para o perceptron que caracteriza o ELV da região rica em água- sistema binário.

Os resultados obtidos por este perceptron foram semelhantes aos obtidos pelo perceptron usado para o ELL. O erro médio das saídas do conjunto de teste foi $4,85 \times 10^{-6}$ para a fase vapor e $3,9 \times 10^{-5}$ para a fase líquida.

3. Equilíbrio Líquido-Vapor na região rica em acetato de etila: Esta região é muito menor que as outras duas, e por isso muito menos dados foram gerados. No total foram 85, dos quais 64 fizeram parte do conjunto de treinamento e 21 do de testes. A determinação do melhor número de neurônios na camada escondida foi feita conforme apresentado na Fig. 4.4.

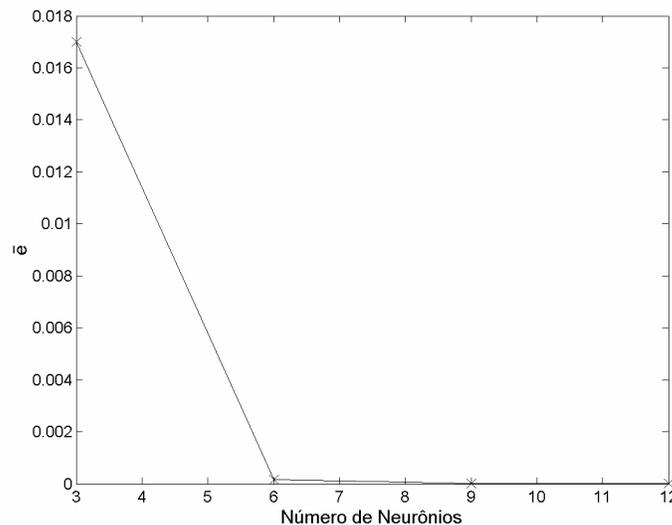


Figura 4.4 - Relação entre o erro quadráticos e o número de neurônios na camada escondida para o perceptron que caracteriza o ELV da região rica em acetato de etila.

Foi novamente escolhido como 'ótimo' um perceptron com nove neurônios na camada escondida. Os valores obtidos com este perceptron para os erros médios das saídas do conjunto de testes foram $7,24 \times 10^{-7}$ para a fase vapor e $1,81 \times 10^{-5}$ para a fase líquida. Estes resultados também foram muito bons.

Sistema Ternário

Usando os procedimentos descritos anteriormente e o conjunto de padrões de entrada-saída gerado foram treinados três perceptrons para o sistema ternário.

1. Equilíbrio Líquido-Líquido: O conjunto de padrões de entrada-saída pertencentes a esta condição contém no total 1.922 elementos, dos quais 1.373 fizeram parte do conjunto usado no treinamento do perceptron e 549 foram usados para testá-lo. A análise do melhor número de neurônios na camada escondida foi feita com base na Fig. 4.5.

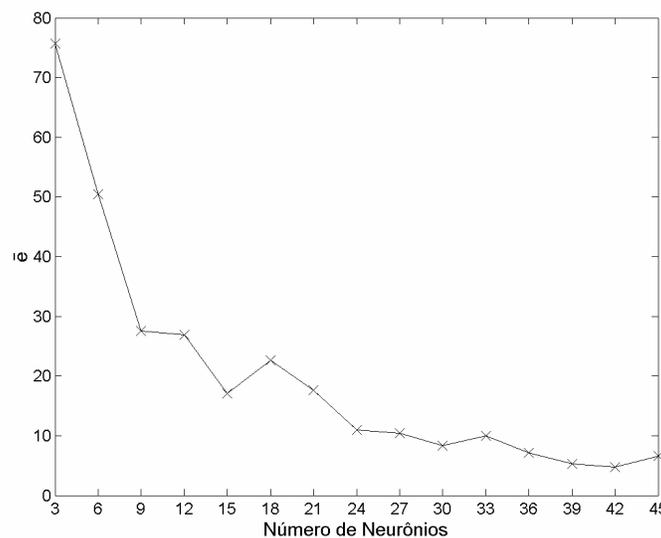


Figura 4.5 - Relação entre o erro quadrático e o número de neurônios na camada escondida para o perceptron que caracteriza o ELL do sistema ternário.

Observa-se nesta figura que um número de neurônios superior a 27 na camada escondida não leva a uma queda significativa em \bar{e} . Os erros médios das saídas do conjunto de testes são na Tab. 4.1. Os resultados mostrados nesta permitem concluir que o perceptron foi capaz de reproduzir com boa precisão o ELL do sistema em estudo.

Tabela 4.1 – Erros médios das saídas do conjunto de teste obtidos pelo perceptron para o ELL-sistema ternário.

Erro médio da fração molar de etanol na fase rica em acetato de etila	0,0036
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase rica em acetato de etila	0,0310
Erro médio da fração molar de etanol na fase rica em água	0,0013
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase rica em água	0,0046

2. Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor: Como descrito na secção 5.2 apenas cinco padrões foram obtidos originalmente, para esta situação, mas depois foram gerados mais padrões na região de ocorrência de ELLV. Os valores das entradas e saídas destes padrões estavam contidos nos intervalos compreendidos entre os máximos e mínimos do conjunto original. Assim, manteve-se a validade do treinamento dos perceptrons usados no problema de estabilidade de fases. O conjunto final continha 61 padrões, destes 43 foram usados no treinamento e o resto nos testes.

Como pode ser visto na Fig. 4.6, a atenuação da redução dos valores de $\bar{\epsilon}$ ocorre em torno de 7 neurônios na camada escondida. Desta forma, o perceptron escolhido foi aquele com este número de neurônios na camada escondida. Os erros médios das saídas do conjunto de testes são apresentados na Tab. 4.2.

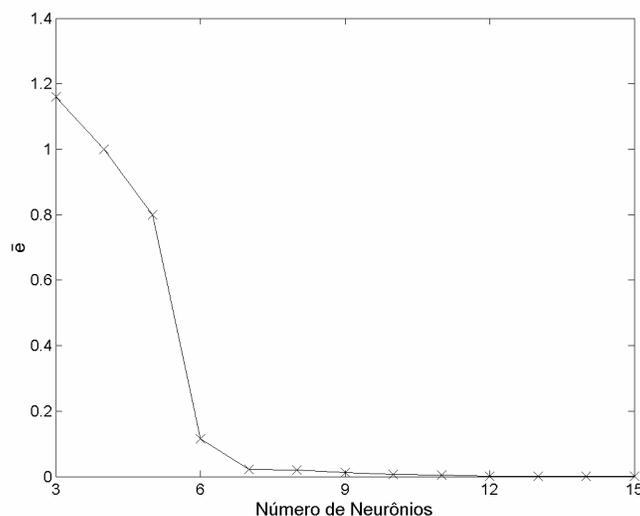


Figura 4.6 - Relação entre $\bar{\epsilon}$ e o número de neurônios na camada escondida para o perceptron que caracteriza o ELLV- sistema ternário.

Como no caso do ELL, o maior erro médio foi obtido para a fração molar de acetato de etila na fase líquida rica neste componente. Isto, possivelmente se deve ao pequeno número de padrões disponíveis. O erro médio das frações mola-

res de etanol foi sempre menor, provavelmente por este ter um comportamento termodinâmico mais simples.

Tabela 4.2 –Erros médios das saídas do conjunto de teste obtidos pelo perceptron para o ELLV.

Erro médio da fração molar de etanol na fase rica em acetato de etila	0,0172
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase rica em acetato de etila	0,1363
Erro médio da fração molar de etanol na fase rica em água	0,0026
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase rica em água	0,0151
Erro médio da fração molar de etanol na fase vapor	0,0055
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase vapor	0,0354

3. Equilíbrio Líquido-Vapor: Para esta região estavam disponíveis 8.705 padrões de entrada-saída. Estes foram divididos nos conjuntos de treinamento e testes, tendo o primeiro 6.218 padrões e o segundo 2.487. A escolha da topologia do perceptron foi feita baseada nos resultados apresentados na Fig. 4.7.

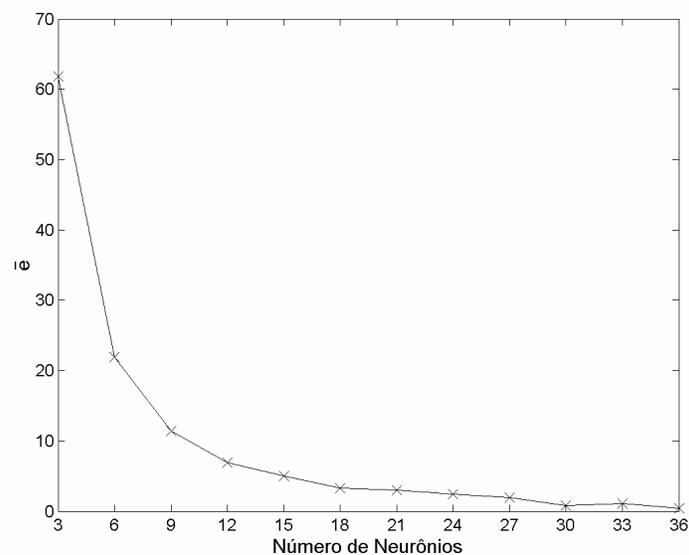


Figura 4.7 - Relação entre \bar{e} e o número de neurônios na camada escondida no perceptron que caracteriza o ELV do sistema ternário.

Verifica-se na Fig. 4.7 que com um número de neurônios maior que 12, o número de neurônios escolhido para a camada escondida, não produz uma melhora significativa no desempenho do perceptron. Assim, foram então obtidos os resultados apresentados na Tab. 4.3.

Estes erros médios podem ser considerados pequenos, de modo que o perceptron pode ser considerado apto para os cálculos de divisão de fases do ELV do sistema ternário.

Tabela 4.3 –Erros médios das saídas do conjunto de teste obtidos pelo perceptron para o ELV-sistema ternário.

Erro médio da fração molar de etanol na fase líquida	0,0096
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase líquida	0,0140
Erro médio da fração molar de etanol na fase vapor	0,0107
Erro médio da fração molar de acetato de etila na fase vapor	0,0155

4.3. Conclusões Parciais

Os perceptrons com uma camada escondida fornecem resultados similares aos dos métodos tradicionais para o problema de divisão de fases dos sistemas estudados. Assim sendo, podem ser uma alternativa aos métodos iterativos normalmente usados nestes cálculos.

5. Cálculo de Diagrama de Fases. Conclusões e Sugestões

5.1. O Diagrama de Fases

Nos Capítulos 3 e 4 foram desenvolvidas RNAs para executar as duas tarefas do cálculo do Equilíbrio de Fases, o cálculo da Estabilidade de Fases, e o cálculo da Divisão de Fases, para um sistema binário e um ternário, ambos com um azeótropo heterogêneo. As Redes Neurais Probabilísticas mostraram ser superiores para a primeira tarefa, que tem o caráter de um problema de classificação. Para a segunda tarefa, que envolve basicamente ajuste de funções e interpolação, os Perceptrons mostraram-se adequados.

O Diagrama de Fases de um sistema é uma representação gráfica da estrutura do equilíbrio de fases, e praticamente resume todos os cálculos de equilíbrio de fases para o sistema. Dispondo de ferramentas para o cálculo da estabilidade de fases e da divisão de fases de um sistema, é possível traçar o seu diagrama de fases. As RNAs treinadas nos capítulos anteriores foram então usadas para gerar o diagrama de fases do sistema binário acetato de etila – água. O sistema binário foi escolhido para este estudo por ter um diagrama de fases bidimensional, o que facilita a visualização dos resultados.

A Fig. 5.1. apresenta o fluxograma dos cálculos utilizados no cálculo do diagrama de fases. Nesta figura, o bloco identificado como R1 é a rede neural probabilística desenvolvida para a solução do problema da estabilidade de fases, e os blocos R2 são os perceptrons desenvolvidos para a solução do problema da divisão de fases. Para testar este procedimento foi criado um novo conjunto com 3.820 vetores de entrada, contidos dentro da faixa de valores usada nos treinamentos.

Os resultados obtidos pelo método proposto, pelo método de Pham & Doherty e alguns dados experimentais são apresentados na Fig. 5.2.

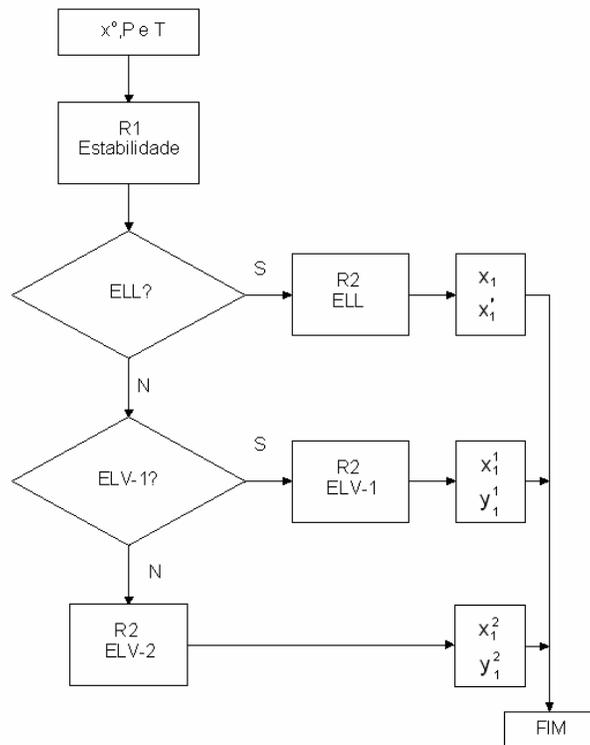


Figura 5.1 – Procedimento usado para os cálculos do diagrama de fases por meio de RNAs (sistema binário).

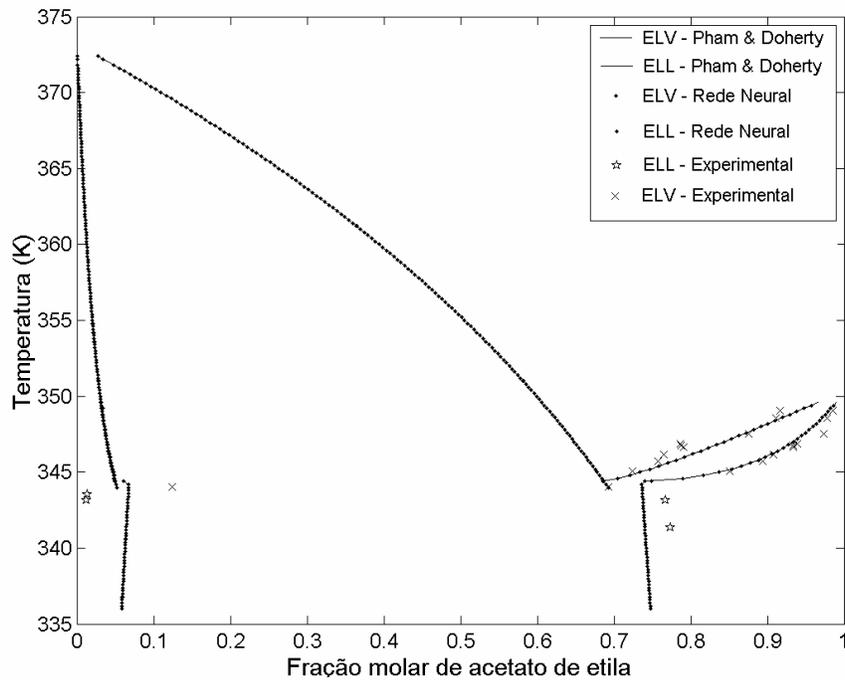


Figura 5.2 – O diagrama de fases obtido combinando as redes neurais e comparado com dados obtidos pelo método de Pham & Doherty e com dados experimentais (acetato de etila – água).

Os resultados obtidos pelo método de Pham & Doherty, foram muito pró-

ximos daqueles das redes neurais, o que era de se esperar, pois as redes foram treinadas com dados obtidos por aquele método. Na comparação com os dados experimentais, ambos os métodos foram muito bem na região de ELV. Porém, o seu desempenho na região de ELL não foi muito bom, o que pode ser devido ao fato dos parâmetros binários do modelo NRTL usados no cálculo do ELL terem sido ajustados para o ELV.

Por fim, o método de Pham & Doherty e o das RNAs foram comparados em relação aos tempos computacionais médios requeridos para cada método. Para isto foram escolhidos pontos em cada uma das três regiões para os quais as redes neurais foram treinadas. Os métodos foram usados três vezes para cada um destes pontos e com estes foram calculadas as médias aritméticas apresentadas na Tab. 5.1.

Tabela 5.1 – Comparação dos tempos computacionais médios- sistema binário (Pentium 4, 2.4GHz HT, 640MB).

$x_1 - T$ (K)	Condição de equilíbrio	Tempo médio, s (Pham & Doherty)	Tempo médio, s (RNAs)
0,8 – 346	ELV-2	0,297	0,204
0,2 – 346	ELV-1	0,438	0,203
0,4 – 343	ELL	0,813	0,242

Observa-se na Tab. 5.1 que os tempos computacionais requeridos pelo método das RNAs para o sistema binário são sempre inferiores aos requeridos pelo método tradicional de Pham & Doherty. No caso do ELL o tempo computacional para as RNAs é cerca de 4 vezes menor. Já o tempo computacional médio para a maior região do diagrama de fases estudado, a região de equilíbrio líquido-vapor rica em água, é cerca 1,15 vezes maior para o método tradicional. Estas diferenças são muito provavelmente devidas à natureza iterativa do método tradicional; a convergência deste método é mais lenta na região do ELL do que na do ELV.

6. Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidas técnicas que utilizam redes neurais artificiais para a solução dos problemas de equilíbrio de fases, os quais são responsáveis por uma parte considerável do tempo de simulação de tais processos.

O método tradicional de PHAM & DOHERTY (1990) também foi implementado para a criação dos padrões de entrada-saída a usar para o treinamento e teste das redes neurais. Os resultados fornecidos por este método (ver ANEXO 1) apresentaram precisão satisfatória em comparação com dados experimentais para ambos os sistemas estudados, o ternário etanol-acetato de etila-água e o binário acetato de etila-água.

Para a solução do problema de estabilidade de fases foram testados dois tipos de redes neurais, perceptrons e redes neurais probabilísticas (RNPs). Os perceptrons com apenas uma camada escondida não conseguiram obter resultados com precisão desejada. Os resultados melhoraram quando foram empregados perceptrons com mais do que uma camada escondida, mas ficaram sempre abaixo dos alcançados com as RNPs. O treinamento das RNPs é muito mais rápido do que o dos perceptrons, mas a sua simulação é um pouco mais lenta.

Na solução do problema de divisão de fases, perceptrons com uma camada escondida revelaram-se adequados em termos de precisão. Neste caso, foi necessário treinar um perceptron para cada tipo de equilíbrio de fases presente nos sistemas.

Devidamente acopladas, as redes neurais treinadas para a solução de cada um dos problemas forneceram uma ferramenta capaz de determinar completamente a condição termodinâmica dos sistemas estudados, nas faixas de temperatura e de pressão usadas no treinamento. O tempo computacional requerido pelas redes neurais treinadas foi no pior dos casos testados 33% menor, o que pode representar uma enorme vantagem no caso de cálculos repetidos, típicos da simulação de colunas de destilação.

6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

O presente trabalho pode ser continuado através de pesquisas tais como:

- Obtenção de dados experimentais suficientes para o treinamento das redes neurais;

- Implementação de modelos híbridos para a simulação de colunas de destilação azeotrópicas com controle em tempo real;

- Testar o uso de redes neurais para cálculos de equilíbrio de fases e químico conjuntamente.

7 – Referências Bibliográficas

- BAUSA, J., MARQUARDT, W., Quick and Reliable Phase Stability test in VLLE Flash Calculations by Homotopy Continuation, *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2447-2456, 2000.
- BERTHOLD, M.R., DIAMOND, J., Constructive Training of Probabilistic Neural Networks, *Neurocomputing*, 19, 167-183, 1998.
- BILLINGS, S.A., ZHENG, G.L., Radial Basis Function Networks Configuration Using Genetic Algorithms, *Neural Networks*, 8(6), 877-890, 1995.
- CAIRNS, B.P., FURZER, I.A., Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. Part II – Phase-Stability and Phase-Splitting Algorithms, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29, 1364-1382, 1990.
- CHESTER, D.L., Why Two Hidden Layers are Better than One, In THE INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS, *Book by international Joint Conference on Neural Networks*, Hillsdale: Lawrence Erlbaum Associates, 1990, p. 265-268.
- CHOUAI, A., LAUGIER, S., RICHON, D., Modeling of thermodynamic properties using neural networks, *Fluid Phase Equilibria*, 199, 53-52, 2002.
- DAN FORESEE, F., HAGAN, M.T., Gauss-Newton Approximation to Bayesian Learning, In THE INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS, *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks*, 1997, p. 1930-1935.
- DEMUTH, H, BEALE, M., *Neural Networks Toolbox User's Guide – Version 4*, Natick: The Mathworks Inc., 2004.
- DOHERTY, M.F., PERKINS, J.D., On the Dynamics of Distillation Processes. I – The Simple Distillation of Multicomponent Non-Reacting, Homogenous Liquid Mixture, *Chemical Engineering Science*, 33, 569-578, 1978.
- ECKERT, E., KUBÍČEK, M., Computing heterogeneous azeotropes in multicompo-

- nent mixtures, *Computers and Chemical Engineering*, 21, 347-350 1997.
- EUBANK, P.T., ELHASSAN, A.E., BARRUFET, M.A., WHITING, W.B., Area method for prediction of Fluid-Phase Equilibria, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31, 942-949, 1992.
- FIDKOWSKI, Z.T., DOHERTY, M.F., MALONE, M.F., Feasibility of Separations for Distillation of Nonideal Ternary Mixtures, *AIChE Journal*, 39, 1303-1321, 1993.
- GANGULY, S., Prediction of VLE data using radial basis function network, *Computers and Chemical Engineering*, 27, 1445-1454, 2003.
- GIROSI, F., POGGIO, T., Networks and the Best Approximation Property, *biological Cybernetics*, 63, 169-176, 1990.
- GMELINGH, J., ONKEN, U., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, Frankfurt: DECHEMA, 1981, vol. I-1a, p. 306.
- HAGAN, M.T., MENHAJ, M.B., Training Feedforward Networks with the Marquardt Algorithm, *IEEE Transactions on Neural Networks*, 5(6), 989-993, 1994.
- HAYKIN, S., *Neural Networks – A comprehensive Foundation*, Upper Saddle River: Prentice-Hall Inc., 1994.
- HEIDEMANN, R.A., Computation of High Pressure Phase Equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 14, 55-78, 1983.
- HUA, J.Z., BRENNECKE, J.F., STADTHERR, M.A., Reliable Prediction of Phase Stability Using an Interval Newton Method, *Fluid Phase Equilibria*, 116, 52-59, 1996.
- HUA, J.Z., MAIER, R.W., TESSIER, S.R., BRENNECKE, J.F., STADTHERR, M.A., Interval Analysis for Thermodynamic Calculations in Process Design: A Novel and Completely Reliable Approach, *Fluid Phase Equilibria*, 158, 607-615, 1999.
- KEARFOTT, R.B., NOVOA, M., Algorithm 681:INTBIS, a portable interval Newton/bisection package. *ACM transactions on Mathematical Software*, 16, 152-157, 1990.

- KOVÁCS, Z.L., *Redes Neurais Artificiais: fundamentos e aplicações*, 3ª edição, São Paulo: Editora Livraria da Física, 1996.
- LENNOX, B., MONTAGUE, G.A., FRITH, A.M., GENT, C., BEVAN, V., Industrial application of Neural Networks, *Journal of Process Control*, 11, 497-507, 2001.
- LUCIA, A., PADMANABHAN, L., VENKATARAMAN, S., Multiphase Equilibrium Flash Calculations, *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2557-2569, 2000.
- MAIER R.W., BRENECKE, J.F., STADTHERR, M.A., Reliable Computation of Homogeneous Azeotropes, *AIChE Journal*, 44,1745--1755, 1998.
- MCDONALDS, C.M., FLOUDAS, C.A., Global Optimization and Analysis for the Gibbs Free Energy function using the UNIFAC, Wilson and ASOG Equations, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 1674-1687, 1995a.
- MCDONALDS, C.M., FLOUDAS, C.A., Global Optimization for the Phase Stability Problem, *AIChE Journal*, 41, 1798-1814, 1995b.
- McDONALDS, C.M., FLOUDAS, C.A., Glopeq: A New Computational Tool for the Phase and Chemical Equilibrium Problem, *Computers and Chemical Engineering*, 21(1), 1-23, 1997.
- MACKAY, D.J.C, Bayesian Interpolation, *Neural Computation*, 4(3), 415-447, 1992.
- MERTL, I., Liquid-Vapour Equilibrium. IL – Phase Equilibria in the Ternary System Ethyl-acetate – Ethanol – Water, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 37(2), 366-374, 1972.
- MICHELSEN, M. L., The isothermal Flash Problem. Part I-Stability, *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1-19, 1982.
- MICHELSEN, M.L., Phase Equilibrium Calculations. What is Easy and What is Difficult? *Computers and chemical Engineering*, 17, 431-439, 1993.
- MOHANTY, S., Estimation of Vapour Liquid Equilibria of Binary Systems, Carbon Dioxide-Ethyl Caproate, Ethyl Caprilate and Ethyl Caprate Using Artificial Neural Networks , *Fluid Phase Equilibria*, 235, 92-98 (2005).

- NELSON, P.A., Rapid Phase Determination in Multiple-Phase Flash Calculations, *Computers and Chemical Engineering*, 11(6), 581-591, 1987.
- NGUYEN, D., WIDROW, B., Improving the Learning Speed of 2-Layer Neural Networks by Choosing Initial Values of the Adaptive Weights, In INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS, *Proceedings of the 1990 International Joint Conference on Neural Networks*, 1990, vol. 3,p. 21-26.
- PARK, J., SANDBERG, W., Universal Approximation Using Radial Basis Function, *Neural Computation*, 3, 246-257, 1991.
- PHAM, H.N., DOHERTY, M.F., Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillations. Part I – Heterogeneous Phase Diagrams, *Chemical Engineering Science*, 45(7), 1823-1836, 1990.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., *The properties of Liquids and Gases*, 4ª edição, New York: McGraw-Hill, 1988.
- SCHMITZ, J.E., *Modelos Híbridos de Colunas de Destilação*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado).
- SCHNEPPER, C.A., STADTHERR, M.A., Robust Process Simulation using Interval Methods, *Computers Chemical Engineering*, 20, 187-199, 1996.
- SHARMA, R., SINGHAL, D., GHOSH, R., DWIVEDI, A., Potential applications of artificial neural networks to thermodynamics: Vapor-liquid equilibrium predictions, *Computers and Chemical Engineering*, 23, 385-390, 1999.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 3ª edição, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1980.
- SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5ª edição, New York: McGraw-Hill, 1996.
- SOARES, M.E., MEDINA, A.G., McDERMOTT, C., ASHTON, N., Three Phase Flash Calculations Using Free Energy Minimisation, *Chemical Engineering Science*, 37(4), 521-528, 1982.

- SOFYAN, Y., GHAJAR, A.J., GASEM, K.A.M., Multiphase Equilibrium Calculations Using Gibbs Minimization Techniques, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 42, 3786-3801, 2003.
- SORENSEN, J.M., ARLT, W., *Liquid-liquid Equilibrium Data Collection – Ternary Systems*. Frankfurt: DECHEMA Series, vol. V, 1980.
- SPECHT, D.F., Probabilistic neural networks, *Neural Networks*, 3, 110-118, 1990.
- SUN, A.C., SEIDER, W.D., Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of the Gibbs Free Energy. *Fluid Phase Equilibria*, 103, 213-249, 1995.
- SWINGLER, K., *Applying Neural Networks – A Practical Guide*, San Francisco: Morgan Kaufman Publishers Inc., 1996.
- TESSIER, S. R., BRENNECKE, J. F., STADTHERR, M.A., Reliable Phase Stability for Excess Gibbs Energy Models, *Chemical Engineering Science*, 55, 1785-1796, 2000.
- TIHONOV, A.N., Solution of incorrectly formulated problems and the regularization method, *Soviet Mathematics Doklady*, 4, 1035-1038, 1963.
- URATA, S., TAKADA, A., MURATA, J., HIAKI, T., SEKIYA, A., Prediction of vapor-liquid equilibrium for binary systems containing HFES by using artificial neural networks, *Fluid Phase Equilibria*, 199, 63-78, 2002.
- VAN DONGEN, D.B., DOHERTY, M.F., HAIGHT, J.R., Material Stability of Multicomponent Mixtures and the Multiplicity of Solutions to Phase-Equilibrium Equations,– Nonreacting Mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 22. 472-485, 1983.
- VISWESWARAN, V., FLOUDAS, C.A., New Formulations and Branching Strategies for the GOP Algorithm. In Grossmann, I.E., *Global Optimization in Engineering Design*, Dordrecht: Kluwer Book Series in Nonconvex Optimization and its Applications, Chapter 3, 1996.
- WALAS, S.M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1985.

WASYLKIEWICZ, S.K., SRIDHAR, L.N., DOHERTY, M.F., MALONE, M.F., Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35, 1395-1408, 1996.

WIDAGDO, S., SEIDER, W.D., Azeotropic Distillation, *AIChE Journal*, 42, 96-130, 1996.

ANEXO 1 - O Método de Pham & Doherty

Os métodos discutidos no Capítulo 2 no âmbito do problema de equilíbrio de fases são métodos globais. Vários outros métodos têm sido desenvolvidos para a solução deste problema, os quais procuram ser mais simples e ao mesmo tempo computacionalmente mais rápidos. Para tal, esses métodos recorrem a conhecimento existente *a priori* sobre o sistema, e são normalmente aplicáveis a tipos específicos de sistemas.

Dentre esses métodos destaca-se o desenvolvido por PHAM & DOHERTY (1990), aplicável a sistemas com no máximo duas fases líquidas no equilíbrio e que possuam uma temperatura crítica superior da solução, TCSS (Como é o caso dos dois sistemas escolhidos neste estudo, o ternário etanol – acetato de etila – água e o binário acetato de etila – água, que apresentam um azeótropo heterogêneo).

Como mostra a Fig. A.1, para uma dada composição global (x_1, x_2) correspondente ao ponto P localizado no plano correspondente à temperatura T_o , uma linha projetada verticalmente para cima tocará a superfície binodal no ponto P_1 , à temperatura T_{max} . A composição do ponto P_1 é a mesma do ponto P . Por outro lado, o ponto P_1 faz parte da curva binodal à temperatura T_{max} e é ligado por uma linha de amarração ao ponto P'_1 que tem composição (x'_1, x'_2) . Em outras palavras, os pontos P_1 e P'_1 representam duas fases líquidas em equilíbrio, sendo portanto,

$$x_i \gamma_i(T_{max}, P, \mathbf{x}) = x'_i \gamma_i(T_{max}, P, \mathbf{x}') \quad i = 1, \dots, nc \quad (\text{A.1})$$

SA:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i - 1 = 0, \quad \sum_{i=1}^{nc} x'_i - 1 = 0 \quad (\text{A.2})$$

A existência de uma temperatura T_{max} satisfazendo às condições (A.1 e A.2) significa que para as condições iniciais (x_1, x_2, P, T_o) o sistema é formado por

duas fases líquidas em equilíbrio!

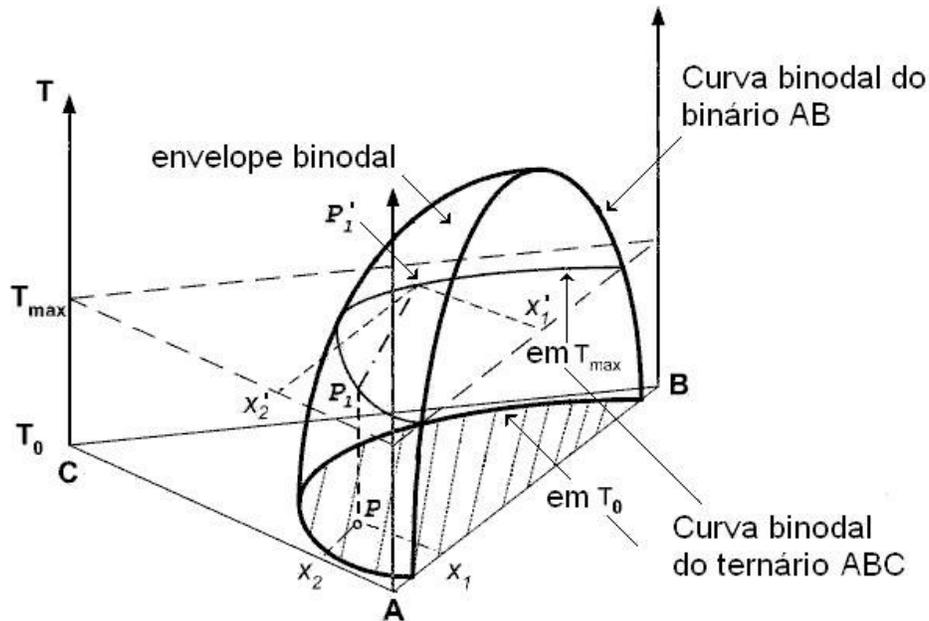


Figura A.1. Representação da relação entre T_{max} e \mathbf{x} para um sistema ternário com imiscibilidade líquida.

É óbvio que se o ponto (x_1, x_2) estivesse situado no exterior da curva binodal correspondente à temperatura T_0 não existiria uma temperatura T_{max} satisfazendo às condições (2.16,17). Deste modo, para um sistema que possua um único azeótropo heterogêneo, o critério da temperatura T_{max} permite resolver o problema da estabilidade de fases.

Pela sua simplicidade, o método de Pham e Doherty foi escolhido para os cálculos de equilíbrio de fases necessários para gerar a base de dados usada no treinamento das redes neurais, tal como se mostra a seguir.

Os sistemas escolhidos para testar a aplicabilidade das redes neurais, o ternário etanol – acetato de etila – água e o binário acetato de etila – água, além de exibirem a formação de azeótropos heterogêneos, têm ambos as suas curvas de solubilidade caracterizadas por uma TCSS. Além disso, existem na literatura dados termodinâmicos do equilíbrio de fases para estes sistemas.

O modelo NRTL foi usado no cálculo dos coeficientes de atividade nas equações (A.1). Entre os motivos desta escolha estão a capacidade deste modelo para lidar com sistemas complexos, como os que serão estudados, e de ser apli-

cável tanto para o ELL quanto para o ELV e ELLV (REID et al. 1988). Outro fator importante é a facilidade em se encontrar os parâmetros binários do modelo para os sistemas investigados (GMEHLING & ONKEN 1981, SORENSEN & ARLT 1980).

A.1. Cálculo de T_{max}

O sistema de equações (A.1 - A.2) possui $nc + 2$ equações e $2nc + 2$ variáveis $(T_{max}, P, \mathbf{x}, \mathbf{x}')$, onde P é a pressão total e nc é o número de componentes, restando nc graus de liberdade. Para um sistema ternário como aquele da Fig. A.1, (x_1, x_2, P) são naturalmente os nc graus de liberdade fixados, e as demais variáveis $(x_3, \mathbf{x}', T_{max})$ são calculadas pelas Eqs. (A.1 – A.2).

De acordo com Pham e Doherty, para o cálculo de T_{max} é conveniente estabelecer uma faixa de temperaturas $[T_L, T_H]$ na qual se deve procurar T_{max} ,

$$T_L \leq T_{max} \leq T_H \quad (\text{A.3})$$

Esta faixa pode ser escolhida de acordo com as propriedades térmicas dos componentes da mistura ou, de preferência, baseando-se no conhecimento que se tem sobre o sistema em estudo; Pham e Doherty sugerem os seguintes valores para estas temperaturas, $T_L = 0$ °C e $T_H = 200$ °C.

O sistema de equações (A.1 – A.2) admite a solução trivial $(\mathbf{x}=\mathbf{x}')$ e segundo Pham e Doherty os cálculos só convergem para a solução não-trivial se as estimativas iniciais de T_{max} não diferirem da solução mais que 20 °C. Para solucionar este problema, cada vez que se percebe que o sistema está convergindo para a solução trivial o procedimento reinicia com um valor de $T_{max}^{(o)}$ diferente. Outra dificuldade deste método está relacionada com a posição do chute inicial das frações molares de \mathbf{x}' (Fig. A.2).

Considerando que os pontos P e P' estão ligados por uma linha de amarração, se a composição (x_1, x_2) correspondente ao ponto P é dada, para que a solução encontrada seja a não-trivial é necessário que a estimativa inicial para (x'_1, x'_2) esteja no lado direito da curva dos pontos críticos, caso contrário haverá

convergência para a solução trivial. O algoritmo usado para calcular T_{max} é ilustrado na Fig. A.3.

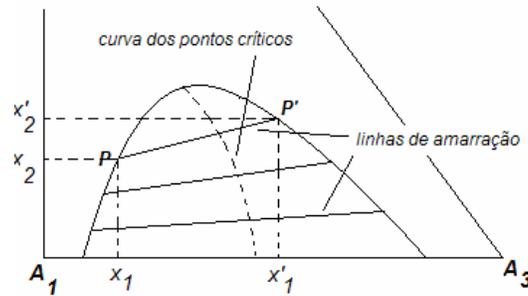


Figura A.2. Escolha da estimativa inicial das composições no cálculo de T_{max} .

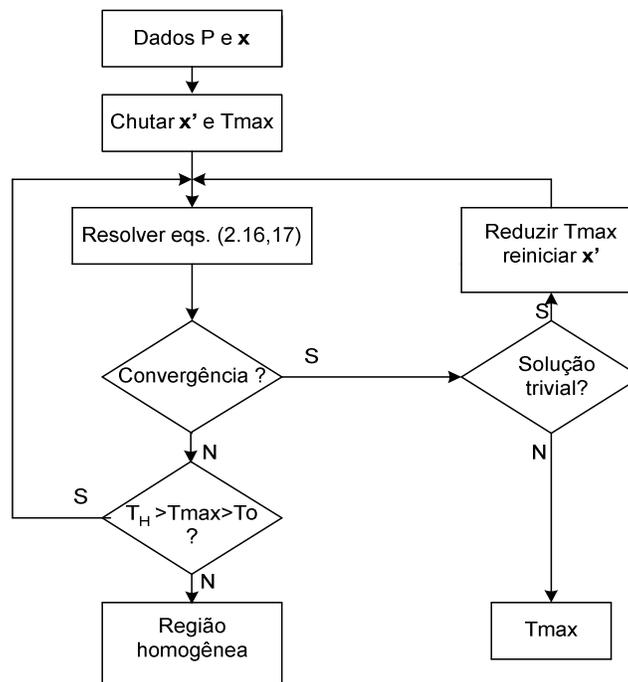


Figura A.3. Algoritmo para o cálculo de T_{max} .

A.2. Cálculos de divisão de fases

No cálculo de divisão de fases em sistemas ternários com TCSS é necessário ter em consideração algumas peculiaridades observáveis para estes sistemas.

A Fig. A.4 mostra diagramas de fase típicos para sistemas binários com azeótropo homogêneo e heterogêneo. A passagem do azeótropo homogêneo para o heterogêneo pode ser interpretada como resultante da 'colisão' da curva binodal L-L com as curvas de equilíbrio líquido-vapor (ELV). Neste caso existe uma única

temperatura de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), e ela coincide com a temperatura azeotrópica.

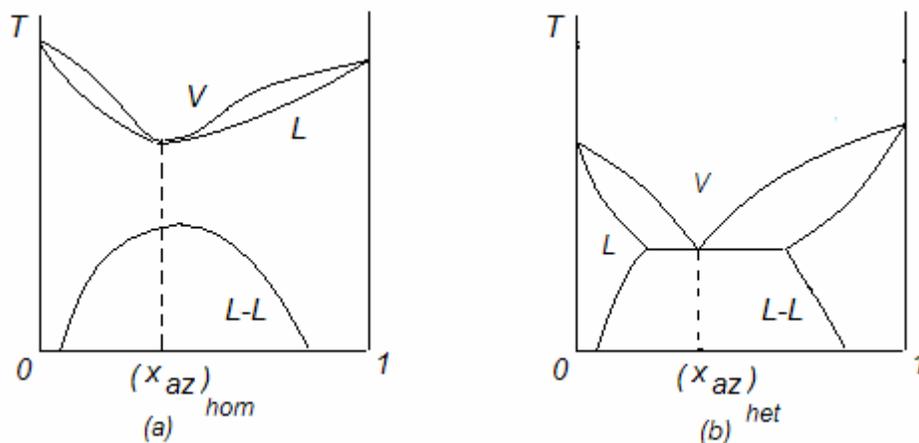


Figura A.4. Diagramas de fase binários: (a) com azeótropo homogêneo; (b) com azeótropo heterogêneo.

No caso de diagramas de fase de sistemas ternários que exibem ELLV a situação é diferente, como ilustra a Fig. A.5.

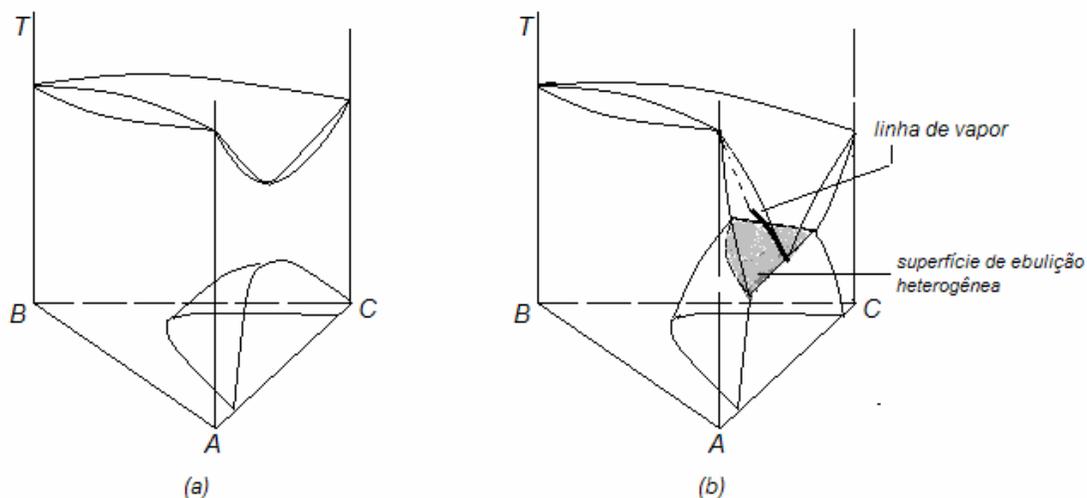


Figura A.5. Diagrama ternário de fases: (a) azeótropo binário homogêneo; (b) azeótropo binário heterogêneo.

Neste caso, quando a envolvente da região líquido-líquido colide com a superfície de equilíbrio líquido-vapor resulta, como seria de esperar, uma superfície de contato, a superfície de ebulição heterogênea; mas, esta superfície não é isotérmica e não contém necessariamente um azeótropo heterogêneo.

A Fig. A.6 mostra uma hipotética projeção desta superfície de ebulição heterogênea num plano isotérmico. A reta LL' é uma das possíveis linhas de amarração sobre a superfície; todas as composições que caem sobre esta linha de amarração apresentam um mesmo equilíbrio LLV, sendo L e L' as fases líquidas que participam desse equilíbrio, enquanto que a fase vapor está, como indicado, sobre a chamada 'linha de vapor'. Só ocorre formação de um azeótropo ternário heterogêneo quando a linha de vapor tem um ponto comum com a superfície de ebulição heterogênea.

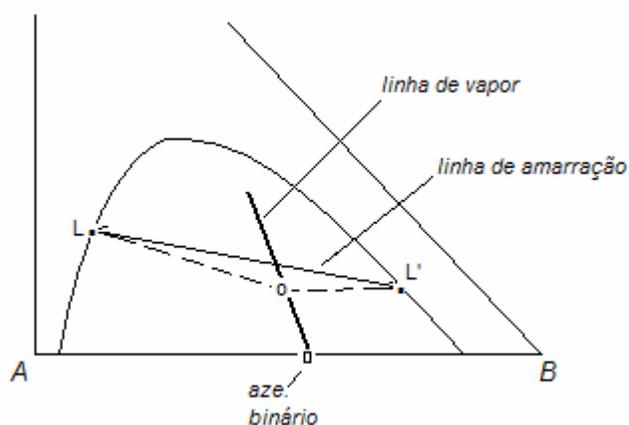


Figura A.6. Ampliação da região de ebulição heterogênea para um diagrama de fases ternário.

Do que foi dito conclui-se que num sistema ternário deste tipo haverá sempre que considerar a possível existência do ELLV, mas nem sempre ocorrerá a existência de um azeótropo heterogêneo ternário.

Uma vez conhecido T_{max} , ou seja, determinado se para o ponto (x_1, x_2, P) o sistema se encontra dentro ou fora da superfície binodal, os cálculos de divisão de fases são feitos sem muita dificuldade. Para um sistema ternário como o indicado podemos encontrar basicamente três possibilidades de equilíbrio de fases, ELL, ELLV e ELV; as duas primeiras possibilidades correspondem à existência de T_{max} .

Equilíbrio Líquido-Líquido (ELL)

Consideremos o problema do ELL. Dadas as condições iniciais (z, T, P) , para que haja a possibilidade de formação de duas fases líquidas em equilíbrio é

necessário que:

1. Haja um T_{max} para o ponto (z, P) ;
2. Seja $T < T_{max}$ [para $T = T_{max}$ haverá duas fases líquidas em equilíbrio, mas a quantidade de uma delas será nula, pois o ponto (z, P) estará sobre a superfície binodal].

A condição do equilíbrio das duas fases líquidas é,

$$x_i^I \gamma_i(\mathbf{x}^I, T) = x_i^{II} \gamma_i(\mathbf{x}^{II}, T), \quad i = 1, \dots, 3. \quad (\text{A.4})$$

O balanço de massa para este sistema bifásico resulta em,

$$z_i = (1 - \beta) x_i^I + \beta x_i^{II}, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.5})$$

onde \mathbf{z} é a composição global para a qual é feita a análise de estabilidade e β é a fração molar da fase \mathbf{x}^{II} . Por outro lado, da estequiometria das fases obtemos,

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i^I - \sum_{i=1}^{nc} x_i^{II} = 0 \quad (\text{A.6})$$

As Eqs. (A.4 – A.6) formam um sistema com 7 equações e 12 variáveis $(\mathbf{z}, \mathbf{x}^I, \mathbf{x}^{II}, P, T, \beta)$. Os 5 graus de liberdade são (\mathbf{z}, T, P) , e as incógnitas são $(\mathbf{x}^I, \mathbf{x}^{II}, \beta)$. Este sistema de equações pode ser resolvido pelo método de Newton-Raphson, usando como estimativas iniciais de \mathbf{x}^I e \mathbf{x}^{II} os valores obtidos na fase de determinação de T_{max} ; uma boa estimativa inicial para β é 0,5.

Na Fig. A.7 são apresentadas as linhas de amarração calculadas para o sistema hexano – heptano - metanol a 328,15 K, usando o modelo NRTL com os parâmetros binários apresentados por SORENSEN & ARLT (1980).

Na Fig. A.8 são apresentadas as curvas binodais, calculadas e experimentais, do sistema etanol - acetato de etila – água a 313 e 343 K. O modelo NRTL foi empregado com os valores dos parâmetros apresentados por SOARES *et al.* (1982), os valores experimentais foram extraídos de MERTL (1972). Pode-se observar a boa concordância obtida, principalmente em concentrações mais elevadas de acetato de etila.

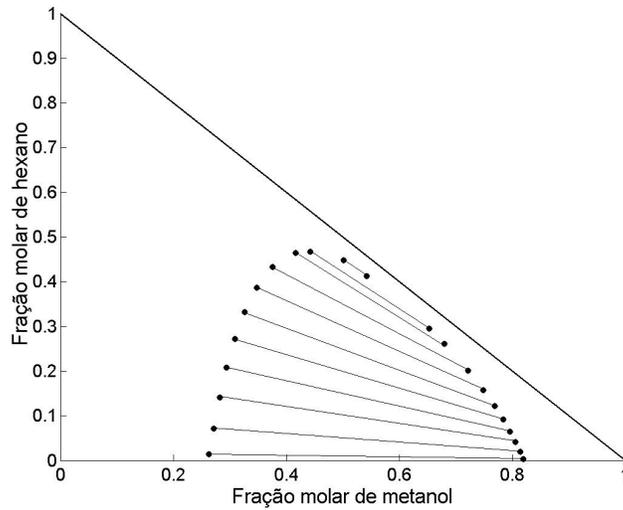


Figura A.7. Linhas de amarração para o sistema hexano – heptano - metanol a 328 K.

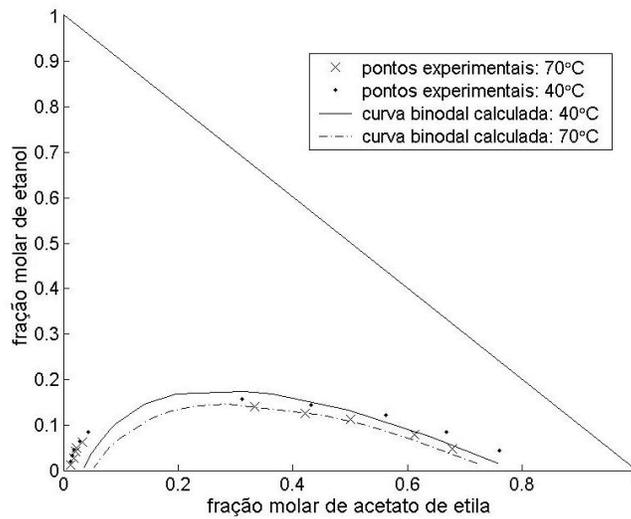


Figura A.8. Comparação das curvas binodais calculadas e experimentais para o sistema etanol- acetato de etila-água.

Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV)

Consideremos o caso em que a temperatura T_{max} exista, e seja \mathbf{z} a composição global de líquido à pressão P . Admitindo que a fase vapor tem comportamento de gás ideal, da condição de equilíbrio líquido-vapor tem-se a seguinte relação (SMITH & VAN NESS, 1980),

$$y_i = \frac{P_i^s(T)}{P} \gamma_i(T, \mathbf{x}^l) x_i^l, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.7})$$

$$1 - \sum_{i=1}^3 y_i = 0 \quad (\text{A.8})$$

Estas equações, juntamente com as Eqs. (A.4 – A.6), definem um sistema de 11 equações a 15 variáveis. Deste modo, dados os valores de \mathbf{z} e de P , estas equações podem ser resolvidas em ordem a \mathbf{x}^I , \mathbf{x}^{II} , \mathbf{y} , β e T , fornecendo a composição e temperatura do azeótropo heterogêneo.

Baseados no fato de que o valor de y_i dado pela Eq. (A.7) é uma função crescente com T , Pham e Doherty propõem a seguinte estratégia para verificar a eventual existência de um azeótropo para (\mathbf{z}, P) :

1. Calcular a temperatura T_{max} correspondente ao ponto (\mathbf{z}, P) ;

2. Calcular os valores

$$y_i = \frac{P_i^s(T_{max})}{P} \gamma_i(T_{max}, \mathbf{z}) z_i \quad (\text{A.9})$$

3. Um valor $\sum_{i=1}^3 y_i > 1$ significa que existe um valor $T < T_{max}$ para a qual a

Eq. (A.7) é satisfeita, ou seja, para a qual ocorreria a formação do azeótropo.

4. Um valor $\sum_{i=1}^3 y_i < 1$ significa que seria necessário aumentar a temperatura

acima de T_{max} para se satisfazer a Eq. (A.8), o que significaria ter de sair da zona de imiscibilidade líquido-líquido.

Então, se $\sum_{i=1}^3 y_i > 1$ o cálculo do azeótropo seria feito da seguinte maneira,

1. Estimar o valor de T entre T_L e T_{max} ;

2. Calcular o flash líquido-líquido para P , T e \mathbf{z} pelas Eqs. (A.4 – A.6);

3. Calcular \mathbf{y} com a Eq. (A.7), para \mathbf{x} obtido em 2.;

4. Calcular $\sum_{i=1}^{nc} y_i$

4.1. Se $|\sum_{i=1}^{nc} y_i - 1| > \varepsilon$, corrigir o valor de T e voltar para 2.;

4.2. Se $|\sum_{i=1}^{nc} y_i - 1| < \varepsilon$ salvar \mathbf{x} , \mathbf{x}' , \mathbf{y} e T e sair.

Equilíbrio Líquido-Vapor

Quando a busca por T_{max} leva à conclusão que nas condições (\mathbf{z}, P) o sistema encontra-se fora da região de imiscibilidade líquido-líquido, sob certas condições pode ocorrer a formação de equilíbrio líquido-vapor. Para comprovar esta possibilidade é necessário que a temperatura do sistema esteja entre o ponto de bolha (T_{bol}) e o ponto do orvalho (T_{orv}) da mistura. Supondo que a fase vapor se comporte como gás ideal, a condição de equilíbrio líquido-vapor é,

$$y_i = \frac{P_i^s(T)}{P} \gamma_i(T, \mathbf{x}) x_i, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.10})$$

esta equação pode ser reescrita em termos da constante K_i^* ,

$$K_i^* = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s \gamma_i(T, \mathbf{x})}{P} \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.11})$$

Estas equações estão sujeitas às limitações estequiométricas,

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad (\text{A.12})$$

$$\sum_{i=1}^3 y_i = 1. \quad (\text{A.13})$$

Com as Eqs. (A.11 – A.12) é possível calcular as composições da fase líquida, \mathbf{x} , e a temperatura de orvalho T_{orv} a partir de \mathbf{y} e P . Já com (A.11 e A.13), podem-se encontrar as composições da fase vapor, \mathbf{y} , e a temperatura de bolha T_{bol} , dados \mathbf{x} e P . Os procedimentos iterativos usados em ambos os casos podem ser encontrados em SMITH & VAN NESS (1996).

Se $T_{bol} < T < T_{orv}$ então se procede com o cálculo das composições \mathbf{x} , \mathbf{y} , e da fração de matéria em cada uma das fases β usando a Eq. (A.11) juntamente com as equações,

$$z_i = (1 - \beta) x_i + \beta y_i, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.14})$$

$$\sum_{i=1}^3 (x_i - y_i) = 0 \quad (\text{A.15})$$

O valor de P^s foi calculado mediante a equação de Antoine,

$$\ln P_i^s = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}, \quad i = 1, \dots, 3 \quad (\text{A.16})$$

A Fig. A.9 mostra os resultados do cálculo do ponto de bolha e de orvalho para o binário água-acetato de etila sob pressão de 760 mmHg.

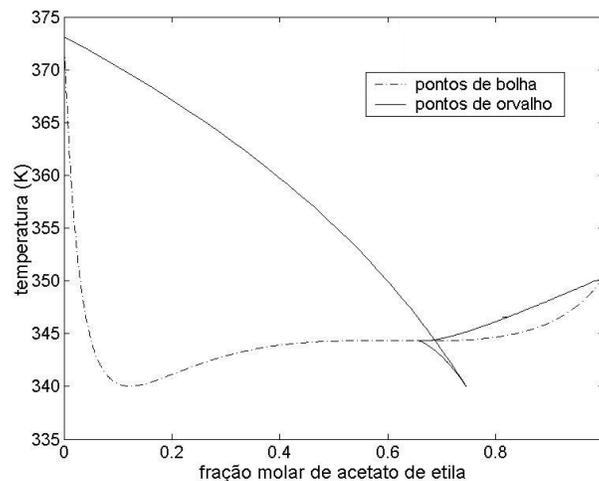


Figura A.9. Curvas de ELV calculadas para o sistema água-acetato de etila a 760 mmHg.

Este sistema possui um azeótropo heterogêneo, como mostra a Fig. A.10. Os pontos fisicamente sem sentido abaixo do azeótropo mostrados na Fig. A.9 são originados por soluções múltiplas das equações de equilíbrio (VAN DONGEN et al. 1983).

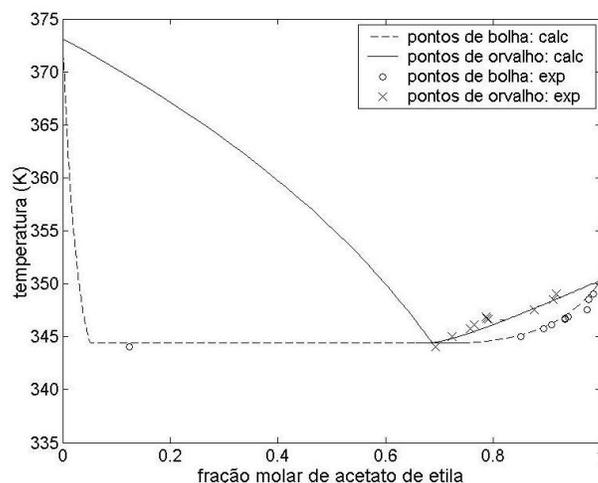


Figura A.10. Comparação das curvas de bolha e orvalho calculadas e experimentais.

A Fig. A.10 mostra o mesmo diagrama de equilíbrio quando se considera a existência do azeótropo; nesta figura são ainda comparados valores calculados com experimentais. (GMEHLING & ONKEN, 1981).

A concordância entre os resultados experimentais (quando disponíveis) e calculados foi razoável; inclusive a temperatura do azeótropo heterogêneo foi calculada com precisão adequada, como mostra a coincidência da reta do ELLV e os pontos experimentais correspondentes.

A.3. Cálculo de diagramas de equilíbrio de fases

Os programas que foram usados para gerar os resultados apresentados até aqui foram usados para formar um programa para o cálculo do diagrama de equilíbrio de fases, como mostra o fluxograma na Fig. A.11.

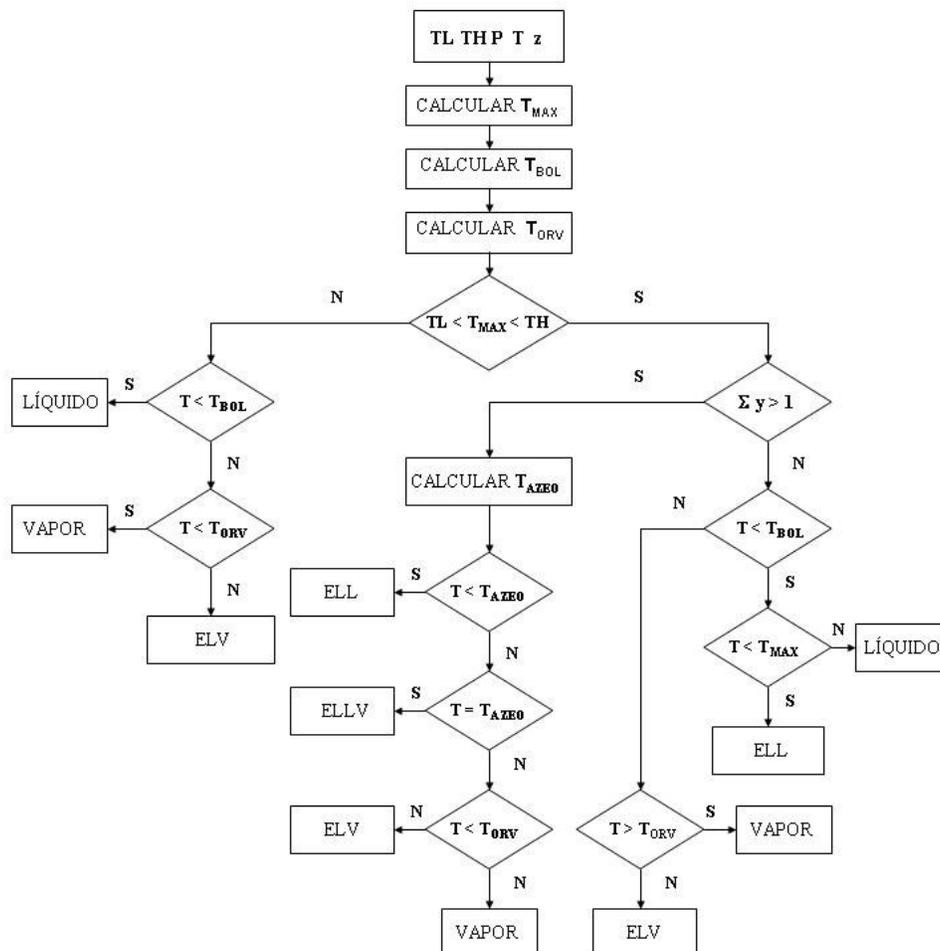


Figura A.11. Fluxograma do programa usado na solução dos problemas de estabilidade e divisão de fases para sistemas exibindo TCSS, de acordo com o método de Pham & Doherty.

O programa resultante foi testado com o ternário etanol – acetato de etila – água a 760 mmHg, usando os mesmos parâmetros NRTL já citados. Os resultados destes testes, que compreendiam casos de ELV e ELLV, são apresentados na Fig. A.12. Em todos os casos testados o programa foi capaz de identificar corretamente o tipo de equilíbrio e de calcular as composições de cada uma das fases com precisão razoável. Os resultados foram similares aos obtidos por SOARES et al. (1982), usando um método baseado na minimização da energia livre de Gibbs.

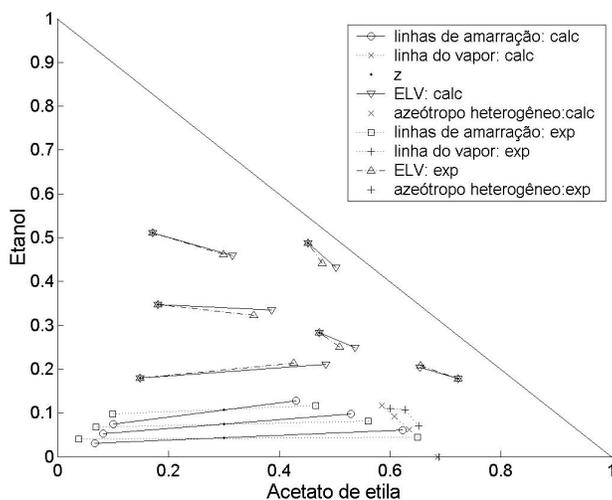


Figura A.12. Comparação dos resultados calculados e experimentais para o ternário etano - acetato de etila - água.

O mesmo programa foi também usado para gerar os diagramas de equilíbrio de fases do binário água – acetato de etila a 760 mmHg (Fig. A.13) e do ternário etanol – acetato de etila – água a 760 e a 25.000 mmHg (Fig. A.14a,b).

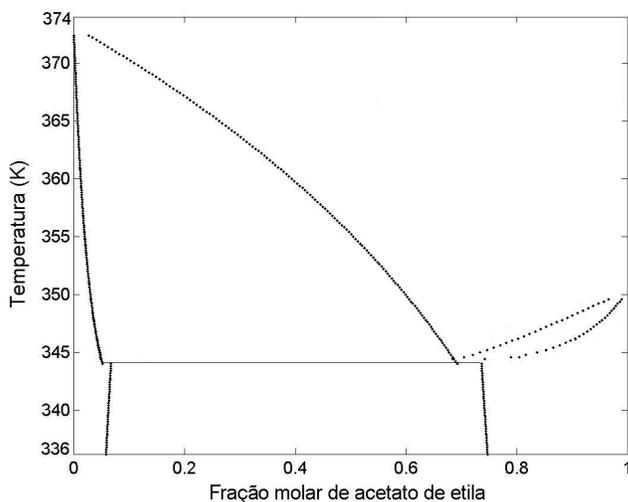


Figura A.13. Diagrama de fases do sistema água – acetato de etila a 760 mmHg.

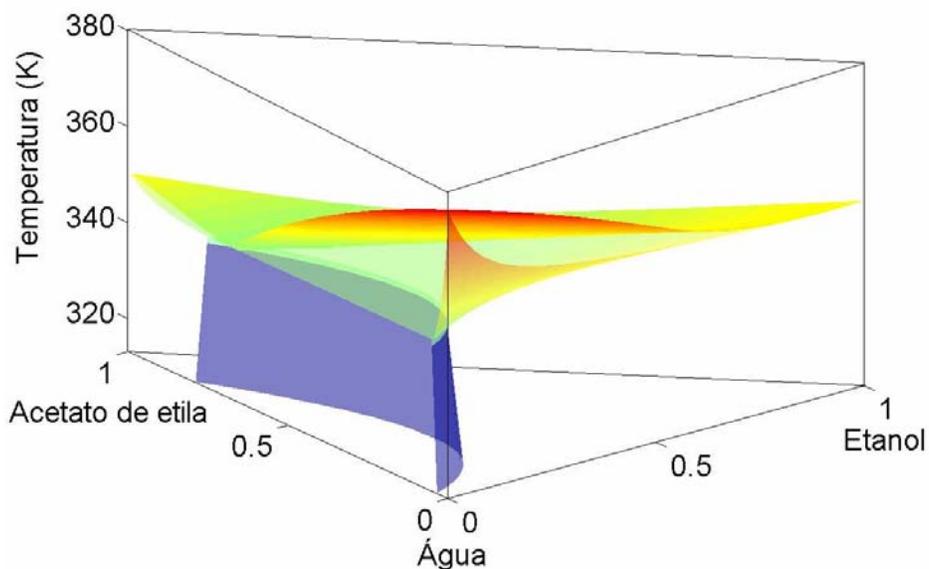


Figura A.14a. Diagrama de fases do sistema ternário etanol – acetato de etila – água a 760 mmHg.

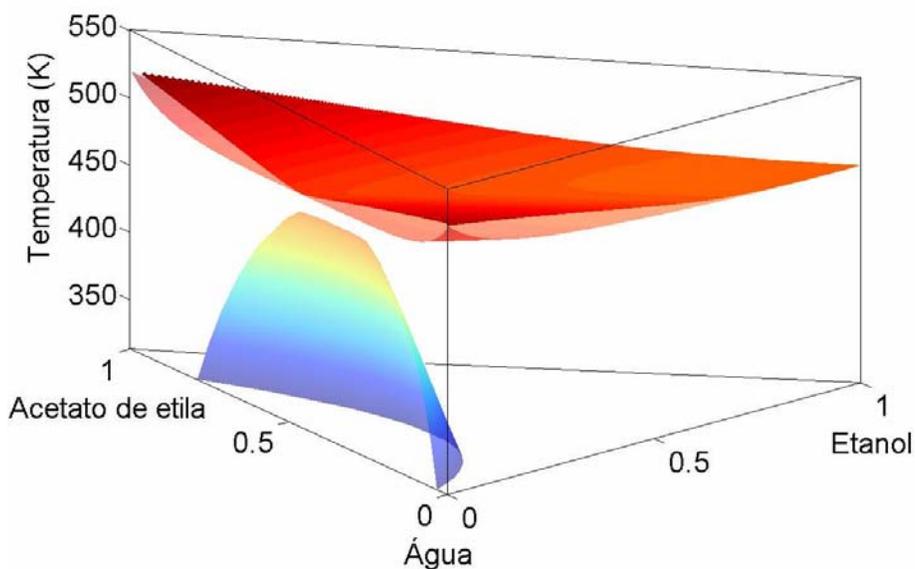


Figura A.14b. Diagrama de fases do sistema ternário etanol – acetato de etila – água a 25.000 mmHg.

A.4. Conclusões

O programa construído para o cálculo do equilíbrio de fases em sistemas binários e ternários possuindo um azeótropo heterogêneo permite gerar resultados termodinamicamente coerentes e compatíveis com os valores experimentais correspondentes, quando disponíveis. Para os cálculos, é necessário dispor de uma equação de estado previamente ajustada para a determinação dos coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida.