

Método Spline Modificado:  
Acoplamento do Método da Máxima  
Verossimilhança ao Método Spline.

01/90

Janeiro 90  
Campinas - SP - Brasil

ESTE exemplar corresponde  
à versão final da dissertação  
de defesa por José Roberto Nunes  
e aprovada pela Comissão julgadora  
em 16/01/90  
Milton Mori

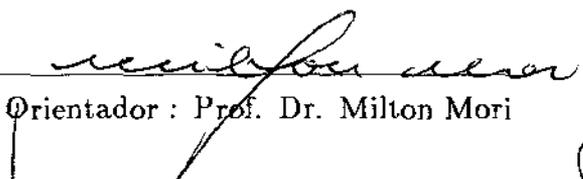
Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia de Campinas  
Engenharia Química

Método Spline Modificado:  
Acoplamento do Método da Máxima  
Verossimilhança ao Método Spline.

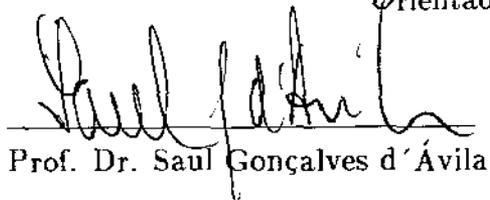
Autor : José Roberto Nunes

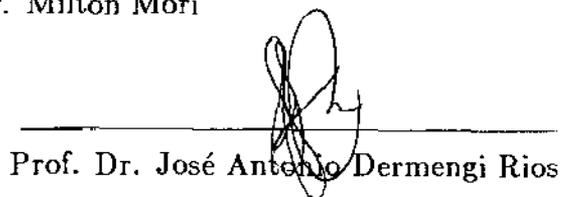
Tese submetida à Comissão de Pós - Graduação  
da Faculdade de Engenharia de Campinas-UNICAMP  
como parte dos requisitos necessários para a obtenção  
do grau de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada por:



Orientador : Prof. Dr. Milton Mori

  
Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

  
Prof. Dr. José Antonio Dermengi Rios

Campinas - SP - Brasil  
16 de janeiro de 1990

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho de tese a minha amada  
esposa Silmara, minha amiga e companheira.

# Agradecimentos

Agradeço a Deus, que é a razão da existência, inclusive deste trabalho.

Ao meu orientador, o professor Milton Mori, que partilhou comigo os seus conhecimentos, tornando possível este trabalho, sobretudo com sua amizade.

Ao amigo Reginaldo Guirardello, pelas importantes discussões e sugestões.

Aos amigos Clayton Tadeu Motta Damasceno e Martin Aurel Forgacci, que elaboraram juntamente com o autor e seu orientador o software DamFor<sup>†</sup>, que é o Método Spline Modificado na linguagem Pascal.

Ao professor Saul Gonçalves d'Ávila, pelas sugestões apresentadas.

Ao meu tio Cris *in memoriun*.

A minha esposa Silmara, pela leitura e correção ortográfica.

Aos meus pais Leonardo e Maria e meus irmãos Luciano, Débora e Rodolfo que sempre me apoiaram.

Aos meus colegas do DPQ Carlos, Henry e Mines.

A todos que contribuíram de alguma forma para o meu trabalho.

---

<sup>†</sup>O software DamFor foi o 2º colocado no 1º concurso interno de software da UNICAMP, e seus autores ganharam um microcomputador PC-XT.

# Conteúdo

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | <b>16</b> |
| <b>2</b> | <b>Revisão bibliográfica dos métodos de ajuste de dados experimentais</b> | <b>18</b> |
| 2.1      | Conceitos fundamentais [6]  | 18        |
| 2.2      | Princípio dos métodos de ajuste de dados experimentais [6]                | 22        |
| 2.3      | Método dos Mínimos Quadrados [6]  | 23        |
| 2.3.1    | Definição   | 23        |
| 2.3.2    | Determinação das estimativas dos parâmetros                               | 23        |
| 2.4      | Método dos Mínimos Quadrados Ponderado [6]                                | 25        |
| 2.4.1    | Definição   | 25        |
| 2.4.2    | Determinação das estimativas dos parâmetros                               | 25        |
| 2.5      | Método da Máxima Verossimilhança [6]                                      | 26        |
| 2.5.1    | Definição   | 26        |
| 2.5.2    | Determinação das estimativas dos parâmetros                               | 29        |
| 2.6      | Método Spline   | 32        |
| 2.6.1    | Definição   | 33        |
| 2.6.2    | Determinação dos parâmetros das splines lineares                          | 33        |
| 2.6.3    | Determinação dos parâmetros das splines cúbicas                           | 34        |
| <b>3</b> | <b>Método Spline Modificado</b>   | <b>37</b> |
| 3.1      | Introdução  | 37        |
| 3.2      | Definição   | 37        |
| 3.3      | Cálculo das estimativas dos parâmetros                                    | 39        |
| 3.4      | Desenvolvimento Numérico  | 45        |
| 3.5      | Método Spline Estendido   | 49        |
| 3.6      | Desenvolvimento Computacional   | 50        |
| 3.7      | Diagrama de blocos  | 51        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>4</b> | <b>Aplicações do Método Spline Modificado</b>  | <b>53</b> |
| 4.1      | Introdução . . . . .   | 53        |
| 4.2      | Aplicações do Método Spline Modificado . . . . .   | 53        |
| 4.3      | Critérios utilizados para a escolha do melhor ajuste pelo Método Spline Modificado . . . . .   | 54        |
| 4.4      | Metodologia utilizada para o estudo de cada caso . . . . .                                     | 54        |
| 4.5      | Resultados numéricos de aplicações a dados termodinâmicos . . . . .                            | 55        |
| 4.5.1    | Dados de Pressão de Vapor . . . . .  | 55        |
| 4.5.2    | Dados de equilíbrio líquido - vapor (Diagrama <i>x versus y</i> ) . . . . .                    | 60        |
| 4.5.3    | Diagrama de temperatura de ebulição em função da concentração de uma mistura binária . . . . . | 67        |
| 4.5.4    | Calor de mistura de uma solução binária . . . . .  | 70        |
| 4.6      | Conclusão . . . . .  | 78        |
| <b>5</b> | <b>Conclusão</b>   | <b>79</b> |

## Lista de Tabelas

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.1  | Pressão de vapor <i>versus</i> composição da fase líquida da mistura etanol - n-heptano a 30°C. Método Spline Modificado. . . . . | 56 |
| 4.2  | Pressão de vapor <i>versus</i> composição da fase líquida da mistura etanol - n-heptano a 30°C. Método Spline Estendido. . . . .  | 57 |
| 4.3  | Comparação entre as funções de minimização para os dados de pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano. . . . .               | 58 |
| 4.4  | Teste de convergência do Método Spline Modificado. . . . .  | 59 |
| 4.5  | Teste para chegar ao Método Spline puro. . . . .  | 59 |
| 4.6  | Ajuste pelo Método Spline puro. . . . .   | 60 |
| 4.7  | Diagrama $x$ - $y$ da mistura acetonitrila- água. Método Spline Modificado. . . . .   | 63 |
| 4.8  | Diagrama $x$ - $y$ da mistura acetonitrila - água. Método Spline Estendido. . . . .   | 63 |
| 4.9  | Comparação entre as funções de minimização para o diagrama $x$ <i>versus</i> $y$ da mistura acetonitrila-água. . . . .            | 64 |
| 4.10 | Diagrama $x$ - $y$ da mistura 2-propanol - água. Método Spline Modificado. . . . .  | 65 |
| 4.11 | Diagrama $x$ - $y$ da mistura 2-propanol- água. Método Spline Estendido. . . . .  | 66 |
| 4.12 | Comparação entre as funções de minimização para o diagrama $x$ <i>versus</i> $y$ da mistura 2-propanol - água. . . . .            | 66 |
| 4.13 | Diagrama $T$ <i>versus</i> $x$ da mistura acetonitrila - água. Método Spline Modificado. . . . .                                  | 68 |
| 4.14 | Diagrama $T$ <i>versus</i> $x$ da mistura acetonitrila - água. Método Spline Estendido. . . . .                                   | 68 |
| 4.15 | Comparação entre as funções de minimização para o diagrama $T$ <i>versus</i> $x$ da mistura acetonitrila - água. . . . .          | 69 |
| 4.16 | Diagrama $T$ <i>versus</i> $x$ da mistura 2-propanol - água. Método Spline Modificado. . . . .                                    | 70 |
| 4.17 | Diagrama $T$ <i>versus</i> $x$ da mistura 2-propanol- água. Método Spline Estendido. . . . .                                      | 71 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 4.18 | Comparação entre as funções de minimização para o diagrama $T$ versus $x$ da mistura 2-propanol – água. . . . . | 71 |
| 4.19 | Calor de mistura do sistema metanol-água. Método Spline Modificado. .   | 73 |
| 4.20 | Calor de mistura do sistema metanol – água. Método Spline Estendido.  | 74 |
| 4.21 | Comparação entre as funções de minimização para o calor de mistura do sistema metanol – água. . . . .           | 74 |
| 4.22 | Calor de mistura do sistema etanol – água. Método Spline Modificado. .  | 75 |
| 4.23 | Calor de mistura do sistema etanol – água. Método Spline Estendido. .   | 76 |
| 4.24 | Comparação entre as funções de minimização do calor de mistura do sistema etanol – água. . . . .                | 77 |

# Lista de Figuras

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Representação gráfica de um ajuste por Mínimos Quadrados. . . . .                            | 24 |
| 2.2  | Representação gráfica de um ajuste por Máxima Verossimilhança. . . . .                       | 30 |
| 2.3  | Representação gráfica de um ajuste pelo Método Spline linear. . . . .                        | 34 |
| 4.1  | Pressão de vapor da mistura etanol – n-heptano. . . . .                                      | 61 |
| 4.2  | Desvio absoluto da pressão de vapor da mistura etanol – n-heptano. . .                       | 61 |
| 4.3  | Desvio absoluto da fração molar da mistura etanol – n-heptano. . . . .                       | 62 |
| 4.4  | Primeira derivada para a curva de pressão de vapor da mistura etanol –<br>n-heptano. . . . . | 62 |
| 4.5  | Diagrama $x$ versus $y$ da mistura acetonitrila-água. . . . .                                | 65 |
| 4.6  | Diagrama $x$ versus $y$ da mistura 2-propanol – água. . . . .                                | 67 |
| 4.7  | Diagrama $T$ versus $x$ da mistura acetonitrila – água. . . . .                              | 69 |
| 4.8  | Diagrama $T$ versus $x$ da mistura 2-propanol – água. . . . .                                | 72 |
| 4.9  | Calor de mistura do sistema metanol – água. . . . .  | 73 |
| 4.10 | Calor de mistura do sistema etanol – água. . . . .   | 77 |

## Resumo

Nunhez, José Roberto. Método Spline Modificado: Acoplamento do Método da Máxima Verossimilhança ao Método Spline. Sob a orientação do prof. Dr. Milton Mori.

O Método Spline Modificado foi desenvolvido para o alisamento de dados experimentais com incertezas em todas as variáveis medidas. Este método é uma extensão do Método Spline Estendido e é baseado no acoplamento do Método Spline ao Método da Máxima Verossimilhança. O Método Spline Estendido acopla o Método Spline cúbico ao Método dos Mínimos Quadrados. Este método foi desenvolvido anteriormente por Klaus Van-Ness[7]. São apresentadas diversas aplicações a dados Termodinâmicos como dados de equilíbrio líquido-vapor (diagrama  $X$  versus  $Y$ ), temperatura de ebulição como função da concentração de um sistema binário (diagrama  $T$  versus  $X$ ) e calor de mistura de certos sistemas com álcoois ( $\Delta H/X_1X_2$  versus  $X_1$ ). Em todos os casos o Método Spline Modificado mostra melhores resultados do que o Método Spline Estendido.

Programas computacionais foram desenvolvidos nas linguagens BASIC e PASCAL incluindo o Método Spline cúbico e o Método Spline Estendido como casos particulares do Método Spline Modificado.

# Abstract

Nunhez, José Roberto. Modified Spline fit Technique: Coupling of the Maximum Likelihood Principle to the Spline fit Technique, under the direction of Milton Mori.

The Modified Spline fit Technique has been developed for the smoothing of experimental data with uncertainties in all measured variables. This method is a new fit technique and is an extension of the Extended Spline fit Technique and it is based on the coupling of the Maximum Likelihood Principle to the Spline fit Technique. The Extended Spline fit Technique couples the cubic Spline fit Technique to the Least Square Method. It was developed before by Klaus Van-Ness [7]. Several applications to thermodynamic data such as vapor-liquid equilibrium of a binary system (  $X$  versus  $Y$  diagram ), boiling temperature as a function of the concentration of a binary system (  $T$  versus  $X$  diagram ) and heat of mixing data of certain alcohol systems (  $\Delta H/X_1X_2$  versus  $X_1$  ) are presented, and the Modified Spline Method shows better results over the Extended Spline fit Technique.

A computer program, in Basic and Pascal languages, has been developed and includes both the Spline fit Technique and the Extended Spline fit Technique as particular cases of the Modified Spline fit Technique.

# Nomenclatura

$a$  = parâmetro.

$\hat{a}$  = matriz estimativa dos parâmetros  $a$ .

$a_j$  = valor do parâmetro  $a$  no ponto  $j$ .

$A_k$  = parâmetro da função de interpolação da spline cúbica.

$\hat{A}$  = vetor estimativa dos parâmetros  $A_k$ .

$A$  = vetor dos parâmetros  $A_k$ .

$B_j$  = matriz definida para resolução do sistema linear por mínimos quadrados.

$C_k$  = parâmetro da função de interpolação da spline cúbica.

$\hat{C}$  = vetor estimativa dos parâmetros  $C_k$ .

$e$  = função exponencial.

$E(x)$  = média da variável contínua  $x$ .

$E$  = função objetiva do Método dos Mínimos Quadrados e Método dos Mínimos Quadrados Ponderado.

$f(x)$  = função densidade de probabilidade; função explícita de uma variável dependente.

$f_k(x)$  = função spline cúbica.

$f'_k(x)$  = primeira derivada da função spline cúbica.

$f''_k(x)$  = segunda derivada da função spline cúbica.

$F$  = modelo matemático ou função; vetor força definido para a determinação dos parâmetros das funções spline cúbicas; conjunto de restrições  $F_i$ .

$F_i$  = modelo matemático ou função do ponto  $i$ ; restrição de convergência do ponto  $i$ .

$F_{X_i}$  = derivada de  $F$  em relação a  $x$  no ponto  $i$ .

$F_{Y_i}$  = derivada de  $F$  em relação a  $y$  no ponto  $i$ .

$F_X$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $x$ .

$F_Y$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $y$ .

$F_X^t$  = matriz derivada transposta de  $F$  em relação a  $x$ .

$F_Y^t$  = matriz derivada transposta de  $F$  em relação a  $y$ .

$F_a$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $a$ .

$F_A$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $A$ .

$F_C$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $C$ .  
 $F'_A$  = matriz derivada transposta de  $F$  em relação a  $A$ .  
 $F'_C$  = matriz derivada transposta de  $F$  em relação a  $C$ .  
 $F_{XX}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $x$  duas vezes.  
 $F_{YY}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $y$  duas vezes.  
 $F_{XY}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $x$  e a  $y$ .  
 $F_{Xa}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $x$  e a  $a$ .  
 $F_{Ya}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $y$  e a  $a$ .  
 $F_{aa}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $a$  duas vezes.  
 $F_{XA}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $x$  e a  $A$ .  
 $F_{XC}$  = matriz derivada de  $F$  em relação a  $x$  e a  $C$ .  
 $F'_{XA}$  = matriz derivada transposta de  $F$  em relação a  $x$  e a  $A$ .  
 $F'_{XC}$  = matriz derivada transposta de  $F$  em relação a  $x$  e a  $C$ .  
 $g$  = vetor definido para resolução dos Métodos Spline Estendido e Modificado; matriz definida para a resolução do Método da Máxima Verossimilhança.  
 $g_k$  = função spline linear do intervalo  $k$ .  
 $g_{ij}$  = funções independentes entre si.  
 $H$  = entalpia de mistura.  
 $i$  = contador.  
 $I$  = matriz identidade.  
 $j$  = contador.  
 $k$  = contador.  
 $K$  = número de intervalos.  
 $l$  = contador.  
 $L_k$  = intervalo da função  $f_k(x_i)$ .  
 $L(X, \theta)$  = função de verossimilhança da variável  $x$  e do parâmetro  $\theta$ .  
 $M$  = número de funções  $F_i$ .  
 $N$  = número de pontos experimentais.  
 $N(\mu, \sigma^2)$  = distribuição Normal com média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$ .  
 $n$  = grau do polinômio.  
 $p(a < x < b)$  = probabilidade da variável  $x$  estar entre  $a$  e  $b$ .  
 $P$  = número de parâmetros.  
 $Q$  = número de variáveis contínuas distintas.  
 $R$  = matriz para resolução do Método Spline Estendido; jacobiano para resolução do Método Spline Modificado.  
 $R^{-1}$  = matriz inversa de  $R$ .  
 $\mathbb{R}$  = conjunto dos números reais.

$S$  = função objetiva do princípio da máxima verossimilhança.  
 $T$  = temperatura.  
 $V(x)$  = variância da variável  $x$ .  
 $X$  = variável aleatória contínua.  
 $X_i$  = valor experimental da variável aleatória no ponto  $i$ .  
 $x$  = variável contínua.  
 $x_i$  = valor da variável  $x$  no ponto  $i$ .  
 $y$  = variável contínua.  
 $y_i$  = valor da variável  $y$  no ponto  $i$ .  
 $W_{X_i}$  = inverso da variância de  $x$  no ponto  $i$ .  
 $W_{Y_i}$  = inverso da variância de  $y$  no ponto  $i$ .

## Letras gregas.

$\alpha_i$  = multiplicadores de Lagrange.  
 $\alpha$  = vetor dos multiplicadores de Lagrange  $\alpha_i$ .  
 $\epsilon_i$  = desvio absoluto no ponto  $i$ .  
 $\epsilon_{X_i}$  = desvio absoluto da variável  $x$  no ponto  $i$ .  
 $\epsilon_{Y_i}$  = desvio absoluto da variável  $y$  no ponto  $i$ .  
 $\epsilon$  = valor bem pequeno.  
 $\zeta$  = qualquer variável.  
 $\hat{\zeta}$  = vetor definido para a resolução dos sistemas do Método Spline Estendido e Método Spline Modificado.  
 $\theta$  = parâmetro.  
 $\hat{\theta}$  = estimador do parâmetro  $\theta$ .  
 $\lambda_i$  = multiplicador de Lagrange no ponto  $i$ .  
 $\lambda$  = vetor dos multiplicadores de Lagrange  $\lambda_i$ .  
 $\mu$  = média de uma variável.  
 $\pi = 3,1415926\dots$   
 $\Pi$  = produtório.  
 $\sigma$  = desvio-padrão.  
 $\sigma_i$  = desvio-padrão no ponto  $i$ .  
 $\sigma_{X_i}$  = desvio-padrão da variável  $x$  no ponto  $i$ .  
 $\sigma_{Y_i}$  = desvio-padrão da variável  $y$  no ponto  $i$ .  
 $\Sigma$  = somatório.  
 $\Sigma_X$  = matriz somatório dos desvios-padrão da variável  $x$ .

$\Sigma_Y$  = matriz somatório dos desvios-padrão da variável  $y$ .  
 $\phi_k$  = restrição de alisamento do Método Spline no intervalo  $k$ .  
 $\Phi_k$  = conjunto das restrições  $\phi_k$ .  
 $\Phi_A$  = matriz derivada de  $\Phi$  em relação a  $A$ .  
 $\Phi_C$  = matriz derivada de  $\Phi$  em relação a  $C$ .  
 $\Phi_A^t$  = matriz derivada transposta de  $\Phi$  em relação a  $A$ .  
 $\Phi_C^t$  = matriz derivada transposta de  $\Phi$  em relação a  $C$ .

# Capítulo 1

## Introdução

O Método Spline Modificado é um novo método de ajuste de curvas que pode ser aplicado a qualquer tipo de curva de duas variáveis. Ele foi concebido com a finalidade de tentar ajustar certos tipos de curvas termodinâmicas onde as correlações conhecidas nem sempre proporcionam um ajuste satisfatório.

O Método Spline Modificado leva em conta os erros experimentais tanto da variável dependente como da independente, associando um desvio-padrão a cada medida experimental. Os parâmetros das funções splines cúbicas são obtidos pelo Método da Máxima Verossimilhança.

Com este novo tratamento o ajuste torna-se muito mais potente, pois ocorre uma minimização em relação aos parâmetros das splines cúbicas e em relação as variáveis.

Como no Método Spline Puro e na extensão de Klaus - Van Ness [7], o Método Modificado permite realizar interpolações e calcular valores da primeira e da segunda derivada em qualquer ponto do conjunto de dados.

O Método Spline Modificado foi aplicado a diversos conjuntos de dados termodinâmicos e mostrou-se adequado para ajustar estatisticamente dados de equilíbrio líquido-vapor e de entalpias de mistura de líquidos dentre outros. O Método Modificado apresentou melhor desempenho que a extensão de Klaus - Van Ness no ajuste de vários conjuntos de dados termodinâmicos da literatura. Este melhor desempenho foi evidenciado por fornecer, em todos os casos, desvios absolutos entre os valores experimentais e os valores calculados em média menores que o Método Estendido.

O Método Spline Estendido, que é o Método Spline acoplado ao Método dos Mínimos Quadrados, é um caso particular do Método Spline Modificado e foi anteriormente desenvolvido por Klaus - Van Ness [7]. A formulação desenvolvida por Klaus - Van Ness difere da formulação aqui desenvolvida que insere mais um conjunto de

restrições. Tais restrições resultam numa formulação matemática mais simples e introduzem uma importante condição de estabilidade para a resolução do sistema não-linear do Método Spline Modificado.

No capítulo 2 é feita uma revisão sobre os principais métodos de ajuste de curvas utilizados atualmente. No capítulo 3 é desenvolvido o algoritmo Spline Modificado. No capítulo 4 são mostradas diversas aplicações do Método Modificado a diversos conjuntos de dados termodinâmicos, sendo feita uma análise do desempenho do Método em cada caso. No capítulo 5 é apresentada a conclusão do trabalho. O apêndice 1 traz o programa na linguagem Basic desenvolvido para o Mainframe Vax, o apêndice 2 traz o programa em Quick Basic para micros PC - XT e, finalmente, o apêndice 3 traz detalhes do algoritmo Spline Estendido desenvolvido por Klaus - Van Ness. Nas duas versões foram incluídos o Método Spline e o Método Spline Estendido como casos particulares do Método Spline Modificado. Acompanha também um disquete do software DamFor - o programa na linguagem Pascal - que foi o software premiado com um microcomputador PC-XT no 1ºconcurso interno de software da UNICAMP.

## Capítulo 2

# Revisão bibliográfica dos métodos de ajuste de dados experimentais

Os métodos de ajuste de curvas são aplicados à análise de dados experimentais para a verificação da validade de um modelo matemático e, também, para a determinação de seus parâmetros.

Serão analisados quatro métodos: Mínimos Quadrados, Mínimos Quadrados Ponderado, Máxima Verossimilhança e Método Spline.

### 2.1 Conceitos fundamentais [6]

Os métodos de ajuste de curvas são todos analisados estatisticamente, de forma que alguns conceitos básicos serão introduzidos a seguir:

- Função densidade de probabilidade

A função densidade de probabilidade ou, abreviadamente, função de densidade de uma variável aleatória contínua  $X$  é uma função  $f(x)$  qualquer que satisfaz as seguintes condições:

$$f(x) \geq 0, \quad \forall x \in \mathfrak{R}. \quad (2.1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1. \quad (2.2)$$

A probabilidade de uma variável aleatória contínua  $X$  estar dentro de um intervalo  $(a, b)$  é dada por:

$$p(a < x < b) = \int_a^b f(x)dx. \quad (2.3)$$

Quando a função densidade de uma variável aleatória  $X$  é dada por:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad -\infty < x < +\infty \quad (2.4)$$

onde  $-\infty < \mu < +\infty$  e  $\sigma > 0$ ,

diz-se que esta variável tem distribuição Normal. A distribuição Normal tem média igual a  $\mu$  e desvio padrão igual a  $\sigma$ . Quando uma variável aleatória  $X$  tem distribuição Normal utiliza-se a notação  $X : N(\mu; \sigma^2)$ .

- Média de uma variável aleatória.

A média, ou valor médio, ou esperança matemática é um valor representativo de um conjunto de dados que tende se localizar em um ponto central da distribuição. Denomina-se como a média de uma variável aleatória  $X$  o número:

$$\mu = E(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x f(x) dx. \quad (2.5)$$

- Variância

O grau ao qual os dados numéricos tendem a se dispersar em torno de um valor médio chama-se variância, varianção ou dispersão de dados, sendo que o termo mais empregado é variância. Denomina-se variância de uma variável aleatória  $X$  o número:

$$\sigma^2 = V(x) = E[(x - E(x))^2] = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx. \quad (2.6)$$

- Desvio-padrão

O valor positivo da raiz quadrada da variância de uma variável aleatória  $X$  é o seu desvio-padrão.

- Amostragem

Para se fazer o estudo das características de uma determinada população é necessário se observar toda a população. Como nem sempre isso é possível, procura-se observar apenas uma parte que seja representativa desta população, ou seja, uma amostra.

- Estimador

É uma função das variáveis aleatórias que será utilizada para estimar algum parâmetro desconhecido.

Um estimador  $\hat{\theta}$  de um parâmetro  $\theta$  é não viciado para  $\theta$  quando  $E(\hat{\theta}) = \theta$ . Define-se o vício de  $\hat{\theta}$  por  $E(\hat{\theta} - \theta)$ .

O melhor estimador de um parâmetro  $\theta$  é aquele que é não viciado para  $\theta$  e possui a menor variância dentre todos os valores (estimativas) não-viciados de  $\theta$ .

- Função de Verossimilhança

Seja  $X_1, \dots, X_N$  uma amostra aleatória da variável aleatória  $X$  e  $f(X_1; \theta), \dots, f(X_N; \theta)$  as funções distribuição de probabilidade destas variáveis. Define-se a função de verossimilhança da amostra e de  $\theta$  a função:

$$L(X_1, \dots, X_N; \theta) = f(X_1; \theta) \dots f(X_N; \theta) = \prod_{i=1}^N f(X_i; \theta). \quad (2.7)$$

Considerando-se que a distribuição de probabilidades de  $X_i$  é uma distribuição Normal,  $X_i : N(\mu_i; \sigma_i^2)$ , então a função de verossimilhança será:

$$L(X_1, \dots, X_N; \theta) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\right)^N \cdot \frac{1}{\prod_{i=1}^N \sigma_i} \cdot e^{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{(X_i - \mu_i)^2}{\sigma_i^2}}. \quad (2.8)$$

O estimador  $\hat{\theta}$  é um estimador de Máxima Verossimilhança de  $\theta$  se:

$$L(X_1, \dots, X_N; \hat{\theta}) = \max[L(X_1, \dots, X_N; \theta)], \quad \forall \theta. \quad (2.9)$$

Para uma dada amostra, trata-se de determinar o máximo de uma função de  $\theta$ , que é equivalente a obter o valor de  $\theta$  que maximiza a probabilidade de se obter a amostra observada.

- Dados Experimentais

Em uma análise de dados experimentais (amostragem), onde são obtidos  $N$  pontos, cada um composto por  $Q$  variáveis  $(X_i^{(1)}, \dots, X_i^{(Q)})$ ,  $i = 1, \dots, N$ ; normalmente admite-se que estas variáveis estão sujeitas a erros experimentais que seguem uma distribuição gaussiana (Normal).

Chamando-se  $x_i^{(l)}$  os valores médios ajustados nestas distribuições e definindo-se os desvios  $\epsilon_i^{(l)} = X_i^{(l)} - x_i^{(l)}$ , tem-se as distribuições Normais:  $X_i^{(l)} : N(x_i^{(l)}; \sigma_i^{(l)^2})$  e  $\epsilon_i^{(l)} : N(0; \sigma_i^{(l)^2})$ .

- Modelos Matemáticos

O estudo de um problema físico geralmente envolve a formulação de um modelo matemático que supõe-se representar este fenômeno.

O modelo matemático consiste de uma ou mais funções entre duas ou mais variáveis e um ou mais parâmetros. Supondo que se tenha  $M$  funções  $F_k$  com  $Q$  variáveis  $x^{(l)}$  e  $P$  parâmetros  $a_j$  associados a essas funções, onde  $Q > M$ , na sua forma geral, o modelo matemático será dado por:

$$F_k(x^{(1)}, \dots, x^{(Q)}; a_1, \dots, a_P) = 0 \quad k = 1, \dots, M. \quad (2.10)$$

Algumas vezes,  $M$  dessas variáveis, chamadas dependentes, podem ser colocadas como funções das demais variáveis, tomando a seguinte forma:

$$x^{(k)} = f(x^{(M+k)}, \dots, x^{(Q)}; a_1, \dots, a_P) \quad k = 1, \dots, M. \quad (2.11)$$

Quando as funções são expressas como em (2.10), o modelo é implícito. Se elas são expressas como em (2.11), o modelo é chamado explícito.

Se o modelo for explícito e puder tomar a forma :

$$x^{(k)} = \sum_{j=1}^P g_{ij}(x^{(M+k)}, \dots, x^{(Q)}) \quad k = 1, \dots, M. \quad (2.12)$$

onde  $g_{ij}$  são independentes entre si das variáveis  $x^{(M+k)}, \dots, x^{(Q)}$ , diz-se que o modelo é linear em relação aos parâmetros. Caso contrário, o modelo será não-linear em relação aos parâmetros.

## 2.2 Princípio dos métodos de ajuste de dados experimentais [6]

O objetivo de um método de ajuste, quando aplicado a um modelo matemático, é encontrar as estimativas dos parâmetros  $a_j$  e dos valores médios das variáveis  $x_i^{(l)}$ , minimizando os desvios  $\epsilon_i^{(l)}$ .

Os métodos mais utilizados atualmente - o Método da Máxima Verossimilhança e o Método dos Mínimos Quadrados - que se supõe seguirem uma distribuição Normal, utilizam como critério para a minimização dos desvios  $\epsilon_i^{(l)}$ , a maximização da função de Verossimilhança, equação (2.8), sendo que para o Método dos Mínimos Quadrados seguem algumas considerações.

Para simplificação, nos métodos de ajuste que serão apresentados, será considerado um modelo matemático sujeito a uma restrição ( $M = 1$ ), envolvendo duas variáveis,  $x^{(1)} = x$  e  $x^{(2)} = y$  ( $Q = 2$ ). Entretanto, o princípio é válido para o caso geral. Excetua-se o Método Spline que é somente para duas variáveis.

O Método da Máxima Verossimilhança supõe que os desvios-padrão das variáveis  $X$  e  $Y$  são diferentes de zero e diferentes entre si, ou seja,  $\epsilon_{x_i} : N(0; \sigma_{x_i}^2)$  e  $\epsilon_{y_i} : N(0; \sigma_{y_i}^2)$ .

O Método dos Mínimos Quadrados Ponderado, que é um caso particular do Método da Máxima Verossimilhança, assume que os desvios-padrão da variável dependente  $X$  são nulos, ou seja,  $\epsilon_{x_i} : N(0; 0)$ , enquanto que os desvios-padrão de  $Y$  são diferentes de zero e diferentes entre si, ou seja,  $\epsilon_{y_i} : N(0; \sigma_{y_i}^2)$ .

O Método dos Mínimos Quadrados é um caso particular do Método dos Mínimos Quadrados Ponderado, onde supoe-se que os desvios-padrão da variável dependente  $Y_i$  são diferentes de zero e iguais entre si, ou seja,  $\epsilon_{y_i} : N(0; \sigma^2)$ . E como no caso anterior  $\epsilon_{x_i} : N(0; 0)$ . Com esta restrição, diminui-se um grau de liberdade do sistema, o que na prática significa que o Método dos Mínimos Quadrados independe dos desvios-padrão da variável dependente, apesar de associar todo o erro experimental à mesma. Uma apresentação mais detalhada do Método dos Mínimos Quadrados, dos Mínimos Quadrados Ponderado e do Método da Máxima Verossimilhança é encontrada na referência [6].

## 2.3 Método dos Mínimos Quadrados [6]

### 2.3.1 Definição

Dado um conjunto de  $N$  pontos experimentais  $(X_i, Y_i)$ , que se supõe ser representado por um modelo de tipo  $y = f(x; a_1, \dots, a_P)$ , o objetivo é a determinação dos parâmetros  $a_j$  do modelo. Assume-se que a variável independente  $X$  é isenta de erros e todo o erro experimental é associado a variável  $Y$ .

A maximização da equação (2.8) aplicada a uma variável, considerando seus desvios-padrão constantes em todos os pontos experimentais, fornece a função objetiva  $E$  que deve ser minimizada.

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^N (Y_i - y_i)^2 = \text{mínimo}, \quad (2.13)$$

onde:

$$y_i = f(x_i; a_1, \dots, a_P) \quad , \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.14)$$

$$x_i = X_i \quad , \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.15)$$

O ajuste é feito minimizando-se (2.13) em relação aos parâmetros  $a_j$ .

$$\frac{\partial E}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=1}^N (Y_i - y_i) \cdot \frac{\partial f_i}{\partial a_j} = 0 \quad j = 1, \dots, P, \quad (2.16)$$

onde  $N > P$ .

Uma interpretação gráfica do ajuste é dada na figura 2.1.

### 2.3.2 Determinação das estimativas dos parâmetros

A solução da equação (2.16) é a estimativa  $\hat{a}_j$  dos parâmetros  $a_j$  do modelo. Se a restrição for um modelo linear em relação aos parâmetros como na equação (2.12), o sistema das equações (2.16) toma a forma:

$$\sum_{i=1}^N [Y_i - \sum_{k=1}^P \hat{a}_k \cdot g_k(X_i)] \cdot g_j(X_i) = 0, \quad j = 1, \dots, P, \quad (2.17)$$

onde  $N > P$ .

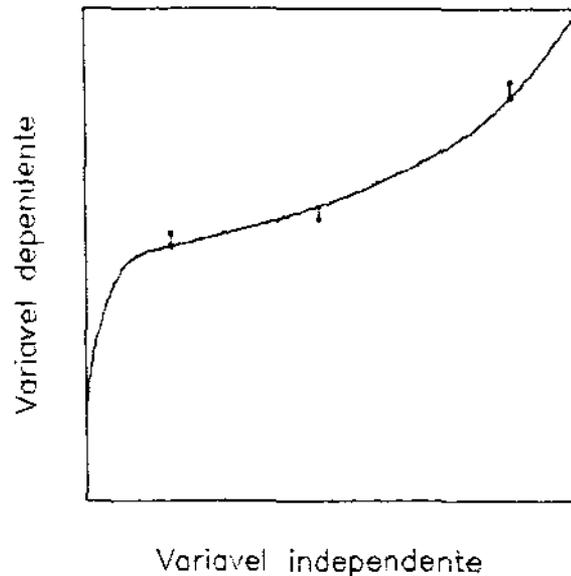


Figura 2.1: Representação gráfica de um ajuste por Mínimos Quadrados.

Definindo-se matricialmente:

$$R_{jk} = \sum_{i=1}^N g_j(X_i) \cdot g_k(X_i). \quad (2.18)$$

$$\hat{A}_k = \hat{a}_k. \quad (2.19)$$

$$B_j = \sum_{i=1}^N Y_i \cdot g_j(X_i). \quad (2.20)$$

Chegamos que:

$$\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{B}. \quad (2.21)$$

As estimativas serão dadas por:

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.22)$$

Neste caso, onde o modelo é linear em relação aos parâmetros, o estimador  $\hat{\mathbf{A}}$  dado por (2.22) é um estimador não viciado dos parâmetros  $\mathbf{A}$ .

## 2.4 Método dos Mínimos Quadrados Ponderado [6]

### 2.4.1 Definição

Dado um conjunto de  $N$  pontos experimentais  $(X_i, Y_i)$ , que se supõe ser representado por um modelo do tipo  $y = f(x, a_1, \dots, a_P)$ , o objetivo é a determinação dos parâmetros  $a_j$  do modelo. Assume-se que a variável independente  $X$  é isenta de erros e todo o erro experimental está na variável  $Y$ , sendo atribuído a cada ponto experimental um desvio-padrão  $\sigma_{y_i}$ . A maximização da equação (2.8) fornece a função objetiva  $E$  que deve ser minimizada ao máximo:

$$E = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \epsilon_{y_i}^2 = \sum_{i=1}^N W_{y_i} (Y_i - y_i)^2 = \text{mínimo} \quad \text{onde}; \quad (2.23)$$

$$W_{y_i} = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.24)$$

$$y_i = f(x_i; a_1, \dots, a_P) \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.25)$$

$$x_i = X_i, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.26)$$

O ajuste é feito minimizando a equação (2.23) em relação aos parâmetros  $a_j$ :

$$\frac{\partial E}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=1}^N W_{y_i} (Y_i - y_i) \left( \frac{\partial f_i}{\partial a_j} \right) = 0, \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.27)$$

onde  $N > P$ .

O Método dos Mínimos Quadrados Ponderado é uma generalização do Método dos Mínimos Quadrados. A dedução é encontrada na referência [4], na página 108.

### 2.4.2 Determinação das estimativas dos parâmetros

A solução das equações (2.27) é a estimativa  $\hat{a}_j$  dos parâmetros  $a_j$  do modelo. Se a restrição for um modelo linear em relação aos parâmetros como na equação (2.12), o sistema das equações (2.27) toma a forma:

$$\sum_{i=1}^N W_{y_i} \left[ Y_i - \sum_{k=1}^P \hat{a}_k \cdot g_k(X_i) \right] \cdot g_j(X_i) = 0, \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.28)$$

Definindo-se matricialmente:

$$\mathbf{R}_{jk} = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot g_j(X_i) \cdot g_k(X_i). \quad (2.29)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_k = \hat{\mathbf{a}}_k. \quad (2.30)$$

$$\mathbf{B}_j = \sum_{i=1}^N W_{y_i} \cdot Y_i \cdot g_j(X_i). \quad (2.31)$$

Chegamos que:

$$\mathbf{R} \cdot \hat{\mathbf{A}} = \mathbf{B}. \quad (2.32)$$

As estimativas serão dadas por:

$$\hat{\mathbf{A}} = \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{B}. \quad (2.33)$$

Neste caso, onde o modelo é linear em relação aos parâmetros, o estimador  $\hat{\mathbf{A}}$  dado pela equação (2.33) é um estimador não viciado dos parâmetros  $A$ .

## 2.5 Método da Máxima Verossimilhança [6]

### 2.5.1 Definição

Dado um conjunto de  $N$  pontos experimentais  $(X_i, Y_i)$ , que se supõe ser representado por um modelo do tipo  $F(x, y; a_1, \dots, a_p) = 0$ , o objetivo do método é a determinação dos parâmetros  $a_j$  do modelo. Assume-se que tanto a variável dependente como a independente estão sujeitas a erros experimentais, com erros sujeitos a distribuições Normais com desvio-padrão  $(\sigma_{x_i}, \sigma_{y_i})$ .

O ajuste é feito pela maximização da equação (2.8) aplicada a duas variáveis em relação aos parâmetros  $a_j$  e aos valores médios  $x_i$  e  $y_i$ , que corresponde a minimização da função  $S$  [1,4] dada por:

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [W_{x_i} \epsilon_{x_i}^2 + W_{y_i} \epsilon_{y_i}^2] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [W_{x_i} (X_i - x_i)^2 + W_{y_i} (Y_i - y_i)^2] = \text{mínimo}, \quad (2.34)$$

$$W_{y_i} = \frac{1}{\sigma_{y_i}^2} \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.35)$$

$$W_{x_i} = \frac{1}{\sigma_{x_i}^2} \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.36)$$

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.37)$$

Como a minimização da função  $S$  é sujeita a  $N$  restrições  $F = 0$ , é interessante o uso de multiplicadores de Lagrange  $\lambda_i$  [3].

$$\left( \frac{\partial S}{\partial a_j} \right) + \sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left( \frac{\partial F_i}{\partial a_j} \right) = 0 \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.38)$$

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.39)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial y_i} \right) + \lambda_i \cdot \left( \frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.40)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial x_i} \right) + \lambda_i \cdot \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.41)$$

Considerando  $S$  independente (explicitamente) aos parâmetros  $a_j$  :  $\left( \frac{\partial S}{\partial a_j} \right) = 0$  e considerando que cada ponto  $(x_i, y_i)$  é independente dos demais  $\left( \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \right) = 0$  e  $\left( \frac{\partial F_i}{\partial y_j} \right) = 0$  para  $i \neq j$ , o sistema de equações (2.38 - 2.41) toma a forma:

$$\sum_{i=1}^N \lambda_i \cdot \left( \frac{\partial F_i}{\partial a_j} \right) = 0 \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.42)$$

$$F(x_i, y_i; a_1, \dots, a_P) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.43)$$

$$- W_{y_i} (Y_i - y_i) + \lambda_i \cdot \left( \frac{\partial F_i}{\partial y_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.44)$$

$$- W_{x_i} (X_i - x_i) + \lambda_i \cdot \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.45)$$

O sistema de equações (2.42 - 2.45) pode ser colocado na forma matricial compacta, definindo-se as seguintes matrizes:

$$\Sigma_Y = \begin{bmatrix} \sigma_{y_1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{y_N}^2 \end{bmatrix} \quad \Sigma_X = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{x_N}^2 \end{bmatrix} \quad (2.46)$$

$$\epsilon_x = \begin{bmatrix} X_1 - x_1 \\ \vdots \\ X_N - x_N \end{bmatrix} \quad \epsilon_y = \begin{bmatrix} Y_1 - y_1 \\ \vdots \\ Y_N - y_N \end{bmatrix} \quad \mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_1 \\ \vdots \\ F_N \end{bmatrix} \quad \lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_N \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

$$\mathbf{F}_x = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_1}\right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \left(\frac{\partial F_N}{\partial x_N}\right) \end{bmatrix} \quad \mathbf{F}_y = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial y_1}\right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \left(\frac{\partial F_N}{\partial y_N}\right) \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

$$\mathbf{F}_a = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial F_1}{\partial a_1}\right) & \dots & \left(\frac{\partial F_1}{\partial a_r}\right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial F_N}{\partial a_1}\right) & \dots & \left(\frac{\partial F_N}{\partial a_r}\right) \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

Obtém-se:<sup>1</sup>

$$F_a^t \cdot \lambda = 0. \quad (2.50)$$

$$F = 0. \quad (2.51)$$

$$\Sigma_Y^{-1} \cdot \epsilon_y + F_Y^t \cdot \lambda = 0. \quad (2.52)$$

$$\Sigma_X^{-1} \cdot \epsilon_x + F_X^t \cdot \lambda = 0. \quad (2.53)$$

<sup>1</sup>obs:  $\Sigma_Y^t = \Sigma_Y$  ;  $\Sigma_X^t = \Sigma_X$  ;  $F_X^t = F_X$  ;  $F_Y^t = F_Y$

O problema consiste na determinação de  $N$  valores médios da variável  $X$ ,  $N$  valores médios da variável  $Y$ ,  $N$  valores dos multiplicadores de Lagrange  $\lambda$  e  $P$  valores dos parâmetros  $a$ .

No caso do modelo poder ser colocado na forma explícita,  $F(x, y; a_1, \dots, a_P) = y - f(x; a_1, \dots, a_P) = 0$ , as equações (2.42 - 2.45) são reescritas:

$$-\sum_{i=1}^N \lambda_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial a_j} \right) = 0 \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.54)$$

$$y_i - f(x_i; a_1, \dots, a_P) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.55)$$

$$-W_{y_i, \epsilon_{y_i}} + \lambda_i = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.56)$$

$$W_{x_i, \epsilon_{x_i}} + \lambda_i \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.57)$$

Que pode ser rearranjado para:

$$-\sum_{i=1}^N W_{y_i, \epsilon_{y_i}} \left( \frac{\partial f_i}{\partial a_j} \right) = 0 \quad j = 1, \dots, P. \quad (2.58)$$

$$y_i - f(x_i; a_1, \dots, a_P) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.59)$$

$$\lambda_i - W_{y_i, \epsilon_{y_i}} = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.60)$$

$$W_{x_i, \epsilon_{x_i}} + W_{y_i, \epsilon_{y_i}} \left( \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right) = 0 \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.61)$$

Uma interpretação gráfica do ajuste é dada na figura 2.2.

## 2.5.2 Determinação das estimativas dos parâmetros

A determinação dos parâmetros  $a_j$  e dos valores médios de  $x_i$  e  $y_i$  pelo Método da Máxima Verossimilhança é sempre não linear, independente do modelo matemático ser explícito, ou não, em relação aos parâmetros. Supondo um modelo simples como  $y = ax$ , tem-se:

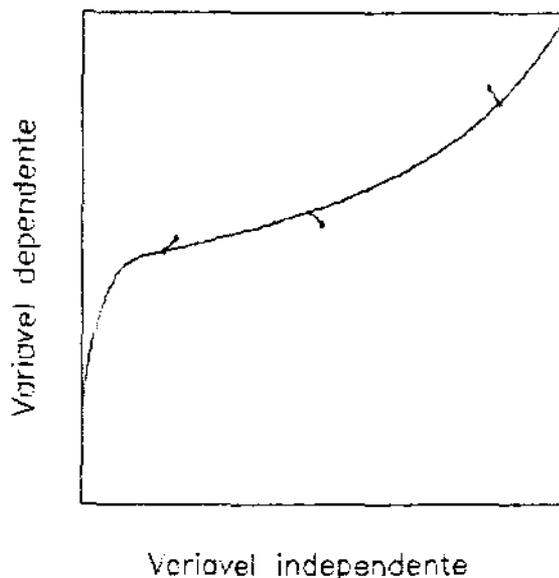


Figura 2.2: Representação gráfica de um ajuste por Máxima Verossimilhança.

$$x_i = \frac{W_{x_i} X_i + a W_{y_i} Y_i}{W_{x_i} + a^2 W_{y_i}} \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.62)$$

$$y_i = \frac{a W_{x_i} X_i + a^2 W_{y_i} Y_i}{W_{x_i} + a^2 W_{y_i}} \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.63)$$

O cálculo das estimativas dos parâmetros é dado pelo sistema não linear:

$$-\sum_{i=1}^N \frac{W_{y_i} W_{x_i} (a X_i - Y_i) (W_{x_i} X_i + a W_{y_i} Y_i)}{(W_{x_i} + a^2 W_{y_i})^2} = 0. \quad (2.64)$$

Vemos, então, que para qualquer tipo de modelo matemático, a determinação das estimativas dos parâmetros envolve um método iterativo. Utilizando-se o Método de Newton Raphson Estendido, a solução das equações (2.50 - 2.53) será dada por:

$$g = \begin{bmatrix} F_a^t \cdot \lambda \\ F \\ -\Sigma_Y^{-1} \cdot \epsilon_y + F_Y^t \cdot \lambda \\ -\Sigma_X^{-1} \cdot \epsilon_x + F_X^t \cdot \lambda \end{bmatrix} \Delta \zeta = \begin{bmatrix} \Delta a \\ \Delta \lambda \\ \Delta y \\ \Delta x \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

$$R = \begin{bmatrix} \lambda F_{aa} & F_a^t & \lambda F_{ay}^t & \lambda F_{ax}^t \\ F_a & 0 & F_Y & F_X \\ \lambda F_{Y_a} & F_Y^t & \Sigma_Y^{-1} + \lambda \cdot F_{YY} & \lambda \cdot F_{XY} \\ \lambda F_{X_a} & F_X^t & \lambda \cdot F_{XY} & \Sigma_X^{-1} + \lambda F_{XX} \end{bmatrix} \quad (2.66)$$

$$R^{(n)} \cdot \Delta \zeta^{(n)} = -g^{(n)}, \quad (2.67)$$

$$\hat{\zeta}^{(n+1)} = \hat{\zeta}^{(n)} + \Delta \zeta^{(n)}, \quad (2.68)$$

onde:

$$\Delta \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \vdots \\ \Delta x_N \end{bmatrix} \Delta \mathbf{y} = \begin{bmatrix} \Delta y_1 \\ \vdots \\ \Delta y_N \end{bmatrix} \Delta \lambda = \begin{bmatrix} \Delta \lambda_1 \\ \vdots \\ \Delta \lambda_N \end{bmatrix} \Delta \mathbf{a} = \begin{bmatrix} \Delta a_1 \\ \vdots \\ \Delta a_N \end{bmatrix} \quad (2.69)$$

$$\lambda F_{xx} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1^2} \right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_N \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N^2} \right) \end{bmatrix} \quad (2.70)$$

$$\lambda F_{yy} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial y_1^2} \right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_N \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial y_N^2} \right) \end{bmatrix} \quad (2.71)$$

$$\lambda F_{xy} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1 \partial y_1} \right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \lambda_N \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N \partial y_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.72)$$

$$\lambda \mathbf{F}_{\mathbf{x}\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1 \partial a_1} \right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N \partial a_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.73)$$

$$\lambda \mathbf{F}_{\mathbf{y}\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial y_1 \partial a_1} \right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial y_N \partial a_N} \right) \end{bmatrix} \quad (2.74)$$

$$\lambda \mathbf{F}_{\mathbf{a}\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} \lambda_1 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial a_1^2} \right) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \lambda_N \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial a_N^2} \right) \end{bmatrix} \quad (2.75)$$

O método converge quando  $|\Delta \zeta^{(n)}| < \varepsilon$ .

A vantagem de se determinar as estimativas dos parâmetros  $a_j$  e dos valores médios de  $x_i$  e  $y_i$  de uma forma simultânea é a necessidade de poucas iterações para convergência [12,6]. Em contrapartida, é requerido o uso de matrizes de grandes dimensões. No caso aqui estudado, a dimensão da matriz é de  $(3N+P) \times (3N+P)$ .

As referências [15,14] mostram uma outra forma de resolução, que não é simultânea, onde  $\lambda_i$ ,  $x_i$ , e  $y_i$  para cada ponto  $i$  são resolvidos separadamente em cada iteração do conjunto de valores de  $a_j$ . Esse método, além de fornecer um número de iterações muito maior, apresenta problemas de convergência a medida em que o desvio-padrão da variável dependente tende a zero ( $\sigma_Y \rightarrow 0$ ) [6].

Devido a não linearidade do sistema, o estimador de Máxima Verossimilhança é sempre um estimador viciado [2,6] e o vício será sempre menor quanto maior for  $N$ . Se o modelo matemático ajustar bem os dados experimentais, as variâncias dos parâmetros serão pequenas e, conseqüentemente, o vício diminuirá.

O vício sempre existirá quando o modelo for não linear, mesmo para o caso do Método dos Mínimos Quadrados e dos Mínimos Quadrados Ponderado [2].

## 2.6 Método Spline

Pode-se pensar que a qualidade de uma interpolação polinomial aumenta com o incremento do grau  $n$  do polinômio. Entretanto, para várias funções, as correspondentes

interpolações polinomiais tendem a oscilar próximas a pontos pivotais à medida que se aumenta o grau  $n$  do polinômio. Um exemplo conhecido é a função  $f(x) = \frac{1}{1+x^2}$  no intervalo  $[-5, 5]$ , na qual para  $|x| > 3.64$ , o erro máximo tende para infinito quando  $n \rightarrow \infty$  [8]. O Método Spline, que é apresentado a seguir, evita estes inconvenientes.

O Método de Splines foi iniciado em 1946 por I. J. Schoenberg [13] e, desde então, tem-se encontrado diversas formas de aplicação do mesmo.

### 2.6.1 Definição

Em desenho, um spline é uma régua flexível utilizada para desenhar uma curva através de um conjunto de pontos. Matematicamente, spline é um conjunto de funções dependentes entre si, onde cada função é definida entre pontos nodais consecutivos. Essa dependência das funções spline é expressa pela igualdade das derivadas em ambos os lados dos pontos nodais, exceto no primeiro e último. As funções passam pelos pontos experimentais que as definem. Com estas restrições, uma curva lisa é obtida. Assume-se que existe um número suficiente de pontos experimentais para representar adequadamente o fenômeno.

As funções spline cúbicas são as mais utilizadas. Elas fornecem bons resultados e são facilmente manipuladas matematicamente. Landis e Nielsen [10] e Klaus Van Ness [7] discutem o método.

### 2.6.2 Determinação dos parâmetros das splines lineares

Chamando  $g_k(x)$  a função spline linear que se refere ao elemento  $x_k \leq x \leq x_{k+1}$ ,  $k = 1, \dots, N-1$ , temos dos critérios da definição que:

$$g_k(x_k) = Y_k \quad e \quad g_k(x_{k+1}) = Y_{k+1}, \quad (2.76)$$

$$k = 1, \dots, N-1.$$

Discretizando a função  $g_k(x)$ , ela toma a forma:

$$g_k(x) = a_k \left( \frac{x_{k+1} - x}{L_{k+1}} \right) + a_{k+1} \left( \frac{x - x_k}{L_{k+1}} \right), \quad \text{onde :} \quad (2.77)$$

$$L_{k+1} = x_{k+1} - x_k \quad x_k \leq x \leq x_{k+1}. \quad (2.78)$$

Logo a estimativa  $\hat{a}_k$  dos parâmetros  $a_k$  é dada por:

$$\hat{a}_k = Y_k \quad k = 1, \dots, N. \quad (2.79)$$

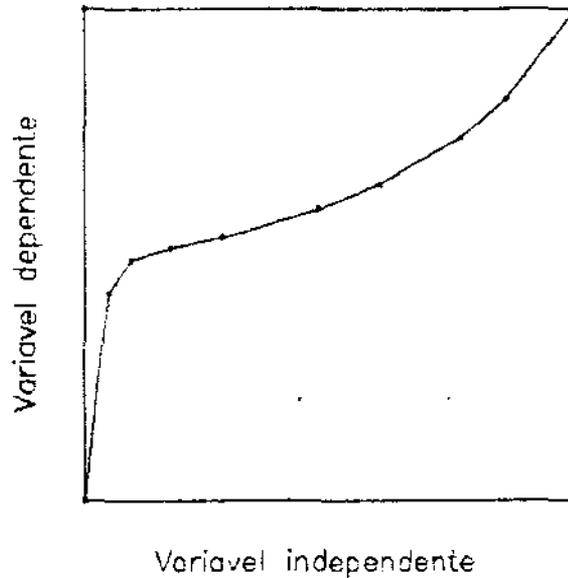


Figura 2.3: Representação gráfica de um ajuste pelo Método Spline linear.

A figura 2.3 traz um exemplo do Método Spline linear.

A estimativa  $\hat{a}_k$  dada por (2.79) é um estimador não viciado dos parâmetros  $a$ .

### 2.6.3 Determinação dos parâmetros das splines cúbicas

Chamando  $f_k(x)$  a função cúbica que se refere ao elemento  $x_k \leq x \leq x_{k+1}$   $k = 1, \dots, N - 1$ , temos dos critérios da definição que:

- As funções splines devem passar pelos pontos experimentais que as definem.

$$f_k(x_k) = Y_k \quad e \quad f_k(x_{k+1}) = Y_{k+1} \quad (2.80)$$

$$k = 1, \dots, N - 1.$$

- A primeira e a segunda derivada das funções devem ser iguais em ambos os lados dos pontos nodais, exceto no primeiro e no último.

$$f'_{k-1}(x_k) = f'_k(x_k) \quad (2.81)$$

$$k = 2, \dots, N - 1.$$

$$f''_{k-1}(x_k) = f''_k(x_k) \quad (2.82)$$

$$k = 2, \dots, N - 1.$$

Como as funções de interpolação são cúbicas, a segunda derivada da função é linear, logo:

$$f_k''(x) = C_k \left( \frac{x_{k+1} - x}{L_{k+1}} \right) + C_{k+1} \left( \frac{x - x_k}{L_{k+1}} \right), \quad \text{onde:} \quad (2.83)$$

$$L_{k+1} = x_{k+1} - x_k \quad x_k \leq x \leq x_{k+1}. \quad (2.84)$$

$$C_k = f_k''(x_k) \quad k = 1, \dots, N-1. \quad (2.85)$$

Integrando-se duas vezes e fazendo  $A_k = Y_k = f_k(x_k)$ , obtém-se:

$$f_k(x) = \frac{C_{k+1}}{6L_{k+1}} (x_{k+1} - x)^3 + \frac{C_k}{6L_{k+1}} (x - x_k)^3 + \left[ \frac{A_{k+1}}{L_{k+1}} - \frac{C_{k+1}L_{k+1}}{6} \right] (x - x_k) \left[ \frac{A_k}{L_{k+1}} - \frac{C_kL_{k+1}}{6} \right] (x_{k+1} - x). \quad (2.86)$$

Rearranjando:

$$f_k(x) = \left( \frac{C_{k+1} - C_k}{6L_{k+1}} \right) (x - x_k)^3 + \frac{C_k}{2} (x - x_k)^2 + \left[ \left( \frac{A_{k+1} - A_k}{L_{k+1}} \right) - \left( \frac{C_{k+1} + 2C_k}{6} \right) L_{k+1} \right] (x - x_k) + A_k. \quad (2.87)$$

A primeira derivada é:

$$f_k'(x) = \left( \frac{C_{k+1} - C_k}{2L_{k+1}} \right) (x - x_k)^2 + C_k (x - x_k) + \left( \frac{A_{k+1} - A_k}{L_{k+1}} \right) - \left( \frac{C_{k+1} + 2C_k}{6} \right) L_{k+1}. \quad (2.88)$$

Da igualdade da primeira derivada nos pontos nodais, exceto no primeiro e no último, chega-se ao conjunto de restrições:

$$\phi_k = \frac{L_k}{6} C_{k-1} + \left( \frac{L_k + L_{k+1}}{3} \right) C_k + \frac{L_{k+1} C_{k+1}}{6} - \frac{A_{k-1}}{L_k} + \left( \frac{1}{L_k} + \frac{1}{L_{k+1}} \right) A_k - \frac{A_{k+1}}{L_{k+1}} = 0 \quad (2.89)$$

$$k = 2, \dots, N-1.$$

Neste caso, tem-se  $N$  parâmetros  $C_k$  a determinar e  $N-2$  restrições  $\phi_k$ , de forma que o sistema linear apresenta dois graus de liberdade.

Estes dois graus de liberdade podem ser eliminados se for definido o comportamento da primeira ou da segunda derivada nos pontos nodais extremos. Normalmente não há informação do comportamento das derivadas nos pontos extremos, de forma que são criadas condições de contorno para estes pontos.

Se se assumir que nos pontos nodais extremos a segunda derivada é nula, tem-se o Método Spline cúbico natural.

Se se considerar que no primeiro e no último elemento as funções spline são preferencialmente parabólicas, chega-se facilmente que  $C_1 = C_2$  e  $C_{N-1} = C_N$ .

Definindo a matriz tridiagonal  $\Phi_C$  e os vetores  $\hat{C}$  e  $F$ :

$$\Phi_C = \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial C_1} & \cdots & \frac{\partial \phi_1}{\partial C_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \phi_N}{\partial C_1} & \cdots & \frac{\partial \phi_N}{\partial C_N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & \cdots & \cdots & 0 \\ \frac{L_2}{6} & \left(\frac{L_2+L_3}{3}\right) & \frac{L_2}{6} & & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \frac{L_{N-1}}{6} & \left(\frac{L_{N-1}+L_N}{3}\right) & \frac{L_N}{6} \\ 0 & \cdots & \cdots & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.90)$$

$$\hat{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_N \end{bmatrix} \quad \mathbf{F} = \begin{bmatrix} \frac{Y_1}{L_2} - \left(\frac{1}{L_2} + \frac{1}{L_3}\right) Y_2 + \frac{Y_2}{L_3} \\ \vdots \\ \frac{Y_{N-2}}{L_{N-1}} - \left(\frac{1}{L_{N-1}} + \frac{1}{L_N}\right) Y_{N-1} + \frac{Y_{N-1}}{L_N} \end{bmatrix} \quad (2.91)$$

Temos que:

$$\Phi_C \cdot \hat{C} = F. \quad (2.92)$$

$$\hat{C} = \Phi_C^{-1} \cdot F. \quad (2.93)$$

Neste caso, onde o modelo é linear em relação aos parâmetros, o estimador  $\hat{C}$  dado por (2.93) é um estimador não viciado dos parâmetros  $C$ .

## Capítulo 3

# Método Spline Modificado

### 3.1 Introdução

Devida a inclusão do Método da Máxima Verossimilhança, o Método Spline Modificado leva em conta os erros experimentais tanto da variável dependente como da independente, associando um desvio-padrão a cada medida experimental.

Além das restrições de alisamento do Método Spline, foi inserido mais um conjunto de restrições, as funções de convergência  $F_i = 0$ , que além de proporcionar estabilidade na resolução do sistema não-linear do Método Spline Modificado, simplifica o desenvolvimento matemático do algoritmo.

Foram desenvolvidos três programas a partir do algoritmo, sendo dois na linguagem BASIC e o outro na linguagem PASCAL.

### 3.2 Definição

Dado um conjunto de  $N$  pontos experimentais com erros sujeitos a distribuições Normais com desvios-padrão  $(\sigma_x, \sigma_y)$ , constroem-se intervalos com três ou mais pontos<sup>1</sup> aplicando-se o Método Spline acoplado ao Método da Máxima Verossimilhança, que corresponde a minimização da função objetiva  $S$  [1,4], equação 2.34, aplicada a todos os pontos experimentais:

---

<sup>1</sup> Ao se trabalhar com dois pontos por intervalo, existirá somente uma curva spline cúbica, de forma que neste caso não são levados em consideração os desvios-padrão das medidas neste intervalo.

$$S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [W_{X_i}(X_i - x_i)^2 + W_{Y_i}(Y_i - y_i)^2] \quad (3.1)$$

onde,

$$W_{Y_i} = \frac{1}{\sigma_{Y_i}^2} \quad W_{X_i} = \frac{1}{\sigma_{X_i}^2} \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.2)$$

$(X_i, Y_i)$  = pontos experimentais.

$(x_i, y_i)$  = pontos ajustados.

Definem-se as restrições de convergência abaixo aplicadas a todos os pontos experimentais:

$$F_i = y_i - f_k(x_i) = 0 \quad (3.3)$$

$$i = 1, \dots, N.$$

$$k = 1, \dots, K.$$

$$x_{(k)} \leq x_i \leq x_{(k+1)},$$

onde  $f_k(x_i)$  é a função spline cúbica, equação (2.87), e  $(x_i, y_i)$  são os valores médios das variáveis dependente e independente ajustados no ponto  $i$ . As funções spline cúbicas são reescritas:

$$f_k(x_i) = \left( \frac{C_{k+1} - C_k}{6L_{k+1}} \right) (x_i - x_{(k)})^3 + \frac{C_k}{2} (x_i - x_{(k)})^2 + \left[ \left( \frac{A_{k+1} - A_k}{L_{k+1}} \right) - \left( \frac{C_{k+1} + 2C_k}{6} \right) L_{k+1} \right] (x_i - x_{(k)}) + A_k. \quad (3.4)$$

$$A_k = f_k(x_{(k)})$$

$$C_k = f_k''(x_{(k)})$$

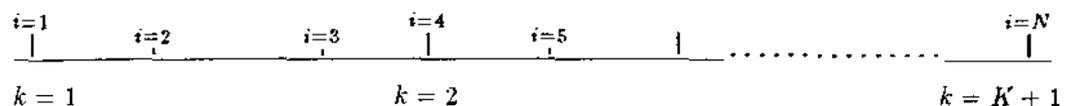
$$x_{(k)} \leq x_i \leq x_{(k+1)},$$

$$L_k = x_{(k)} - x_{(k-1)}$$

$$i = 1, \dots, N$$

$$k = 1, \dots, K.$$

Os valores  $x_{(k)}$  são escolhidos como sendo fronteiras dos intervalos conforme esquema abaixo:



O conjunto de equações de alisamento do Método Spline, equações (2.89), continua válido e é reescrito:

$$\phi_k = \frac{L_k}{6} C_{k-1} + \left( \frac{L_k + L_{k+1}}{3} \right) C_k + \frac{L_{k+1} C_{k+1}}{6} - \frac{A_{k-1}}{L_k} + \left( \frac{1}{L_k} + \frac{1}{L_{k+1}} \right) A_k - \frac{A_{k+1}}{L_{k+1}} = 0 \quad (3.5)$$

$$k = 2, \dots, K.$$

O ajuste é feito pela minimização de (3.1) com as restrições (3.3) e (3.5) em relação aos parâmetros  $A$  e  $C$  e aos valores médios de  $(x_i, y_i)$ . Estas minimizações podem ser feitas utilizando-se multiplicadores de Lagrange [3].

### 3.3 Cálculo das estimativas dos parâmetros

O Método Spline Modificado é um método de ajuste de curvas que envolve duas variáveis  $x^{(1)} = x$  e  $x^{(2)} = y$  ( $Q = 2$ ), sujeitas a duas restrições ou funções ( $M = 2$ ). Ele é representado por um modelo matemático composto por  $K$  funções  $f_k(x)$  relacionadas entre si.

De (3.3) nota-se que as restrições  $F_i = 0$  são definidas utilizando-se as funções spline cúbicas  $f_k(x)$ . Devido a isto, temos que nos pontos nodais, exceto o primeiro e o último, são duas funções que definem este ponto, ou seja:

Para  $x = x_{(k)}$  :

$$y(x_{(k)}) = f_{k-1}(x_{(k)}) = f_k(x_{(k)}). \quad (3.6)$$

Isto equivale a se acrescentar mais uma restrição nestes pontos nodais, pois as restrições  $F_i$ , neste caso, podem ser definidas de duas maneiras.

Para  $x = x_{(k)}$  :

$$F_i = y_i - f_{k-1}(x_{(k)}) = 0 \quad (3.7)$$

ou

$$F_i = y_i - f_k(x_{(k)}) = 0. \quad (3.8)$$

O problema é simplificado aplicando-se a condição abaixo a estes pontos:

$$f(x_{(k)}) = f_{k-1}(x_{(k)}) = f_k(x_{(k)}) = \frac{1}{2} [f_{k-1}(x_{(k)}) + f_k(x_{(k)})] \quad (3.9)$$

$k = 2, \dots, K.$

Desta forma, as funções de convergência  $F_i = 0$  são definidas agora por apenas uma função spline cúbica  $f_k(x)$ , independente do ponto ser, ou não, extremo de intervalo.

- Minimização em relação aos parâmetros  $A$ :

$$\frac{\partial S}{\partial A_j} + \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial A_j} + \sum_{k=2}^K \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial A_j} = 0 \quad (3.10)$$

$$j = 1, \dots, K + 1.$$

onde  $\alpha_i, \lambda_k$  são multiplicadores de Lagrange.

Como  $S = S(x, y)$ :

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial A_j} + \sum_{k=2}^K \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial A_j} = 0 \quad (3.11)$$

$$j = 1, \dots, K + 1.$$

Como  $F_i = y_i - f_k(x_i)$ , tem-se que:

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_j} = -\frac{\partial f_k(x_i)}{\partial A_j}. \quad (3.12)$$

- Para  $j = k - 1$ :

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial A_j} = -\frac{1}{L_k}. \quad (3.13)$$

- Para  $j = k$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_j} = \frac{(x_i - x_{(k)})}{L_{k+1}} - 1. \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial A_j} = \frac{1}{L_k} + \frac{1}{L_{k+1}}. \quad (3.15)$$

- Para  $j = k + 1$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_j} = -\frac{(x_i - x_{(k)})}{L_{k+1}}. \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial A_j} = -\frac{1}{L_{k+1}}. \quad (3.17)$$

- Para  $j \neq k, k+1$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial A_j} = 0. \quad (3.18)$$

- Para  $j \neq k-1, k, k+1$ :

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial A_j} = 0. \quad (3.19)$$

- Minimização em relação aos parâmetros C:  
Analogamente aos parâmetros A:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial C_j} + \sum_{k=2}^K \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial C_j} = 0 \quad (3.20)$$

$$j = 1, \dots, K+1.$$

Como  $F_i = y_i - f_k(x_i)$ , tem-se que:

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_j} = -\frac{\partial f_k(x_i)}{\partial C_j}. \quad (3.21)$$

- Para  $j = k-1$ :

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial C_j} = \frac{L_k}{6}. \quad (3.22)$$

- Para  $j = k$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_j} = \frac{(x_i - x_{(k)})^3}{6L_{k+1}} - \left( \frac{x_i - x_{(k)}}{2} \right) + \frac{L_{k+1}}{3}(x_i - x_{(k)}). \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial C_j} = \frac{L_k + L_{k+1}}{3}. \quad (3.24)$$

- Para  $j = k + 1$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_j} = -\frac{(x_i - x_{(k)})^3}{6L_{k+1}} + \frac{L_{k+1}(x_i - x_{(k)})}{6}. \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial C_j} = \frac{L_{k+1}}{6}. \quad (3.26)$$

- Para  $j \neq k, k + 1$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial C_j} = 0. \quad (3.27)$$

- Para  $j \neq k - 1, k, k + 1$ :

$$\frac{\partial \phi_k}{\partial C_j} = 0. \quad (3.28)$$

• Minimização em relação a  $x_i$ :

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial x_j} + \sum_{k=2}^K \lambda_k \frac{\partial \phi_k}{\partial x_j} = 0. \quad (3.29)$$

$$j = 1, \dots, N.$$

Como  $\Phi = \Phi(A, C)$ ,

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} + \sum_{i=1}^N \alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial x_j} = 0. \quad (3.30)$$

$$j = 1, \dots, N.$$

- Para  $j = i$  :

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = -W_{X_i}(X_i - x_i). \quad (3.31)$$

$$\alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial x_j} = \alpha_i F_{X_i}. \quad (3.32)$$

onde:

$$F_{X_i} = \frac{\partial(y_i - f_k(x_i))}{\partial x_i} = -\frac{\partial f_k(x_i)}{\partial x_i}. \quad (3.33)$$

- Para  $j \neq i$  :

$$\frac{\partial S}{\partial x_j} = \alpha_i \frac{\partial F_i}{\partial x_j} = 0. \quad (3.34)$$

logo:

$$-W_{X_i}(X_i - x_i) + \alpha_i F_{X_i} = 0. \quad (3.35)$$

$$i = 1, \dots, N.$$

Temos que:

$$F_{X_i} = -\left(\frac{C_{k+1} - C_k}{2L_{k+1}}\right)(x_i - x_{(k)})^2 - C_k(x_i - x_{(k)}) - \left(\frac{A_{k+1} - A_k}{L_{k+1}}\right) + \left(\frac{C_{k+1} + 2C_k}{6}\right)L_{k+1}. \quad (3.36)$$

- Minimização em relação a  $y_i$ :

Analogamente a  $x_i$ :

$$W_{Y_i}(Y_i - y_i) + \alpha_i F_{Y_i} = 0. \quad (3.37)$$

$$i = 1, \dots, N,$$

onde:

$$F_{Y_i} = \frac{\partial(y_i - f_k(x_i))}{\partial y_i} = 1, \quad (3.38)$$

logo:

$$-W_{Y_i}(Y_i - y_i) + \alpha_i = 0. \quad (3.39)$$

$$i=1, \dots, N.$$

O sistema de equações formado por (3.3), (3.5), (3.11), (3.20), (3.35) e (3.39) pode ser colocado na forma matricial compacta através da definição das seguintes matrizes:

$$\Sigma_Y = \begin{bmatrix} \sigma_{Y_1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{Y_N}^2 \end{bmatrix} \quad \Sigma_X = \begin{bmatrix} \sigma_{X_1}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{X_K}^2 \end{bmatrix} \quad (3.40)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_{K+1} \end{bmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_{K+1} \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_K \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_x = \begin{bmatrix} X_1 - x_1 \\ \vdots \\ X_N - x_N \end{bmatrix} \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\epsilon}_y = \begin{bmatrix} Y_1 - y_1 \\ \vdots \\ Y_N - y_N \end{bmatrix} \quad (3.42)$$

$$\mathbf{F}_A = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial A_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial A_{K+1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial A_1} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial A_{K+1}} \end{bmatrix} \quad \mathbf{F}_C = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial C_1} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial C_{K+1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial C_1} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial C_{K+1}} \end{bmatrix} \quad (3.43)$$

$$\boldsymbol{\Phi}_A = \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_2}{\partial A_1} & \dots & \frac{\partial \phi_2}{\partial A_{K+1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \phi_K}{\partial A_1} & \dots & \frac{\partial \phi_K}{\partial A_{K+1}} \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\Phi}_C = \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_2}{\partial C_1} & \dots & \frac{\partial \phi_2}{\partial C_{K+1}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial \phi_K}{\partial C_1} & \dots & \frac{\partial \phi_K}{\partial C_{K+1}} \end{bmatrix} \quad (3.44)$$

Na forma matricial as equações (3.3) são reescritas:

$$\mathbf{F} = \mathbf{y} + \mathbf{F}_A \cdot \mathbf{A} + \mathbf{F}_C \cdot \mathbf{C} = \mathbf{0}. \quad (3.45)$$

De (3.5)

$$\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{\Phi}_A \cdot \mathbf{A} + \boldsymbol{\Phi}_C \cdot \mathbf{C} = \mathbf{0}. \quad (3.46)$$

De (3.11):

$$\mathbf{F}_A^t \cdot \alpha + \Phi_A^t \cdot \lambda = \mathbf{0}. \quad (3.47)$$

De (3.20):

$$\mathbf{F}_C^t \cdot \alpha + \Phi_C^t \cdot \lambda = \mathbf{0}. \quad (3.48)$$

De (3.39) :

$$\epsilon_y - \sum_Y \cdot \alpha = \mathbf{0}. \quad (3.49)$$

De (3.35) : <sup>2</sup>

$$\epsilon_x - \sum_X \cdot \mathbf{F}_X \cdot \alpha = \mathbf{0}. \quad (3.50)$$

As estimativas  $\hat{A}$ ,  $\hat{C}$ ,  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  dadas pelo conjunto de equações (3.45 – 3.50) dos parâmetros  $A$  e  $C$  e dos valores médios de  $x$  e  $y$  serão sempre estimativas viciadas devido a não linearidade do sistema.

### 3.4 Desenvolvimento Numérico

A determinação dos parâmetros  $A$  e  $C$  e dos valores médios das variáveis  $x$  e  $y$  compreende a resolução do sistema não linear das equações (3.45 – 3.50). Com os parâmetros  $A$  e  $C$  e os valores médios de  $x_i$ , obtém-se qualquer valor para  $x$  ou  $y$  no intervalo  $[x_1, \dots, x_N]$  com as equações (3.4).

---

<sup>2</sup>obs:  $\sum_Y' = \sum_Y$  ;  $\sum_X' = \sum_X$  ;  $F_X' = F_X$

Utilizando-se o Método de Newton Raphson Estendido, a resolução das equações (3.45 -3.50) será dada por:

$$g = \begin{bmatrix} F'_A \cdot \alpha + \Phi'_A \cdot \lambda \\ F'_C \cdot \alpha + \Phi'_C \cdot \lambda \\ y + F_A \cdot A + F_C \cdot C \\ \Phi_A \cdot A + \Phi_C \cdot C \\ \epsilon_y - \sum_Y \cdot \alpha \\ \epsilon_x - \sum_X \cdot F_X \cdot \alpha \end{bmatrix} \quad \Delta \zeta = \begin{bmatrix} \Delta A \\ \Delta C \\ \Delta \alpha \\ \Delta \lambda \\ \Delta Y \\ \Delta X \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & F'_A & \Phi'_A & 0 & F'_{XA} \cdot \alpha \\ 0 & 0 & F'_C & \Phi'_C & 0 & F'_{XC} \cdot \alpha \\ F_A & F_C & 0 & 0 & I & F_X \\ \Phi_A & \Phi_C & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sum_Y & 0 & I & 0 \\ \sum_X F_{XA} \cdot \alpha & \sum_X F_{XC} \cdot \alpha & \sum_X \cdot F_X & 0 & 0 & I + \sum_X \cdot F_{XX} \cdot \alpha \end{bmatrix} \quad (3.52)$$

$$R^{(n)} \cdot \Delta \zeta^{(n)} = -g^{(n)} \quad (3.53)$$

$$\hat{\zeta}^{(n+1)} = \hat{\zeta}^{(n)} + \Delta \zeta^{(n)}, \quad (3.54)$$

onde:

$$\Delta \mathbf{x} = \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \vdots \\ \Delta x_N \end{bmatrix} \quad \Delta \mathbf{y} = \begin{bmatrix} \Delta y_1 \\ \vdots \\ \Delta y_N \end{bmatrix} \quad \Delta \boldsymbol{\lambda} = \begin{bmatrix} \Delta \lambda_2 \\ \vdots \\ \Delta \lambda_K \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

$$\Delta \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \Delta \alpha_1 \\ \vdots \\ \Delta \alpha_N \end{bmatrix} \quad \Delta \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \Delta A_1 \\ \vdots \\ \Delta A_{K+1} \end{bmatrix} \quad \Delta \mathbf{C} = \begin{bmatrix} \Delta C_1 \\ \vdots \\ \Delta C_{K+1} \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_X \mathbf{F}_X = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1} \left( \frac{\partial F_1}{\partial x_1} \right) & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & \sigma_{x_N} \left( \frac{\partial F_N}{\partial x_N} \right) \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

$$\mathbf{I} + \boldsymbol{\Sigma}_X \mathbf{F}_{XX} \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} 1 + \sigma_{x_1} \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1^2} \right) \alpha_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 + \sigma_{x_N} \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N^2} \right) \alpha_N \end{bmatrix} \quad (3.58)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_X \mathbf{F}_{XA} \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1} \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1 \partial A_1} \right) \alpha_1 & \dots & \sigma_{x_1} \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1 \partial A_{K+1}} \right) \alpha_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{x_N} \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N \partial A_1} \right) \alpha_N & \dots & \sigma_{x_N} \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N \partial A_{K+1}} \right) \alpha_N \end{bmatrix} \quad (3.59)$$

$$\boldsymbol{\Sigma}_X \mathbf{F}_{XC} \boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \sigma_{x_1} \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1 \partial C_1} \right) \alpha_1 & \dots & \sigma_{x_1} \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial x_1 \partial C_{K+1}} \right) \alpha_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{x_N} \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N \partial C_1} \right) \alpha_N & \dots & \sigma_{x_N} \left( \frac{\partial^2 F_N}{\partial x_N \partial C_{K+1}} \right) \alpha_N \end{bmatrix} \quad (3.60)$$

onde:

$$\Sigma_{\mathbf{X}} \mathbf{F}_{\mathbf{X}\mathbf{A}} \alpha = \sum_{i=1}^N \alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial F_{z_i}}{\partial A_j} = - \sum_{i=1}^N \alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i \partial A_j} \quad (3.61)$$

$$j = 1, \dots, K + 1.$$

$$k = 1, \dots, K.$$

$$\Sigma_{\mathbf{X}} \mathbf{F}_{\mathbf{X}\mathbf{C}} \alpha = \sum_{i=1}^N \alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial F_{z_i}}{\partial C_j} = - \sum_{i=1}^N \alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i \partial C_j} \quad (3.62)$$

$$j = 1, \dots, K - 1.$$

$$k = 1, \dots, K.$$

- Para  $j = k$  :

$$\alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i \partial A_j} = \frac{\alpha_i \sigma_{x_i}}{L_{K+1}}. \quad (3.63)$$

$$\alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i \partial C_j} = \left[ \frac{1}{2} \frac{(x_i - x_{(k)})^2}{L_{k+1}} - (x_i - x_{(k)}) + \frac{L_{K+1}}{3} \right] \alpha_i \sigma_{x_i}. \quad (3.64)$$

- Para  $j = k + 1$ :

$$\alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i \partial A_j} = - \frac{1}{L_{K+1}}. \quad (3.65)$$

$$\alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i \partial C_j} = \left[ - \frac{1}{2} \frac{(x_i - x_{(k)})^2}{L_{k+1}} + \frac{L_{K+1}}{6} \right] \alpha_i \sigma_{x_i}. \quad (3.66)$$

$$\mathbf{I} + \Sigma_{\mathbf{X}} \mathbf{F}_{\mathbf{X}\mathbf{X}} \alpha = \sum_{i=1}^N \left( 1 - \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i^2} \right) \alpha_i \quad (3.67)$$

$$j = 1, \dots, N.$$

$$k = 1, \dots, K.$$

- Para  $i = j$  :

$$1 - \alpha_i \sigma_{x_i} \frac{\partial^2 f_k(x_i)}{\partial x_i^2} = 1 + \alpha_i \sigma_{x_i} \left[ \frac{(C_k - C_{k+1})(x_i - x_{(k)})}{L_{k+1}} - C_k \right]. \quad (3.68)$$

O método converge quando  $|\Delta \zeta^{(n)}| < \varepsilon$ .

Neste caso, a dimensão da matriz R é  $3 \cdot (N + K + 1) - 2$ .

### 3.5 Método Spline Estendido

Da mesma forma que o Método dos Mínimos Quadrados Ponderado e o Método dos Mínimos Quadrados são casos particulares do Método da Máxima Verossimilhança, o Método Spline acoplado ao Método dos Mínimos Quadrados Ponderado e o Método Spline Estendido são casos particulares do Método Spline Modificado.

As minimizações para os parâmetros  $A$  e  $C$  e para os valores médios de  $e$  e  $y_i$  continuam válidas e considera-se  $\epsilon_X = 0$ . Para o Método Spline Estendido segue que  $\sigma_{y_i} = 1$ .

Desta forma, monta-se um sistema linear com as equações (3.45 - 3.49). A resolução deste sistema será dado por:

$$R = \begin{bmatrix} 0 & 0 & F_A^t & \Phi_A^t & 0 \\ 0 & 0 & F_C^t & \Phi_C^t & 0 \\ F_A & F_C & 0 & 0 & I \\ \Phi_A & \Phi_C & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_Y & 0 & I \end{bmatrix} \quad (3.69)$$

$$g = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ Y \end{bmatrix} \quad \hat{\zeta} = \begin{bmatrix} A \\ C \\ \alpha \\ A \\ Y \end{bmatrix} \quad (3.70)$$

$$R \cdot \hat{\zeta} = g. \quad (3.71)$$

O estimador  $\hat{\zeta}$  é um estimador não viciado dos parâmetros  $A$  e  $C$  e dos valores médios de  $y_i$ . Se  $\Sigma_Y = I$ , tem-se o Método dos Mínimos Quadrados Estendido, que é o Método Spline acoplado ao Método dos Mínimos Quadrados. O Método Spline Estendido foi anteriormente desenvolvido por Klaus - Van Ness [7] e difere da formulação aqui aplicada que inclui as restrições de convergência  $F_i = 0$ . Os valores obtidos pela formulação aqui aplicada são ligeiramente diferentes dos obtidos por Klaus - Van Ness devido a uma inconsistência na aplicação das equações (18) e (19) de seu artigo [7]. O apêndice 3 traz maiores detalhes sobre o desenvolvimento teórico do Método Spline Estendido por Klaus - Van Ness.

### 3.6 Desenvolvimento Computacional

Foram desenvolvidos três programas computacionais, sendo um na linguagem BASIC - PLUS - 2 para o computador Mainframe Vax, outro na linguagem Quick Basic da Microsoft para IBM PC e compatíveis e, finalmente, o terceiro programa em Pascal <sup>†</sup> que foi desenvolvido em um trabalho de iniciação científica [18].

O critério de convergência usado no método iterativo foi  $|\Delta \zeta^{(n)}| < \epsilon$ , onde:

<sup>†</sup>Este software foi premiado com um microcomputador PC XT no 1º concurso interno de software da UNICAMP

$$\epsilon = |\zeta| \cdot \delta \text{ para } |\zeta| > \nu \quad (3.72)$$

ou

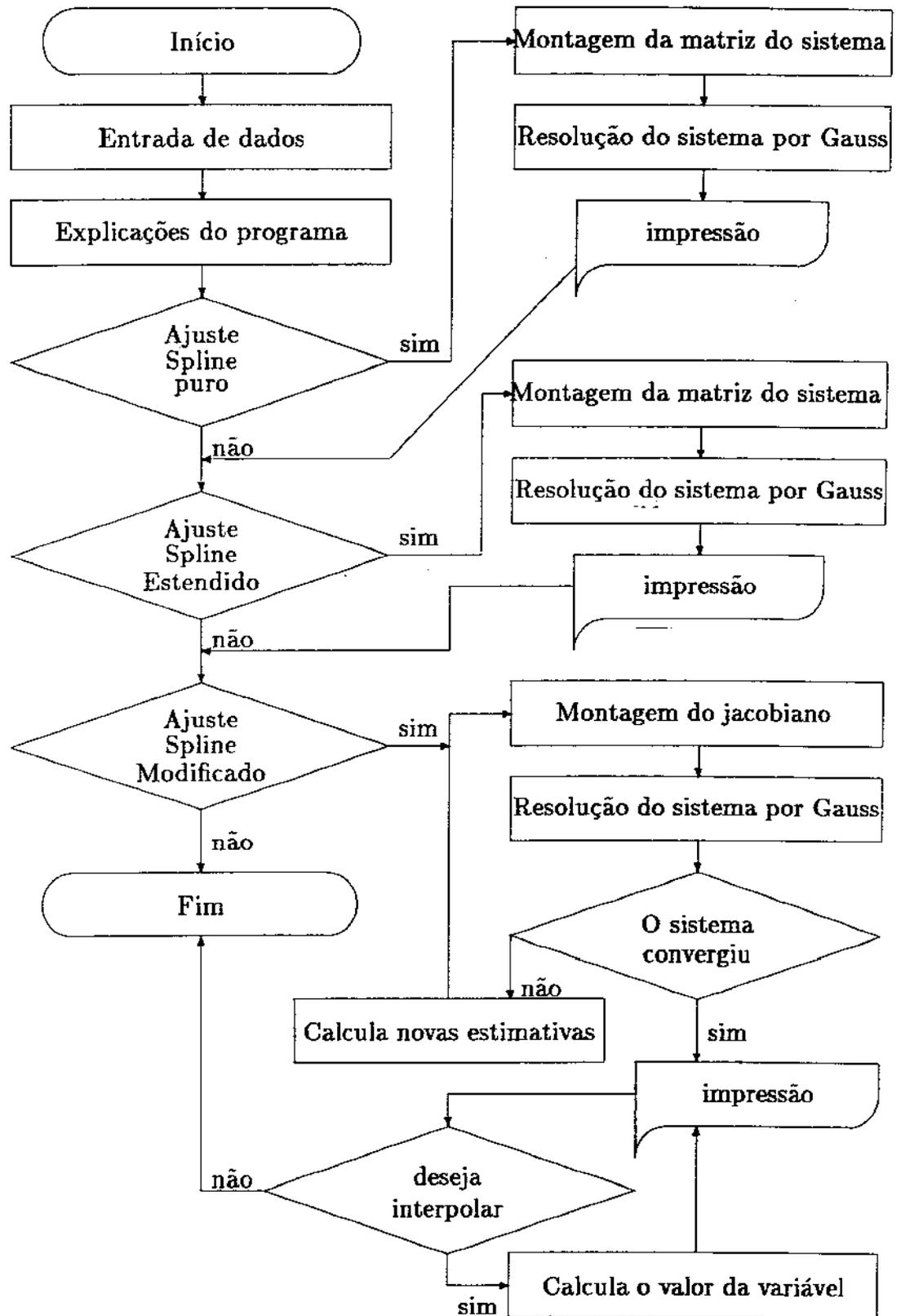
$$\epsilon = \zeta^2 \text{ para } |\zeta| \leq \nu, \quad (3.73)$$

onde  $\zeta$  é qualquer uma das variáveis  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $\lambda_k$ ,  $\alpha_i$ ,  $A_k$  e  $C_k$ , sendo  $\nu = 10^{-10}$  e  $\delta = 10^{-3}$ .

Nos programas em BASIC do Vax e em Quick Basic para microcomputador foi utilizada dupla precisão (16 dígitos). O programa em Pascal utilizou variáveis single.

### 3.7 Diagrama de blocos

O diagrama de blocos dos programas em BASIC do Método Spline Modificado é apresentado a seguir.



# Capítulo 4

## Aplicações do Método Spline Modificado

### 4.1 Introdução

O Método Spline Modificado leva em conta os erros experimentais tanto da variável dependente como da variável independente, associando um desvio-padrão a cada medida experimental. Os parâmetros das funções spline são obtidos pelo Método da Máxima Verossimilhança.

Como no Método Spline puro e na extensão de Klaus – Van Ness [5], o Método Modificado permite realizar interpolações e calcular valores da primeira e da segunda derivada em qualquer ponto do conjunto de dados.

A modificação proposta mostra-se adequada para ajustar estatisticamente dados termodinâmicos de equilíbrio líquido – vapor e de entalpias de mistura de líquidos. O Método Modificado apresentou melhor desempenho do que a extensão de Klaus – Van Ness no ajuste de vários conjuntos de dados termodinâmicos experimentais da literatura. Este melhor desempenho foi evidenciado por fornecer desvios absolutos, em média, menores que o Método Estendido.

### 4.2 Aplicações do Método Spline Modificado

O Método Spline Modificado é um novo método de ajuste de curvas de aplicação geral, podendo ser aplicado a qualquer tipo de curva de duas variáveis.

O Método Spline Modificado foi particularmente aplicado ao ajuste de dados

termodinâmicos como curvas de equilíbrio líquido-vapor e de entalpias de mistura de líquidos. Foram escolhidos conjuntos de dados difíceis de serem ajustados.

Os resultados foram comparados com os obtidos pelo Método Spline Estendido.

### 4.3 Critérios utilizados para a escolha do melhor ajuste pelo Método Spline Modificado

A partir de uma tabela de dados  $(X, Y)$ , com  $N$  pontos experimentais, com desvios-padrão  $\sigma_x$  e  $\sigma_y$ , respectivamente, constroem-se intervalos com três ou mais pontos para o ajuste pelo Método Spline Modificado.

Dependendo da escolha dos extremos de intervalos, obtém-se ajustes com resultados diferentes. O principal critério para se analisar o melhor ajuste foi inicialmente observar se o comportamento das curvas ajustadas era coerente com o fenômeno físico estudado, neste caso, a inexistência de inflexões que não representassem a tendência dos pontos experimentais. Uma vez satisfeita esta condição, escolheu-se dentre estes o melhor ajuste estatístico, que corresponde ao que apresentou o menor valor de  $S$  da equação (3.1).

Para o Método Spline Estendido, o critério de escolha foi o mesmo, sendo que o melhor ajuste estatístico corresponde ao ajuste que apresentou o menor valor de  $E$  na equação (2.13).

O Método Spline Modificado e o Método Spline Estendido trazem, no mínimo, três pontos por intervalo porque ao se trabalhar com dois pontos por intervalo não se leva em consideração a minimização das funções objetivas  $S$  e  $E$ . Para intervalos com dois pontos chega-se ao Método Spline puro.

### 4.4 Metodologia utilizada para o estudo de cada caso

De todos os conjuntos de dados analisados, os melhores ajustes foram a combinação de intervalos com no mínimo três pontos e, no máximo, quatro. Este fato já era esperado pela teoria, visto que o Método Spline ajusta os intervalos por funções cúbicas de forma que a aproximação será tanto mais válida quanto menor for o intervalo considerado.

Devido a esta particularidade, o estudo de cada caso fica bem mais fácil, porque somente se justifica um maior número de pontos por intervalo quando os ajustes que

utilizam três ou quatro pontos por intervalo não são coerentes com o fenômeno físico estudado.

Apesar de não servir como regra, na maioria dos casos estudados, o melhor ajuste pelo Método Spline Modificado apresentou os mesmos extremos de intervalos do melhor ajuste pelo Método Estendido.

Para cada ajuste foram tabelados os valores experimentais das variáveis, os desvios-padrão das medidas, os valores ajustados, os desvios absolutos entre os valores experimentais e os ajustados, além da primeira e segunda derivada da função.

Na conclusão deste capítulo, secção 4.6, são indicadas algumas regras práticas de como proceder no estudo de cada caso.

## 4.5 Resultados numéricos de aplicações a dados termodinâmicos

O Método Spline Modificado foi aplicado a diversos tipos de dados termodinâmicos da literatura como dados de equilíbrio líquido-vapor (sistema binário  $X$  versus  $Y$ ), temperatura de ebulição de um sistema binário em função da concentração (diagrama  $T$  versus  $X$ ) e dados de pressão de vapor de um sistema binário em função da concentração (diagrama  $P$  versus  $X$ ), além de dados de entalpia de mistura de líquidos de um sistema binário.

Os diferentes conjuntos de dados foram analisados e são descritos a seguir:

### 4.5.1 Dados de Pressão de Vapor

O Método Spline Modificado foi primeiramente aplicado aos dados de pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano a 30° C obtidos por Van Ness et al [17]. Estes dados são de particular interesse pois foram utilizados por Klaus - Van Ness em seu artigo onde é introduzido o Método Spline Estendido [7]. Como observado por Klaus - Van Ness, a curva de pressão de vapor é utilizada para o cálculo da composição da fase vapor, tornando evidente que estes resultados dependem muito da acuracidade do ajuste.

Dentre os diversos arranjos estudados, a Tabela 4.1 apresenta o melhor ajuste obtido pelo Método Spline Modificado para estes pontos. A composição dos extremos - primeiro e último ponto experimental - foi fixada como sendo a composição dos componentes puros. Para se fixar qualquer ponto experimental basta atribuir-lhe um desvio-padrão igual a zero, o que equivale dizer que não há erro na determinação deste ponto.

Da equação (3.39):

$$Y_i - y_i + \sigma_{y_i} \cdot \alpha_i = 0$$

$$\text{Se } \sigma_{y_i}=0 \longrightarrow Y_i = y_i$$

Tabela 4.1: Pressão de vapor *versus* composição da fase líquida da mistura etanol - n-heptano a 30°C. Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fração molar | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Pressão vapor mm Hg | Desvio-padrão | Pressão ajustada mm Hg | Desvio absoluto mm Hg | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|--------------|---------------|-----------------------|-----------------|---------------------|---------------|------------------------|-----------------------|-------------------|------------------|
| - 1                | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000                | 0.0000          | 58.7000             | 0.01000       | 58.7000                | 0.0000                | 4750.1            | -401605.6        |
| 2                  | 0.0156       | 0.0010        | 0.0136                | 0.0020          | 94.2000             | 0.01000       | 94.2002                | -0.0002               | 1056.7            | -140997.4        |
| - 3                | 0.0187       | 0.0010        | 0.0194                | -0.0007         | 98.6000             | 0.01000       | 98.5999                | 0.0001                | 559.9             | -29286.0         |
| 4                  | 0.0216       | 0.0010        | 0.0243                | -0.0027         | 101.0000            | 0.01000       | 100.9994               | 0.0006                | 433.9             | -22600.3         |
| - 5                | 0.0388       | 0.0010        | 0.0380                | 0.0008          | 105.4000            | 0.01000       | 105.4003               | -0.0003               | 253.7             | -3804.3          |
| 6                  | 0.0518       | 0.0010        | 0.0510                | 0.0008          | 108.4000            | 0.01000       | 108.4004               | -0.0004               | 206.8             | -3372.7          |
| - 7                | 0.0953       | 0.0010        | 0.0939                | 0.0014          | 114.6000            | 0.01000       | 114.6015               | -0.0015               | 92.6              | -1955.4          |
| 8                  | 0.1464       | 0.0010        | 0.1473                | -0.0009         | 117.6000            | 0.01000       | 117.5973               | 0.0027                | 35.3              | -188.5           |
| - 9                | 0.3095       | 0.0010        | 0.3093                | 0.0002          | 121.2000            | 0.01000       | 121.2015               | -0.0015               | 11.5              | -105.0           |
| 10                 | 0.5260       | 0.0010        | 0.5260                | 0.0000          | 122.1000            | 0.01000       | 122.1000               | 0.0000                | 0.8               | 6.7              |
| - 11               | 0.6542       | 0.0010        | 0.6540                | 0.0002          | 121.9000            | 0.01000       | 121.8971               | 0.0029                | -6.8              | -126.7           |
| 12                 | 0.7203       | 0.0010        | 0.7209                | -0.0006         | 121.1000            | 0.01000       | 121.1034               | -0.0034               | -17.7             | -196.4           |
| - 13               | 0.7662       | 0.0010        | 0.7664                | -0.0002         | 120.1000            | 0.01000       | 120.1007               | -0.0007               | -26.3             | -185.1           |
| 14                 | 0.8072       | 0.0010        | 0.8065                | 0.0007          | 118.9000            | 0.01000       | 118.8979               | 0.0021                | -33.6             | -175.2           |
| - 15               | 0.8710       | 0.0010        | 0.8713                | -0.0003         | 115.4000            | 0.01000       | 115.4003               | -0.0003               | -89.1             | -1538.3          |
| 16                 | 0.9265       | 0.0010        | 0.9272                | -0.0007         | 107.4000            | 0.01000       | 107.4004               | -0.0004               | -208.0            | -2714.4          |
| - 17               | 0.9303       | 0.0010        | 0.9301                | 0.0002          | 106.8000            | 0.01000       | 106.7999               | 0.0001                | -215.8            | -2814.6          |
| 18                 | 0.9630       | 0.0010        | 0.9622                | 0.0008          | 98.2000             | 0.01000       | 98.1998                | 0.0002                | -324.7            | -3952.6          |
| - 19               | 0.9860       | 0.0010        | 0.9865                | -0.0005         | 88.0000             | 0.01000       | 88.0001                | -0.0001               | -562.8            | -15661.0         |
| 20                 | 1.0000       | 0.0000        | 1.0000                | 0.0000          | 78.8000             | 0.01000       | 78.8000                | 0.0000                | -817.6            | -22157.6         |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Conforme mostrado na Tabela 4.1, todos os valores calculados da pressão de vapor apresentam seus desvios absolutos menores do que 0.01, indicando que todos estão dentro da faixa de desvio-padrão da variável. Para a variável independente (fração molar), três valores fogem da faixa de desvio-padrão das medidas.

Para comparação, a Tabela 4.2 apresenta o melhor conjunto ajustado pelo Método Spline Estendido. Esta combinação de intervalos não coincide com a escolhida por Klaus - Van Ness em seu artigo. Neste trabalho os pontos foram melhor

Todos os valores, com exceção das derivadas, são apresentados com quatro algarismos significativos após a vírgula. Apesar de na maioria dos casos não ter nenhum significado físico, procurou-se desta forma mostrar o desempenho computacional.

ajustados, apresentando resultados superiores sob o ponto de vista estatístico. Além disso, mesmo escolhendo-se os mesmos extremos de intervalo, os resultados obtidos são ligeiramente diferentes dos obtidos por Klaus - Van Ness devido a uma pequena inconsistência teórica na aplicação das equações (18) e (19) do seu artigo [7], conforme mostrado no apêndice 3. Pelo Método Spline Estendido, 18 valores fogem bastante da faixa de desvio-padrão das medidas.

Tabela 4.2: Pressão de vapor *versus* composição da fase líquida da mistura etanol - n-heptano a 30°C. Método Spline Estendido.

| Ponto experi-<br>mental | Fração molar | Pressão vapor<br>mm Hg | Pressão ajustada<br>mm Hg | Desvio absoluto<br>mm Hg | Primeira derivada | Segunda derivada |
|-------------------------|--------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------|------------------|
| * 1                     | 0.0000       | 58.7000                | 58.6962                   | 0.0038                   | 4101.5            | -292007.9        |
| 2                       | 0.0156       | 94.2000                | 95.0363                   | -0.8363                  | 1063.1            | -97536.2         |
| * 3                     | 0.0187       | 98.6000                | 97.9251                   | 0.6749                   | 820.6             | -58891.2         |
| 4                       | 0.0216       | 101.0000               | 100.0686                  | 0.9314                   | 661.6             | -50774.7         |
| * 5                     | 0.0388       | 105.4000               | 106.3112                  | -0.9112                  | 202.3             | -2635.5          |
| 6                       | 0.0518       | 108.4000               | 108.7261                  | -0.3261                  | 169.9             | -2351.8          |
| 7                       | 0.0953       | 114.6000               | 114.1893                  | 0.4107                   | 88.2              | -1402.4          |
| * 8                     | 0.1464       | 117.6000               | 117.3510                  | 0.2490                   | 45.0              | -287.1           |
| 9                       | 0.3095       | 121.2000               | 121.5240                  | -0.3240                  | 10.1              | -141.3           |
| *10                     | 0.5260       | 122.1000               | 121.9090                  | 0.1910                   | 0.4               | 52.2             |
| 11                      | 0.6542       | 121.9000               | 121.8813                  | 0.0187                   | -4.9              | -135.2           |
| *12                     | 0.7203       | 121.1000               | 121.1931                  | -0.0931                  | -17.0             | -231.8           |
| 13                      | 0.7662       | 120.1000               | 120.1709                  | -0.0709                  | -27.5             | -224.3           |
| *14                     | 0.8072       | 118.9000               | 118.8578                  | 0.0422                   | -36.5             | -217.5           |
| 15                      | 0.8710       | 115.4000               | 115.2629                  | 0.1371                   | -89.0             | -1428.4          |
| *16                     | 0.9265       | 107.4000               | 107.5807                  | -0.1807                  | -197.5            | -2481.8          |
| 17                      | 0.9303       | 106.8000               | 106.8113                  | -0.0113                  | -207.6            | -2789.6          |
| *18                     | 0.9630       | 98.2000                | 98.0606                   | 0.1394                   | -342.1            | -5438.2          |
| 19                      | 0.9860       | 88.0000                | 88.0588                   | -0.0588                  | -557.9            | -13325.6         |
| *20                     | 1.0000       | 78.8000                | 78.7859                   | 0.0141                   | -778.0            | -18126.6         |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Se o Método Spline Estendido fosse o Método Spline acoplado ao Método dos Mínimos Quadrados Ponderado, notar-se-ia que para o mesmo arranjo da Tabela 4.2,

Tabela 4.3: Comparação entre as funções de minimização para os dados de pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano.

| Método                                | Função objetiva de minimização para a mistura etanol - n-heptano. |
|---------------------------------------|---|
| Método Spline Modificado (Tabela 4.1) | $S = 9.44209$   |
| Método Spline Estendido (Tabela 4.2)  | $E = 17108.1$   |

os valores ajustados seriam idênticos, visto que todos os pontos experimentais possuem o mesmo desvio-padrão. Assim, é possível fazer uma comparação quantitativa sob o ponto de vista estatístico. A Tabela 4.3 mostra esta comparação.

O valor da função objetiva de minimização do Método Spline Estendido foi 1812 vezes maior que a do Método Modificado.

O Método Spline Modificado foi testado em condições severas de convergência. A condição limite para o teste de convergência é aplicar desvios-padrão nulos para a variável dependente. Para a condição limite  $\sigma_y = 0$  e utilizando  $\sigma_x = 0.001$  o método convergiu. A Tabela 4.4 traz estes valores.

Apesar de a literatura ainda não ressaltar a grande superioridade do método implícito em relação ao explícito quanto a convergência na determinação de ajustes não lineares, esta superioridade existe e foi observada por Guirardelo em sua tese de Mestrado [6].

O Método Spline Estendido nesta formulação não traz como caso particular o Método Spline puro, visto serem utilizadas apenas  $K - 1$  restrições  $\phi_k$ , de forma que para  $N$  pontos, o número máximo de intervalos é  $N - 3$ , enquanto que o Método Spline puro utiliza  $N - 1$  intervalos.

A Tabela 4.5 traz o ajuste utilizando o maior número possível de intervalos (17 intervalos) para os dados de pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano. Os valores da pressão de vapor são idênticos aos obtidos pelo Método Spline puro (Tabela 4.6).

A Figura 4.1 mostra os dados de pressão de vapor versus composição da mistura etanol - n-heptano ajustados pelo Método Spline Modificado. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam respectivamente os desvios absolutos das variáveis dependente e independente, mostrando a boa qualidade do ajuste. Na Figura 4.4 é mostrado o comportamento da primeira derivada da função, mostrando a coerência dos resultados com o fenômeno

Tabela 4.4: Teste de convergência do Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fração molar metanol | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Pressão vapor mmHg | Desvio-padrão | Pressão ajustada mmHg | Desvio absoluto mmHg | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| 1                  | 0.0000               | 0.0010        | 0.0003                | -0.0003         | 58.7000            | 0.00000       | 58.7000               | 0.0000               | 4854.6            | -419579.9        |
| 2                  | 0.0156               | 0.0010        | 0.0136                | 0.0020          | 94.2000            | 0.00000       | 94.2000               | 0.0000               | 1070.2            | -147511.7        |
| 3                  | 0.0187               | 0.0010        | 0.0194                | -0.0007         | 98.6000            | 0.00000       | 98.6000               | 0.0000               | 556.9             | -28868.6         |
| 4                  | 0.0216               | 0.0010        | 0.0243                | -0.0027         | 101.0000           | 0.00000       | 101.0000              | 0.0000               | 432.1             | -22275.1         |
| 5                  | 0.0388               | 0.0010        | 0.0380                | 0.0008          | 105.4000           | 0.00000       | 105.4000              | 0.0000               | 253.8             | -3808.0          |
| 6                  | 0.0518               | 0.0010        | 0.0510                | 0.0008          | 108.4000           | 0.00000       | 108.4000              | 0.0000               | 206.9             | -3376.2          |
| 7                  | 0.0953               | 0.0010        | 0.0938                | 0.0015          | 114.6000           | 0.00000       | 114.6000              | 0.0000               | 92.7              | -1959.0          |
| 8                  | 0.1464               | 0.0010        | 0.1474                | -0.0010         | 117.6000           | 0.00000       | 117.6000              | 0.0000               | 35.2              | -188.4           |
| 9                  | 0.3095               | 0.0010        | 0.3093                | 0.0002          | 121.2000           | 0.00000       | 121.2000              | 0.0000               | 11.5              | -104.9           |
| 10                 | 0.5260               | 0.0010        | 0.5260                | 0.0000          | 122.1000           | 0.00000       | 122.1000              | 0.0000               | 0.9               | 6.8              |
| 11                 | 0.6542               | 0.0010        | 0.6539                | 0.0003          | 121.9000           | 0.00000       | 121.9000              | 0.0000               | -6.8              | -127.3           |
| 12                 | 0.7203               | 0.0010        | 0.7211                | -0.0008         | 121.1000           | 0.00000       | 121.1000              | 0.0000               | -17.8             | -197.7           |
| 13                 | 0.7662               | 0.0010        | 0.7663                | -0.0001         | 120.1000           | 0.00000       | 120.1000              | 0.0000               | -26.4             | -182.8           |
| 14                 | 0.8072               | 0.0010        | 0.8064                | 0.0008          | 118.9000           | 0.00000       | 118.9000              | 0.0000               | -33.4             | -169.6           |
| 15                 | 0.8710               | 0.0010        | 0.8714                | -0.0004         | 115.4000           | 0.00000       | 115.4000              | 0.0000               | -89.2             | -1546.2          |
| 16                 | 0.9265               | 0.0010        | 0.9272                | -0.0007         | 107.4000           | 0.00000       | 107.4000              | 0.0000               | -208.5            | -2728.4          |
| 17                 | 0.9303               | 0.0010        | 0.9300                | 0.0003          | 106.8000           | 0.00000       | 106.8000              | 0.0000               | -216.3            | -2814.3          |
| 18                 | 0.9630               | 0.0010        | 0.9623                | 0.0007          | 98.2000            | 0.00000       | 98.2000               | 0.0000               | -322.8            | -3794.2          |
| 19                 | 0.9860               | 0.0010        | 0.9865                | -0.0005         | 88.0000            | 0.00000       | 88.0000               | 0.0000               | -569.2            | -16512.4         |
| 20                 | 1.0000               | 0.0010        | 0.9998                | 0.0002          | 78.8000            | 0.00000       | 78.8000               | 0.0000               | -834.1            | -23459.0         |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.5: Teste para chegar ao Método Spline puro.

| Ponto experimental | Fração molar metanol | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Pressão vapor mmHg | Desvio-padrão | Pressão ajustada mmHg | Desvio absoluto mmHg | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| 1                  | 0.0000               | 1.0000        | 0.0000                | 0.0000          | 58.7000            | 1.00000       | 58.7000               | 0.0000               | 2046.5            | 130286.0         |
| 2                  | 0.0156               | 1.0000        | 0.0156                | 0.0000          | 94.2000            | 1.00000       | 94.2000               | 0.0000               | 1717.7            | -172436.9        |
| 3                  | 0.0187               | 1.0000        | 0.0187                | 0.0000          | 98.6000            | 1.00000       | 98.6000               | 0.0000               | 1089.9            | -232593.4        |
| 4                  | 0.0216               | 1.0000        | 0.0216                | 0.0000          | 101.0000           | 1.00000       | 101.0000              | 0.0000               | 640.2             | -77564.6         |
| 5                  | 0.0388               | 1.0000        | 0.0388                | 0.0000          | 105.4000           | 1.00000       | 105.4000              | 0.0000               | 154.1             | 21045.5          |
| 6                  | 0.0518               | 1.0000        | 0.0518                | 0.0000          | 108.4000           | 1.00000       | 108.4000              | 0.0000               | 247.3             | -6716.0          |
| 7                  | 0.0953               | 1.0000        | 0.0953                | 0.0000          | 114.6000           | 1.00000       | 114.6000              | 0.0000               | 79.1              | -1014.3          |
| 8                  | 0.1464               | 1.0000        | 0.1464                | 0.0000          | 117.6000           | 1.00000       | 117.6000              | 0.0000               | 43.8              | -369.1           |
| 9                  | 0.3095               | 1.0000        | 0.3095                | 0.0000          | 121.2000           | 1.00000       | 121.2000              | 0.0000               | 8.8               | -60.5            |
| 10                 | 0.5260               | 1.0000        | 0.5260                | 0.0000          | 122.1000           | 1.00000       | 122.1000              | 0.0000               | 1.5               | -6.4             |
| 11                 | 0.6542               | 1.0000        | 0.6542                | 0.0000          | 121.9000           | 1.00000       | 121.9000              | 0.0000               | -7.3              | -130.8           |
| 12                 | 0.7203               | 1.0000        | 0.7203                | 0.0000          | 121.1000           | 1.00000       | 121.1000              | 0.0000               | -17.4             | -175.3           |
| 13                 | 0.7662               | 1.0000        | 0.7662                | 0.0000          | 120.1000           | 1.00000       | 120.1000              | 0.0000               | -26.5             | -222.0           |
| 14                 | 0.8072               | 1.0000        | 0.8072                | 0.0000          | 118.9000           | 1.00000       | 118.9000              | 0.0000               | -30.2             | 42.4             |
| 15                 | 0.8710               | 1.0000        | 0.8710                | 0.0000          | 115.4000           | 1.00000       | 115.4000              | 0.0000               | -105.5            | -2403.3          |
| 16                 | 0.9265               | 1.0000        | 0.9265                | 0.0000          | 107.4000           | 1.00000       | 107.4000              | 0.0000               | -154.7            | 630.9            |
| 17                 | 0.9303               | 1.0000        | 0.9303                | 0.0000          | 106.8000           | 1.00000       | 106.8000              | 0.0000               | -165.5            | -6300.4          |
| 18                 | 0.9630               | 1.0000        | 0.9630                | 0.0000          | 98.2000            | 1.00000       | 98.2000               | 0.0000               | -355.0            | -5293.0          |
| 19                 | 0.9860               | 1.0000        | 0.9860                | 0.0000          | 88.0000            | 1.00000       | 88.0000               | 0.0000               | -559.5            | -12487.9         |
| 20                 | 1.0000               | 1.0000        | 1.0000                | 0.0000          | 78.8000            | 1.00000       | 78.8000               | 0.0000               | -765.0            | -16867.4         |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.6: Ajuste pelo Método Spline puro.

| Ponto experimental | Fração molar metanol | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Pressão vapor mmHg | Desvio-padrão | Pressão ajustada mmHg | Desvio absoluto mmHg | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------|--------------------|---------------|-----------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| - 1                | 0.0000               | 1.0000        | 0.0000                | 0.0000          | 58.7000            | 1.00000       | 58.7000               | 0.0000               | 2914.8            | -81938.3         |
| - 2                | 0.0156               | 1.0000        | 0.0156                | 0.0000          | 94.2000            | 1.00000       | 94.2000               | 0.0000               | 1636.5            | -81938.3         |
| - 3                | 0.0187               | 1.0000        | 0.0187                | 0.0000          | 98.6000            | 1.00000       | 98.6000               | 0.0000               | 1112.0            | -256447.6        |
| - 4                | 0.0216               | 1.0000        | 0.0216                | 0.0000          | 101.0000           | 1.00000       | 101.0000              | 0.0000               | 630.6             | -75597.3         |
| - 5                | 0.0388               | 1.0000        | 0.0388                | 0.0000          | 105.4000           | 1.00000       | 105.4000              | 0.0000               | 156.5             | 20469.6          |
| - 6                | 0.0518               | 1.0000        | 0.0518                | 0.0000          | 108.4000           | 1.00000       | 108.4000              | 0.0000               | 246.3             | -6643.1          |
| - 7                | 0.0953               | 1.0000        | 0.0953                | 0.0000          | 114.6000           | 1.00000       | 114.6000              | 0.0000               | 79.4              | -1031.7          |
| - 8                | 0.1464               | 1.0000        | 0.1464                | 0.0000          | 117.6000           | 1.00000       | 117.6000              | 0.0000               | 43.7              | -366.8           |
| - 9                | 0.3095               | 1.0000        | 0.3095                | 0.0000          | 121.2000           | 1.00000       | 121.2000              | 0.0000               | 8.8               | -61.0            |
| -10                | 0.5260               | 1.0000        | 0.5260                | 0.0000          | 122.1000           | 1.00000       | 122.1000              | 0.0000               | 1.5               | -6.3             |
| -11                | 0.6542               | 1.0000        | 0.6542                | 0.0000          | 121.9000           | 1.00000       | 121.9000              | 0.0000               | -7.3              | -130.9           |
| -12                | 0.7203               | 1.0000        | 0.7203                | 0.0000          | 121.1000           | 1.00000       | 121.1000              | 0.0000               | -17.4             | -175.2           |
| -13                | 0.7662               | 1.0000        | 0.7662                | 0.0000          | 120.1000           | 1.00000       | 120.1000              | 0.0000               | -26.5             | -222.1           |
| -14                | 0.8072               | 1.0000        | 0.8072                | 0.0000          | 118.9000           | 1.00000       | 118.9000              | 0.0000               | -30.2             | 42.6             |
| -15                | 0.8710               | 1.0000        | 0.8710                | 0.0000          | 115.4000           | 1.00000       | 115.4000              | 0.0000               | -105.5            | -2404.0          |
| -16                | 0.9265               | 1.0000        | 0.9265                | 0.0000          | 107.4000           | 1.00000       | 107.4000              | 0.0000               | -154.7            | 633.8            |
| -17                | 0.9303               | 1.0000        | 0.9303                | 0.0000          | 106.8000           | 1.00000       | 106.8000              | 0.0000               | -165.6            | -6379.7          |
| -18                | 0.9630               | 1.0000        | 0.9630                | 0.0000          | 98.2000            | 1.00000       | 98.2000               | 0.0000               | -353.5            | -5116.4          |
| -19                | 0.9860               | 1.0000        | 0.9860                | 0.0000          | 88.0000            | 1.00000       | 88.0000               | 0.0000               | -564.5            | -13230.8         |
| -20                | 1.0000               | 1.0000        | 1.0000                | 0.0000          | 78.8000            | 1.00000       | 78.8000               | 0.0000               | -749.8            | -13230.8         |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

físico estudado.

#### 4.5.2 Dados de equilíbrio líquido – vapor (Diagrama $x$ versus $y$ )

Para o estudo deste tipo de curva, foram analisados dois conjuntos de dados: equilíbrio líquido-vapor das misturas acetonitrila-água e 2-propanol-água. Ambas as curvas apresentam um ponto de azeotropia e representam um conjunto de curvas muito utilizado na termodinâmica.

A Tabela 4.7 apresenta o melhor ajuste pelo Método Spline Modificado para a composição da fase gasosa em função da composição da fase líquida da mistura acetonitrila-água. Os dados foram extraídos da referência [5].

Os dados foram muito bem ajustados pelo Método Spline Modificado com sete valores fugindo da faixa de desvio-padrão das medidas experimentais.

Comparando estes valores com os obtidos pelo Método Spline Estendido (Tabela 4.8), nota-se novamente a superioridade do Método Spline Modificado que apresenta desvios absolutos bem menores que o Método Spline Estendido.

A Tabela 4.9 compara os valores obtidos para as funções de minimização de ambos os métodos, fazendo-se as mesmas considerações como na Tabela 4.3. A função

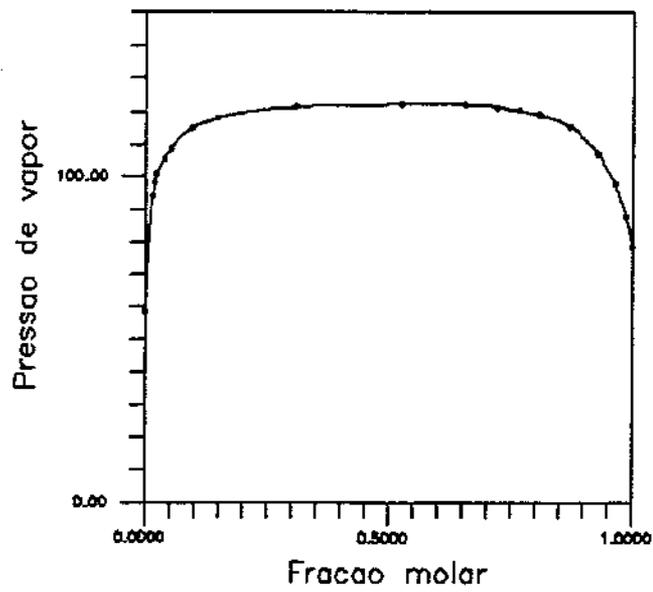


Figura 4.1: Pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano.

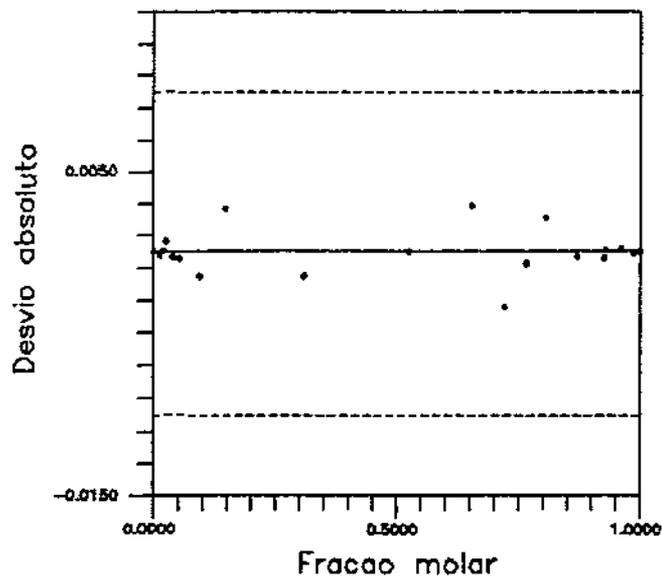


Figura 4.2: Desvio absoluto da pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano.

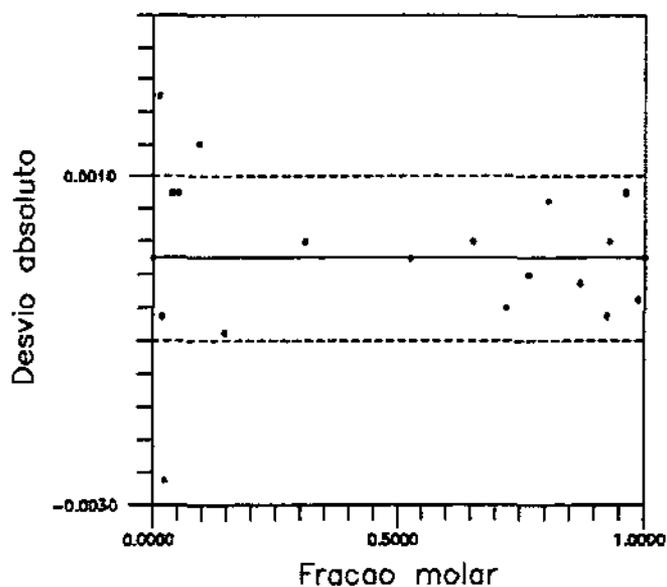


Figura 4.3: Desvio absoluto da fração molar da mistura etanol - n-heptano.

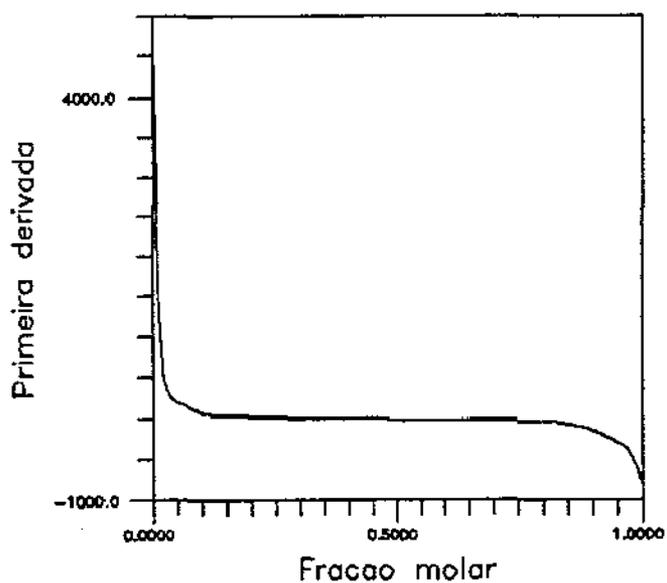


Figura 4.4: Primeira derivada para a curva de pressão de vapor da mistura etanol - n-heptano.

Tabela 4.7: Diagrama  $x$ - $y$  da mistura acetona- água. Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fr. molar líquida acetona | Desvio-padrão | Fração ajustada | Desvio absoluto | Fr. molar gasosa acetona | Desvio-padrão | Fração ajustada | Desvio absoluto | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|---------------------------|---------------|-----------------|-----------------|--------------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0000                    | 0.0000        | 0.0000          | 0.0000          | 0.0000                   | 0.00000       | 0.0000          | 0.0000          | 16.6              | -377.6           |
| 2                  | 0.0270                    | 0.0010        | 0.0254          | 0.0016          | 0.3130                   | 0.00100       | 0.3132          | -0.0002         | 8.5               | -259.4           |
| * 3                | 0.0780                    | 0.0010        | 0.0783          | -0.0003         | 0.5160                   | 0.00100       | 0.5158          | 0.0002          | 1.3               | -13.6            |
| 4                  | 0.1380                    | 0.0010        | 0.1381          | -0.0001         | 0.5730                   | 0.00100       | 0.5728          | 0.0002          | 0.6               | -8.7             |
| * 5                | 0.2320                    | 0.0010        | 0.2318          | 0.0002          | 0.6050                   | 0.00100       | 0.6059          | -0.0009         | 0.2               | -1.1             |
| 6                  | 0.3620                    | 0.0010        | 0.3621          | -0.0001         | 0.6250                   | 0.00100       | 0.6237          | 0.0013          | 0.1               | 0.0              |
| 7                  | 0.4540                    | 0.0010        | 0.4539          | 0.0001          | 0.6340                   | 0.00100       | 0.6350          | -0.0010         | 0.1               | 0.7              |
| * 8                | 0.4790                    | 0.0010        | 0.4790          | 0.0000          | 0.6390                   | 0.00100       | 0.6388          | 0.0002          | 0.2               | 0.9              |
| 9                  | 0.6090                    | 0.0010        | 0.6090          | 0.0000          | 0.6670                   | 0.00100       | 0.6669          | 0.0001          | 0.3               | 0.7              |
| *10                | 0.6900                    | 0.0010        | 0.6899          | 0.0001          | 0.6900                   | 0.00100       | 0.6903          | -0.0003         | 0.3               | 0.5              |
| 11                 | 0.8230                    | 0.0010        | 0.8240          | -0.0010         | 0.7530                   | 0.00100       | 0.7516          | 0.0014          | 0.7               | 5.4              |
| *12                | 0.8900                    | 0.0010        | 0.8876          | 0.0024          | 0.8070                   | 0.00100       | 0.8091          | -0.0021         | 1.1               | 7.7              |
| 13                 | 0.9260                    | 0.0010        | 0.9276          | -0.0016         | 0.8620                   | 0.00100       | 0.8609          | 0.0011          | 1.5               | 10.4             |
| *14                | 1.0000                    | 0.0000        | 1.0000          | 0.0000          | 1.0000                   | 0.00000       | 1.0000          | 0.0000          | 2.4               | 15.4             |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.8: Diagrama  $x$ - $y$  da mistura acetona - água. Método Spline Estendido.

| Ponto experimental | Fração molar líquida acetona | Fração molar gasosa acetona | fração molar ajustada | Desvio absoluto | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0000                       | 0.0000                      | 0.0000                | 0.0000          | 15.9              | -350.7           |
| 2                  | 0.0270                       | 0.3130                      | 0.3157                | -0.0027         | 8.0               | -235.5           |
| * 3                | 0.0780                       | 0.5160                      | 0.5116                | 0.0044          | 1.5               | -17.8            |
| 4                  | 0.1380                       | 0.5730                      | 0.5757                | -0.0027         | 0.7               | -11.0            |
| * 5                | 0.2320                       | 0.6050                      | 0.6059                | -0.0009         | 0.1               | -0.4             |
| 6                  | 0.3620                       | 0.6250                      | 0.6223                | 0.0027          | 0.1               | 0.2              |
| 7                  | 0.4540                       | 0.6340                      | 0.6352                | -0.0012         | 0.2               | 0.6              |
| * 8                | 0.4790                       | 0.6390                      | 0.6393                | -0.0003         | 0.2               | 0.7              |
| 9                  | 0.6090                       | 0.6670                      | 0.6674                | -0.0004         | 0.3               | 0.6              |
| *10                | 0.6900                       | 0.6900                      | 0.6901                | -0.0001         | 0.3               | 0.6              |
| 11                 | 0.8230                       | 0.7530                      | 0.7502                | 0.0028          | 0.7               | 5.5              |
| *12                | 0.8900                       | 0.8070                      | 0.8119                | -0.0049         | 1.2               | 8.0              |
| 13                 | 0.9260                       | 0.8620                      | 0.8593                | 0.0027          | 1.5               | 9.9              |
| *14                | 1.0000                       | 1.0000                      | 1.0000                | 0.0000          | 2.4               | 13.9             |

O asterisco(\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.9: Comparação entre as funções de minimização para o diagrama  $x$  versus  $y$  da mistura acetonitrila-água.

| Método                                   | Função objetiva de minimização para o diagrama $x$ versus $y$ da mistura acetonitrila-água. |
|--|---|
| Método Spline Modificado<br>(Tabela 4.7) | $S = 11.5479$   |
| Método Spline Estendido<br>(Tabela 4.8)  | $E = 41.7508$   |

de minimização do Método Spline Estendido foi 3,6 vezes maior do que a do Método Modificado.

Foi feita uma subrotina para a determinação do ponto de azeotropia. A concentração do ponto de azeotropia obtida foi  $x_{aze} = y_{aze} = 0.6905$ , praticamente igual ao ponto experimental por arredondamento.

A Figura 4.5 mostra o diagrama  $x$  versus  $y$  da mistura acetonitrila água ajustado pelo Método Spline Modificado.

A Tabela 4.10 traz o melhor ajuste pelo Método Spline Modificado para a composição da fase gasosa em função da fase líquida da mistura 2-propanol - água. Os dados foram extraídos da referência [5].

Os dados foram muito bem ajustados pelo Método Spline Modificado, com sete valores fugindo da faixa de desvio-padrão das medidas experimentais. Comparando estes valores com os obtidos pelo Método Spline Estendido, apresentados na Tabela 4.11, nota-se que, apesar de haver apenas cinco valores que fogem da faixa de desvio-padrão das medidas experimentais pelo Método Spline Estendido, estes valores apresentam desvios absolutos bem maiores que os apresentados pelo Método Spline Modificado.

A Tabela 4.12 compara os valores obtidos para as funções de minimização dos ajustes de ambos os métodos fazendo-se as mesmas considerações das Tabelas 4.3 e 4.9. A função objetiva de minimização do Método Spline Estendido foi 3,3 vezes maior que a do Método Modificado.

A concentração do ponto de azeotropia foi  $x_{aze} = y_{aze} = 0.6913$ .

A Figura 4.6 mostra o diagrama  $x$  versus  $y$  da mistura 2-propanol - água .

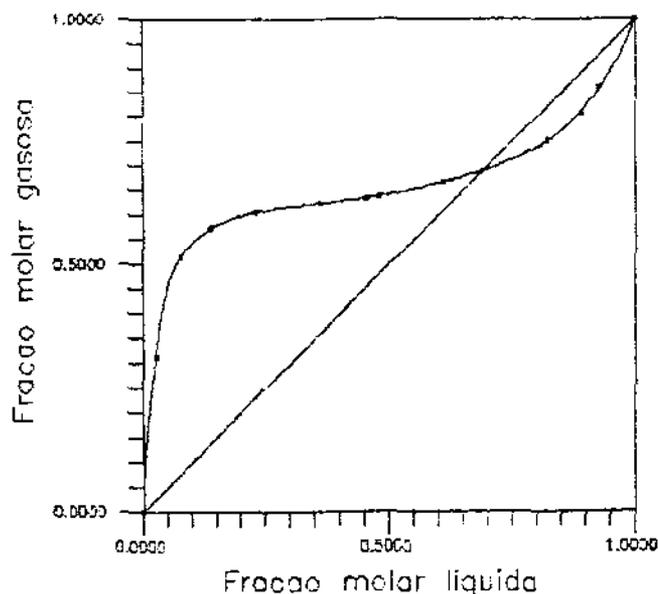


Figura 4.5: Diagrama  $x$  versus  $y$  da mistura acetonitrila-água.

Tabela 4.10: Diagrama  $x$ - $y$  da mistura 2-propanol - água. Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fr. molar líquida 2-prop. | Desvio-padrão | Fr. molar ajustada | Desvio absoluto | Fração gasosa 2-prop. | Desvio-padrão | Fração ajustada | Desvio absoluto | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|---------------------------|---------------|--------------------|-----------------|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|
| 1                  | 0.0000                    | 0.0000        | 0.0000             | 0.0000          | 0.0000                | 0.00000       | 0.0000          | 0.0000          | 14.7              | -300.9           |
| 2                  | 0.0460                    | 0.0010        | 0.0491             | -0.0031         | 0.4210                | 0.00100       | 0.4202          | 0.0008          | 3.7               | -145.5           |
| 3                  | 0.0950                    | 0.0010        | 0.0945             | 0.0005          | 0.4870                | 0.00100       | 0.4884          | -0.0014         | 0.4               | -1.8             |
| 4                  | 0.1750                    | 0.0010        | 0.1751             | -0.0001         | 0.5140                | 0.00100       | 0.5136          | 0.0004          | 0.3               | -0.9             |
| 5                  | 0.2810                    | 0.0010        | 0.2812             | -0.0002         | 0.5400                | 0.00100       | 0.5392          | 0.0008          | 0.2               | 0.4              |
| 6                  | 0.4770                    | 0.0010        | 0.4764             | 0.0006          | 0.5940                | 0.00100       | 0.5957          | -0.0017         | 0.3               | 0.7              |
| 7                  | 0.6040                    | 0.0010        | 0.6047             | -0.0007         | 0.6480                | 0.00100       | 0.6465          | 0.0015          | 0.4               | 0.9              |
| 8                  | 0.7700                    | 0.0010        | 0.7696             | 0.0004          | 0.7400                | 0.00100       | 0.7405          | -0.0005         | 0.7               | 2.6              |
| 9                  | 0.8600                    | 0.0010        | 0.8601             | -0.0001         | 0.8190                | 0.00100       | 0.8189          | 0.0001          | 1.0               | 3.5              |
| 10                 | 1.0000                    | 0.0000        | 1.0000             | 0.0000          | 1.0000                | 0.00000       | 1.0000          | 0.0000          | 1.6               | 5.0              |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.11: Diagrama  $x$ - $y$  da mistura 2-propanol- água. Método Spline Estendido.

| Ponto experi-<br>mental | Fração molar<br>líquida<br>2-propanol | Fração molar<br>gasosa<br>2-propanol | Fração<br>molar<br>ajustada | Desvio<br>absoluto | Primeira<br>derivada | Segunda<br>derivada |
|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|
| * 1                     | 0.0000                                | 0.0000                               | 0.0000                      | 0.0000             | 15.2                 | -316.1              |
| 2                       | 0.0460                                | 0.4210                               | 0.4179                      | 0.0031             | 4.2                  | -162.6              |
| * 3                     | 0.0950                                | 0.4870                               | 0.4923                      | -0.0053            | 0.2                  | 0.8                 |
| 4                       | 0.1750                                | 0.5140                               | 0.5108                      | 0.0032             | 0.3                  | 0.5                 |
| * 5                     | 0.2810                                | 0.5400                               | 0.5395                      | 0.0005             | 0.3                  | 0.0                 |
| 6                       | 0.4770                                | 0.5940                               | 0.5970                      | -0.0030            | 0.3                  | 0.6                 |
| * 7                     | 0.6040                                | 0.6480                               | 0.6455                      | 0.0025             | 0.4                  | 1.1                 |
| 8                       | 0.7700                                | 0.7400                               | 0.7404                      | -0.0004            | 0.7                  | 2.6                 |
| 9                       | 0.8600                                | 0.8190                               | 0.8193                      | -0.0003            | 1.0                  | 3.5                 |
| *10                     | 1.0000                                | 1.0000                               | 1.0000                      | 0.0000             | 1.6                  | 4.8                 |

O asterisco(\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.12: Comparação entre as funções de minimização para o diagrama  $x$  versus  $y$  da mistura 2-propanol - água.

| Método                                    | Função objetiva de minimização para<br>o diagrama $x$ versus $y$ da mistura 2-propanol - água. |
|---|--|
| Método Spline Modificado<br>(Tabela 4.10) | $S = 9.6855$   |
| Método Spline Estendido<br>(Tabela 4.11)  | $E = 31.6567$  |

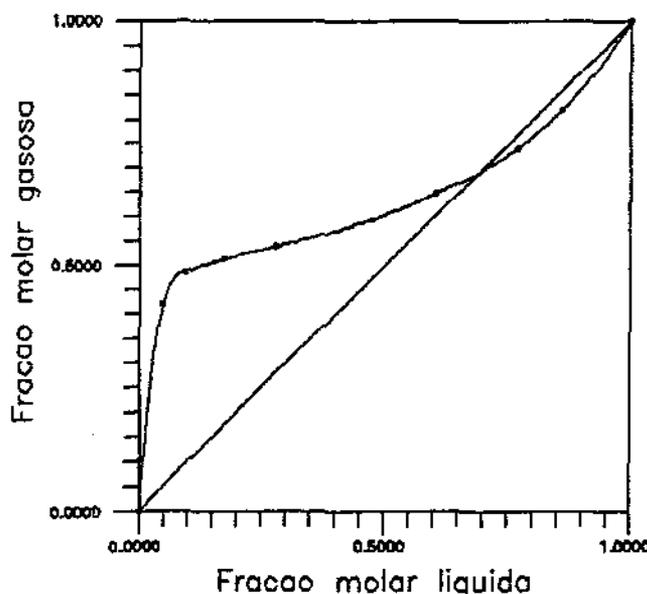


Figura 4.6: Diagrama  $x$  versus  $y$  da mistura 2-propanol - água.

### 4.5.3 Diagrama de temperatura de ebulição em função da concentração de uma mistura binária

Para o estudo deste tipo de curvas foram analisados os mesmos dados que os da secção 4.5.2, as misturas acetonitrila - água e 2-propanol - água [5]. Estas curvas são muito utilizadas para cálculos de equilíbrio em projetos e processos químicos.

A Tabela 4.13 apresenta os valores obtidos pelo Método Spline Modificado para a mistura acetonitrila-água. Os dados foram extraídos da referência [5]. Os valores dos extremos (componentes puros) foram obtidos pela correlação de Antoine [5].

Os dados foram razoavelmente ajustados pelo Método Modificado, com sete valores fugindo da faixa de desvio-padrão das medidas experimentais. Comparando-os com os obtidos pelo Método Estendido (Tabela 4.14), nota-se que o Método Modificado foi levemente superior, pois forneceu desvios absolutos, em média, menores.

A Tabela 4.15 traz os valores das funções de minimização referente aos ajustes das Tabelas 4.13 e 4.14, confirmando que o Método Modificado foi levemente superior.

A Figura 4.7 mostra o diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura acetonitrila - água.

Os valores ajustados para a mistura 2-propanol - água são mostrados na tabela 4.16, referência [5].

Os dados foram bem ajustados pelo Método Modificado com apenas seis valores fugindo da faixa de desvio-padrão das medidas experimentais. Comparando-se estes

Tabela 4.13: Diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura acetonitrila - água. Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fração molar | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Temperatura °C | Desvio-padrão | Temperatura ajustada °C | Desvio absoluto °C | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|--------------|---------------|-----------------------|-----------------|----------------|---------------|-------------------------|--------------------|-------------------|------------------|
| 1                  | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000                | 0.0000          | 100.0000       | 0.10000       | 100.0007                | -0.0007            | -396.1            | 6928.3           |
| 2                  | 0.0270       | 0.0010        | 0.0269                | 0.0001          | 91.6000        | 0.10000       | 91.5976                 | 0.0024             | -236.8            | 4893.1           |
| 3                  | 0.0780       | 0.0010        | 0.0780                | 0.0000          | 84.2000        | 0.10000       | 84.2041                 | -0.0041            | -85.4             | 1033.5           |
| 4                  | 0.1380       | 0.0010        | 0.1380                | 0.0000          | 80.7000        | 0.10000       | 80.6971                 | 0.0029             | -35.6             | 629.6            |
| 5                  | 0.2320       | 0.0010        | 0.2320                | 0.0000          | 79.2000        | 0.10000       | 79.2011                 | -0.0011            | -6.2              | -3.7             |
| 6                  | 0.3620       | 0.0010        | 0.3620                | 0.0000          | 78.4000        | 0.10000       | 78.3919                 | 0.0081             | -6.1              | 4.6              |
| 7                  | 0.4540       | 0.0010        | 0.4539                | 0.0001          | 78.0000        | 0.10000       | 77.8579                 | 0.1421             | -5.4              | 10.4             |
| 8                  | 0.4790       | 0.0010        | 0.4791                | -0.0001         | 77.5000        | 0.10000       | 77.7248                 | -0.2248            | -5.1              | 12.0             |
| 9                  | 0.6090       | 0.0010        | 0.6090                | 0.0000          | 77.4000        | 0.10000       | 77.2324                 | 0.1676             | -1.9              | 38.2             |
| 10                 | 0.6900       | 0.0010        | 0.6900                | 0.0000          | 77.1000        | 0.10000       | 77.2232                 | -0.1232            | 1.9               | 54.5             |
| 11                 | 0.8230       | 0.0010        | 0.8232                | -0.0002         | 78.2000        | 0.10000       | 78.0364                 | 0.1636             | 10.9              | 81.4             |
| 12                 | 0.8900       | 0.0010        | 0.8893                | 0.0007          | 78.6000        | 0.10000       | 78.9886                 | -0.3886            | 18.7              | 153.0            |
| 13                 | 0.9260       | 0.0010        | 0.9267                | -0.0007         | 80.1000        | 0.10000       | 79.8052                 | 0.2948             | 25.2              | 193.5            |
| 14                 | 1.0000       | 0.0000        | 1.0000                | 0.0000          | 82.2000        | 0.10000       | 82.2389                 | -0.0389            | 42.2              | 272.8            |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.14: Diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura acetonitrila - água. Método Spline Estendido.

| Ponto experimental | Fração molar acetonitrila | Temperatura °C | Temperatura ajustada °C | Desvio absoluto | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|---------------------------|----------------|-------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0000                    | 100.0000       | 100.0017                | -0.0017         | -395.5            | 6904.6           |
| 2                  | 0.0270                    | 91.6000        | 91.5939                 | 0.0061          | -236.5            | 4873.9           |
| * 3                | 0.0780                    | 84.2000        | 84.2101                 | -0.0101         | -85.7             | 1038.2           |
| 4                  | 0.1380                    | 80.7000        | 80.6929                 | 0.0071          | -35.6             | 631.9            |
| * 5                | 0.2320                    | 79.2000        | 79.2011                 | -0.0011         | -6.1              | -4.5             |
| 6                  | 0.3620                    | 78.4000        | 78.3936                 | 0.0064          | -6.1              | 4.3              |
| 7                  | 0.4540                    | 78.0000        | 77.8574                 | 0.1426          | -5.4              | 10.5             |
| * 8                | 0.4790                    | 77.5000        | 77.7249                 | -0.2249         | -5.2              | 12.2             |
| 9                  | 0.6090                    | 77.4000        | 77.2316                 | 0.1684          | -1.9              | 38.3             |
| 10                 | 0.6900                    | 77.1000        | 77.2236                 | -0.1236         | 1.9               | 54.6             |
| * 11               | 0.8230                    | 78.2000        | 78.0364                 | 0.1636          | 10.9              | 81.2             |
| 12                 | 0.8900                    | 78.6000        | 79.0046                 | -0.4046         | 18.8              | 153.5            |
| 13                 | 0.9260                    | 80.1000        | 79.7888                 | 0.3112          | 25.0              | 192.4            |
| * 14               | 1.0000                    | 82.2000        | 82.2394                 | -0.0394         | 42.2              | 272.2            |

O asterisco(\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.15: Comparação entre as funções de minimização para o diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura acetonitrila - água.

| Método                                 | Função objetiva de minimização para o diagrama $T$ versus $x$ da mistura acetonitrila - água. |
|--|---|
| Método Spline Modificado (Tabela 4.13) | $S = 19.5868$   |
| Método Spline Estendido (Tabela 4.14)  | $E = 20.1822$   |

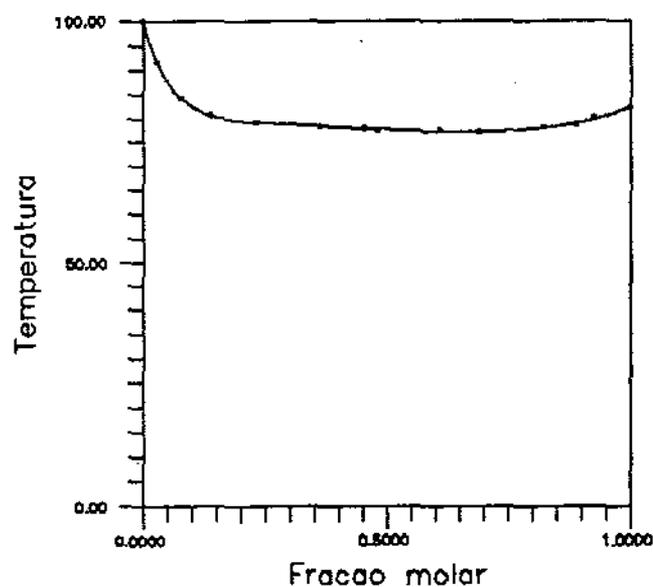
Figura 4.7: Diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura acetonitrila - água.

Tabela 4.16: Diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura 2-propanol – água. Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fração molar | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Temperatura "C" | Desvio-padrão | Temperatura ajustada "C" | Desvio absoluto "C" | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|--------------|---------------|-----------------------|-----------------|-----------------|---------------|--------------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0000       | 0.0000        | 0.0000                | 0.0000          | 100.0000        | 0.01000       | 99.9996                  | 0.0004              | -487.6            | 9990.9           |
| 2                  | 0.0460       | 0.0010        | 0.0504                | -0.0044         | 85.8600         | 0.01000       | 85.8637                  | -0.0037             | -118.0            | 4676.5           |
| * 3                | 0.0950       | 0.0010        | 0.0942                | 0.0008          | 83.7100         | 0.01000       | 83.7047                  | 0.0053              | -14.3             | 53.2             |
| 4                  | 0.1750       | 0.0010        | 0.1751                | -0.0001         | 82.7100         | 0.01000       | 82.7108                  | -0.0008             | -10.5             | 41.3             |
| 5                  | 0.2810       | 0.0010        | 0.2812                | -0.0002         | 81.8000         | 0.01000       | 81.8033                  | -0.0033             | -6.9              | 25.7             |
| * 6                | 0.4770       | 0.0010        | 0.4770                | 0.0000          | 80.7600         | 0.01000       | 80.7592                  | 0.0008              | -4.7              | -3.1             |
| 7                  | 0.6040       | 0.0010        | 0.6035                | 0.0005          | 80.2200         | 0.01000       | 80.2058                  | 0.0142              | -3.5              | 21.8             |
| 8                  | 0.7700       | 0.0010        | 0.7689                | 0.0011          | 80.0300         | 0.01000       | 80.0712                  | -0.0412             | 2.8               | 54.5             |
| 9                  | 0.8600       | 0.0010        | 0.8632                | -0.0032         | 80.6400         | 0.01000       | 80.6041                  | 0.0359              | 8.8               | 73.1             |
| * 10               | 1.0000       | 0.0000        | 1.0000                | 0.0000          | 82.5700         | 0.01000       | 82.5775                  | -0.0075             | 20.7              | 100.1            |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

valores com os ajustados pelo Método Estendido (Tabela 4.17). nota-se novamente a superioridade do Método Modificado. O Método Estendido apresentou nove valores fugindo da faixa de desvio-padrão das medidas experimentais além dos desvios absolutos serem, em média, maiores.

A Tabela 4.18 compara os valores obtidos para as funções de minimização de ambos os métodos. A função objetiva de minimização do Método Estendido foi 21,3 vezes maior que a do Método Modificado.

A figura 4.8 mostra o diagrama  $T$  versus  $x$  para a mistura 2-propanol – água.

#### 4.5.4 Calor de mistura de uma solução binária

A Tabela 4.19 traz o melhor ajuste pelo Método Spline Modificado para os dados de calor de mistura da solução metanol – água. Os dados foram extraídos da referência [9].

Foi feita uma extrapolação para se obter o calor de mistura dos componentes puros. Os valores obtidos foram água = 1681,1 cal/gmol e Metanol = 674,9 cal/gmol. Para casos como este, onde não existem os valores extremos e o intervalo para a extrapolação é pequeno, a mesma pode ser empregada, mostrando outra vantagem do método.

O ajuste foi comparado com o melhor ajuste obtido pelo Método Spline Estendido (Tabela 4.20). Ambos os métodos ajustaram bem os valores, mas o Método Modificado foi levemente superior.

A Tabela 4.21 compara os valores obtidos para as funções de minimização de

Tabela 4.17: Diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura 2-propanol- água. Método Spline Estendido.

| Ponto experimental | Fração molar 2-propanol - água | Temperatura °C | Temperatura ajustada °C | Desvio absoluto | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|--------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0000                         | 100.0000       | 99.9715                 | 0.0285          | -501.9            | 10345.8          |
| 2                  | 0.0460                         | 85.8600        | 86.0677                 | -0.2077         | -141.0            | 5344.6           |
| * 3                | 0.0950                         | 83.7100        | 83.4436                 | 0.2664          | -9.6              | 17.2             |
| 4                  | 0.1750                         | 82.7100        | 82.7258                 | -0.0158         | -8.4              | 14.7             |
| 5                  | 0.2810                         | 81.8000        | 81.9171                 | -0.1171         | -7.0              | 11.5             |
| * 6                | 0.4770                         | 80.7600        | 80.7341                 | 0.0259          | -5.3              | 5.5              |
| 7                  | 0.6040                         | 80.2200        | 80.1598                 | 0.0602          | -3.3              | 26.0             |
| 8                  | 0.7700                         | 80.0300        | 80.0932                 | -0.0632         | 3.2               | 52.9             |
| 9                  | 0.8600                         | 80.6400        | 80.6194                 | 0.0206          | 8.7               | 67.5             |
| *10                | 1.0000                         | 82.5700        | 82.5678                 | 0.0022          | 19.7              | 90.2             |

O asterisco(\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.18: Comparação entre as funções de minimização para o diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura 2-propanol - água.

| Método                                 | Função objetiva de minimização para o diagrama $T$ versus $x$ da mistura 2-propanol - água. |
|--|---|
| Método Spline Modificado (Tabela 4.16) | $S = 32.3225$   |
| Método Spline Estendido (Tabela 4.17)  | $E = 688.192$   |

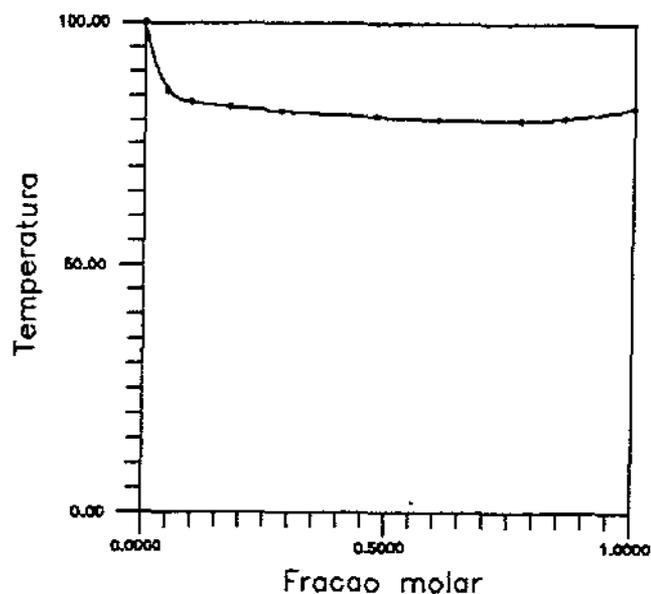


Figura 4.8: Diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura 2-propanol - água.

ambos os métodos. A função objetiva de minimização do Método Modificado foi levemente inferior a do Método Estendido.

A figura 4.9 mostra os dados de calor de mistura do sistema metanol - água.

A tabela 4.22 apresenta o melhor ajuste pelo Método Modificado para os dados de calor de mistura do sistema etanol - água. Os dados foram extraídos da referência [9].

Foi feita uma extrapolação para se obter o calor de mistura dos componentes puros. Os valores obtidos foram água =  $2270.9 \text{ cal/gmol}$  e etanol =  $379.7 \text{ cal/gmol}$

Os resultados do ajuste foram comparados o melhor ajuste obtido pelo Método Estendido ( Tabela 4.23). Ambos os métodos ajustaram bem os valores, mas o Método Modificado foi levemente superior.

Tabela 4.19: Calor de mistura do sistema metanol-água. Método Spline Modificado.

| Ponto experimental | Fração molar metanol | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Calor de mistura cal / g mol | Desvio-padrão | Calor de mistura ajustado | Desvio absoluto cal / g mol | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|----------------------|---------------|-----------------------|-----------------|------------------------------|---------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0287               | 0.0001        | 0.0287                | 0.0000          | 1650.2000                    | 12.21148      | 1661.9208                 | -11.7208                    | -1373.8           | -43765.9         |
| 2                  | 0.0492               | 0.0001        | 0.0492                | 0.0000          | 1641.8000                    | 12.14932      | 1625.3838                 | 16.4162                     | -2151.8           | -32148.7         |
| 3                  | 0.0495               | 0.0001        | 0.0495                | 0.0000          | 1642.9000                    | 12.15746      | 1624.7374                 | 18.1626                     | -2161.4           | -31978.8         |
| 4                  | 0.0674               | 0.0001        | 0.0674                | 0.0000          | 1560.7000                    | 11.54918      | 1581.4497                 | -20.7497                    | -2643.1           | -21829.4         |
| 5                  | 0.0973               | 0.0001        | 0.0973                | 0.0000          | 1486.9000                    | 11.00306      | 1495.1936                 | -8.2936                     | -3042.5           | -4883.5          |
| * 6                | 0.1253               | 0.0001        | 0.1253                | 0.0000          | 1417.0000                    | 10.48580      | 1410.1757                 | 6.8243                      | -2957.1           | 10984.4          |
| 7                  | 0.1468               | 0.0001        | 0.1468                | 0.0000          | 1352.5000                    | 10.00850      | 1348.8185                 | 3.6815                      | -2765.1           | 6871.8           |
| * 8                | 0.1903               | 0.0001        | 0.1903                | 0.0000          | 1230.5000                    | 9.10570       | 1232.4099                 | -1.9099                     | -2647.1           | -1448.9          |
| 9                  | 0.2041               | 0.0001        | 0.2041                | 0.0000          | 1192.4000                    | 8.82376       | 1195.6456                 | -3.4456                     | -2644.2           | 1881.4           |
| * 10               | 0.2463               | 0.0001        | 0.2463                | 0.0000          | 1093.0000                    | 8.08820       | 1088.9658                 | 4.0342                      | -2349.9           | 12064.1          |
| 11                 | 0.3562               | 0.0001        | 0.3562                | 0.0000          | 888.3000                     | 6.57342       | 891.5980                  | -3.2980                     | -1350.6           | 6121.6           |
| * 12               | 0.3955               | 0.0001        | 0.3955                | 0.0000          | 844.5000                     | 6.24930       | 842.7013                  | 1.7987                      | -1151.8           | 3996.7           |
| 13                 | 0.4689               | 0.0001        | 0.4689                | 0.0000          | 769.0000                     | 5.69060       | 768.9902                  | 0.0098                      | -855.8            | 4068.7           |
| * 14               | 0.5568               | 0.0001        | 0.5568                | 0.0000          | 710.8000                     | 5.25992       | 709.5960                  | 1.2040                      | -494.4            | 4155.1           |
| 15                 | 0.6598               | 0.0001        | 0.6598                | 0.0000          | 675.4000                     | 4.99796       | 677.3927                  | -1.9927                     | -163.2            | 2274.3           |
| * 16               | 0.7823               | 0.0001        | 0.7823                | 0.0000          | 673.5000                     | 4.98390       | 668.8664                  | 4.6336                      | -21.6             | 37.6             |
| 17                 | 0.7990               | 0.0001        | 0.7990                | 0.0000          | 665.0000                     | 4.92100       | 668.5148                  | -3.5148                     | -20.2             | 133.4            |
| * 18               | 0.9348               | 0.0001        | 0.9348                | 0.0000          | 669.4000                     | 4.95356       | 669.3953                  | 0.0047                      | 50.8              | 912.5            |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

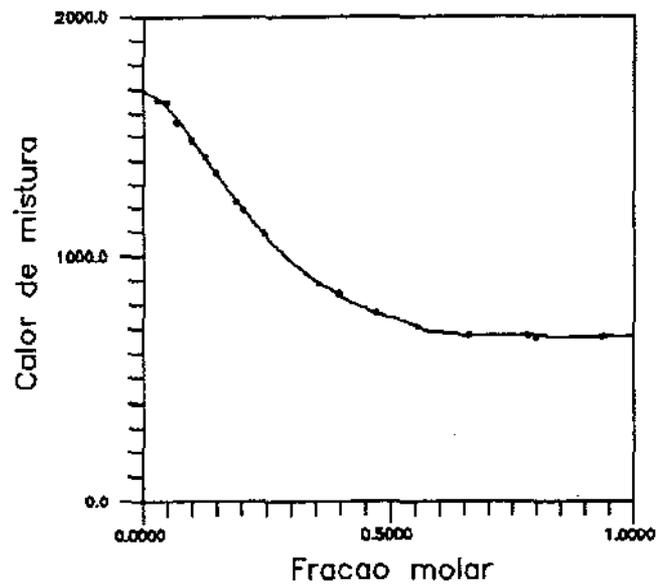


Figura 4.9: Calor de mistura do sistema metanol - água.

Tabela 4.20: Calor de mistura do sistema metanol – água. Método Spline Estendido.

| Ponto experi-<br>mental | Fração molar<br>metanol | Calor de<br>mistura<br>cal / <i>gmol</i> | Calor de<br>mistura<br>ajustado | Desvio<br>absoluto<br>cal / <i>gmol</i> | Primeira<br>derivada | Segunda<br>derivada |
|-------------------------|-------------------------|--|---------------------------------|---|----------------------|---------------------|
| * 1                     | 0.0287                  | 1650.2000                                | 1660.9887                       | -10.7887                                | -1219.6              | -49842.4            |
| 2                       | 0.0492                  | 1641.8000                                | 1626.4558                       | 15.3442                                 | -2103.6              | -36404.8            |
| 3                       | 0.0495                  | 1642.9000                                | 1625.8231                       | 17.0769                                 | -2114.5              | -36208.2            |
| 4                       | 0.0674                  | 1560.7000                                | 1582.7996                       | -22.0996                                | -2657.6              | -24474.9            |
| 5                       | 0.0973                  | 1486.9000                                | 1495.3174                       | -8.4174                                 | -3096.4              | -4875.7             |
| * 6                     | 0.1253                  | 1417.0000                                | 1409.1054                       | 7.8946                                  | -2976.0              | 13478.1             |
| 7                       | 0.1468                  | 1352.5000                                | 1347.8262                       | 4.6738                                  | -2743.6              | 8140.4              |
| * 8                     | 0.1903                  | 1230.5000                                | 1232.7775                       | -2.2775                                 | -2624.3              | -2658.9             |
| 9                       | 0.2041                  | 1192.4000                                | 1196.4242                       | -4.0242                                 | -2635.9              | 984.9               |
| *10                     | 0.2463                  | 1093.0000                                | 1089.3740                       | 3.6260                                  | -2359.2              | 12127.6             |
| 11                      | 0.3562                  | 888.3000                                 | 891.3919                        | -3.0919                                 | -1352.4              | 6194.4              |
| *12                     | 0.3955                  | 844.5000                                 | 842.4793                        | 2.0207                                  | -1150.7              | 4072.6              |
| 13                      | 0.4689                  | 769.0000                                 | 768.9884                        | 0.0116                                  | -851.8               | 4069.8              |
| *14                     | 0.5568                  | 710.8000                                 | 709.8292                        | 0.9708                                  | -494.3               | 4066.3              |
| 15                      | 0.6598                  | 675.4000                                 | 677.3535                        | -1.9535                                 | -166.8               | 2292.6              |
| *16                     | 0.7823                  | 673.5000                                 | 668.8485                        | 4.6515                                  | -15.1                | 183.1               |
| 17                      | 0.7990                  | 665.0000                                 | 668.6220                        | -3.6220                                 | -11.9                | 203.6               |
| *18                     | 0.9348                  | 669.4000                                 | 669.3952                        | 0.0048                                  | 27.1                 | 370.9               |

O asterisco(\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.21: Comparação entre as funções de minimização para o calor de mistura do sistema metanol – água.

| Método                                    | Função objetiva de minimização para<br>o calor de mistura para o sistema metanol – água. |
|---|--|
| Método Spline Modificado<br>(Tabela 4.19) | $S = 5.852$  |
| Método Spline Estendido<br>(Tabela 4.20)  | $E = 5.888$  |

Tabela 4.22: Calor de mistura do sistema etanol – água. Método Spline Modificado.

| Ponto experi-<br>mental | Fração molar etanol | Desvio-padrão | Fração molar ajustada | Desvio absoluto | Calor de mistura cal /gmol | Desvio-padrão | Calor de mistura ajustado | Desvio absoluto cal /gmol | Primeira derivada | Segunda derivada |
|-------------------------|---------------------|---------------|-----------------------|-----------------|----------------------------|---------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|------------------|
| 1                       | 0.0132              | 0.0010        | 0.0132                | 0.0000          | 2264.7000                  | 36.23520      | 2273.2927                 | -8.5927                   | -1239.9           | -127594.3        |
| 2                       | 0.0172              | 0.0010        | 0.0172                | 0.0000          | 2271.6000                  | 36.34560      | 2267.3493                 | 4.2507                    | -1738.8           | -122671.0        |
| 3                       | 0.0367              | 0.0010        | 0.0367                | 0.0000          | 2220.5000                  | 35.52800      | 2211.7304                 | 8.7696                    | -3893.9           | -98617.0         |
| 4                       | 0.0772              | 0.0010        | 0.0772                | 0.0000          | 1984.8000                  | 31.75680      | 1986.5520                 | -1.7520                   | -6877.0           | -48554.4         |
| 5                       | 0.1442              | 0.0010        | 0.1443                | -0.0001         | 1474.0000                  | 23.58400      | 1478.3760                 | -4.3760                   | -7356.8           | 34242.4          |
| 6                       | 0.2288              | 0.0010        | 0.2288                | 0.0000          | 974.8000                   | 15.59680      | 973.6619                  | 1.1381                    | -4648.0           | 29856.3          |
| 7                       | 0.2861              | 0.0010        | 0.2859                | 0.0002          | 763.3000                   | 12.21280      | 755.1526                  | 8.1474                    | -3026.3           | 26890.2          |
| 8                       | 0.3366              | 0.0010        | 0.3368                | -0.0002         | 619.3000                   | 9.90880       | 629.1775                  | -9.8775                   | -2060.3           | 11086.2          |
| 9                       | 0.3468              | 0.0010        | 0.3468                | 0.0000          | 610.1000                   | 9.76160       | 609.1306                  | 0.9694                    | -1965.2           | 7988.1           |
| 10                      | 0.4018              | 0.0010        | 0.4018                | 0.0000          | 514.2000                   | 8.22720       | 512.6820                  | 1.5180                    | -1551.5           | 7059.2           |
| 11                      | 0.6008              | 0.0010        | 0.6007                | 0.0001          | 324.4000                   | 5.19040       | 321.5289                  | 2.8711                    | -481.3            | 3697.6           |
| 12                      | 0.7180              | 0.0010        | 0.7180                | 0.0000          | 294.4000                   | 4.71040       | 291.9585                  | 2.4415                    | -10.8             | 4327.8           |
| 13                      | 0.7314              | 0.0010        | 0.7314                | 0.0000          | 283.0000                   | 4.52800       | 292.2036                  | -9.2036                   | 47.6              | 4399.7           |
| 14                      | 0.8070              | 0.0010        | 0.8071                | -0.0001         | 318.5000                   | 5.09600       | 308.8284                  | 9.6716                    | 396.4             | 4807.0           |
| 15                      | 0.8684              | 0.0010        | 0.8683                | 0.0001          | 336.0000                   | 5.37600       | 339.0549                  | -3.0549                   | 542.0             | -49.1            |
| 16                      | 0.8774              | 0.0010        | 0.8776                | -0.0002         | 353.3000                   | 5.65280       | 344.0358                  | 9.2642                    | 538.1             | -780.3           |
| 17                      | 0.8807              | 0.0010        | 0.8805                | 0.0002          | 336.9000                   | 5.39040       | 345.6372                  | -8.7372                   | 535.5             | -1017.0          |
| 18                      | 0.9487              | 0.0010        | 0.9487                | 0.0000          | 371.9000                   | 5.95040       | 375.5758                  | -3.6758                   | 282.0             | -6423.6          |
| 19                      | 0.9596              | 0.0010        | 0.9596                | 0.0000          | 381.8000                   | 6.10880       | 378.2609                  | 3.5391                    | 206.9             | -7292.4          |

O asterisco (\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

Tabela 4.23: Calor de mistura do sistema etanol - água. Método Spline Estendido.

| Ponto experimental | Fração molar etanol | Calor de mistura | Calor de mistura ajustado | Desvio absoluto | Primeira derivada | Segunda derivada |
|--------------------|---------------------|------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| * 1                | 0.0132              | 2264.7000        | 2271.5026                 | -6.8026         | -905.5            | -138229.6        |
| 2                  | 0.0172              | 2271.6000        | 2266.7892                 | 4.8108          | -1447.6           | -132822.1        |
| 3                  | 0.0367              | 2220.5000        | 2214.9791                 | 5.5209          | -3780.6           | -106460.8        |
| 4                  | 0.0772              | 1984.8000        | 1989.5212                 | -4.7212         | -6983.6           | -51710.3         |
| * 5                | 0.1442              | 1474.0000        | 1473.3240                 | 0.6760          | -7413.9           | 38864.7          |
| 6                  | 0.2288              | 974.8000         | 973.8267                  | 0.9733          | -4528.9           | 29339.1          |
| * 7                | 0.2861              | 763.3000         | 758.9563                  | 4.3437          | -3032.6           | 22887.4          |
| 8                  | 0.3366              | 619.3000         | 630.2061                  | -10.9061        | -2161.3           | 11619.8          |
| * 9                | 0.3468              | 610.1000         | 608.7261                  | 1.3739          | -2054.4           | 9343.9           |
| 10                 | 0.4018              | 514.2000         | 509.1998                  | 5.0002          | -1576.9           | 8016.6           |
| *11                | 0.6008              | 324.4000         | 322.4246                  | 1.9754          | -459.5            | 3214.3           |
| 12                 | 0.7180              | 294.4000         | 293.0073                  | 1.3927          | -22.4             | 4243.9           |
| 13                 | 0.7314              | 283.0000         | 293.0914                  | -10.0914        | 35.2              | 4361.6           |
| *14                | 0.8070              | 318.5000         | 308.8521                  | 9.6479          | 390.1             | 5025.8           |
| 15                 | 0.8684              | 336.0000         | 339.1185                  | -3.1185         | 544.4             | -0.4             |
| 16                 | 0.8774              | 353.3000         | 344.0078                  | 9.2922          | 541.0             | -737.2           |
| 17                 | 0.8807              | 336.9000         | 345.7887                  | -8.8887         | 538.2             | -1007.3          |
| 18                 | 0.9487              | 371.9000         | 375.7651                  | -3.8651         | 280.4             | -6573.8          |
| *19                | 0.9596              | 381.8000         | 378.4133                  | 3.3867          | 203.9             | -7466.0          |

O asterisco(\*) indica que o ponto é extremo de intervalo.

A Tabela 4.24 compara os valores obtidos para as funções de minimização de ambos os métodos. Como já comentado, o Método Modificado foi apenas levemente superior.

A Figura 4.10 mostra os dados do calor de mistura do sistema etanol - água.

Tabela 4.24: Comparação entre as funções de minimização do calor de mistura do sistema etanol - água.

| Método                                 | Função objetiva de minimização para do calor de mistura do sistema etanol - água. |
|--|---|
| Método Spline Modificado (Tabela 4.22) | $S = 8.23699$   |
| Método Spline Estendido (Tabela 4.23)  | $E = 8.55$  |

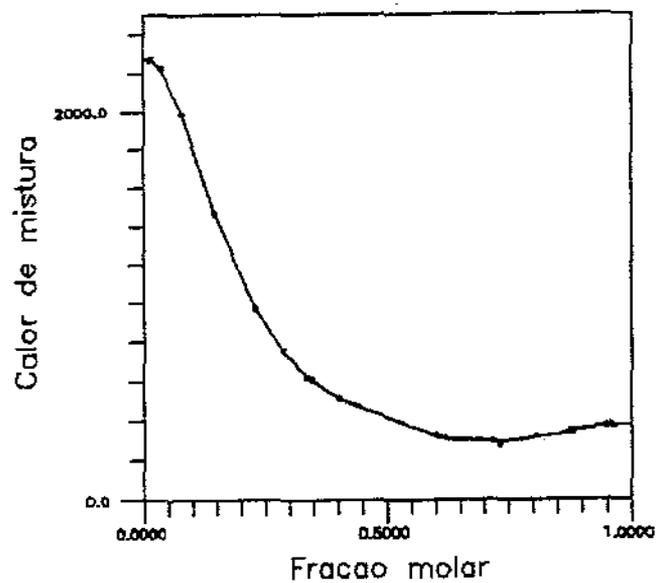


Figura 4.10: Calor de mistura do sistema etanol - água.

## 4.6 Conclusão

O Método Spline Modificado mostrou ser um excelente método de ajuste de curvas quando aplicado aos dados termodinâmicos estudados neste trabalho. Ele mostrou-se adequado em todos os casos.

Como esperado pela teoria, o Método Modificado foi superior ao Método Estendido em todas as situações, sendo que para diversos conjuntos de dados a sua superioridade foi marcante, apresentando resultados condizentes com os de equações que representam fielmente o fenômeno estudado, e não com um método de interpolação, como é o Método Spline.

Notou-se que para três conjuntos de dados: o diagrama  $T$  versus  $x$  da mistura acetonitrila - água e o calor de mistura dos sistemas etanol - água e metanol - água o desempenho do Método Modificado foi apenas levemente superior.

Foi possível, a partir destes estudos, criar algumas regras práticas que facilitam bastante o estudo de cada caso. Os passos a serem tomados devem ser os seguintes:

- Plotar inicialmente os pontos utilizando o Método Spline puro e observar onde ocorrem os eventuais pontos de inflexões e localizar os pontos experimentais próximos.
- Estudar arranjos utilizando o menor número possível de pontos por intervalo (três pontos, no máximo, quatro).
- Caso persistam pontos de inflexão, deve-se analisar no gráfico do Método Spline puro quais pontos que causam singularidade como, por exemplo, pontos experimentais próximos e pontos que fogem da tendência da curva formada pelos pontos experimentais. Normalmente, colocando-se estes pontos experimentais como pontos internos do intervalo, as inflexões desaparecem.
- Escolher dentre os arranjos que ajustam coerentemente o fenômeno estudado qual representa o melhor ajuste estatístico (menor valor de  $S$  da equação (3.1)).

# Capítulo 5

## Conclusão

O Método Spline Modificado mostrou-se adequado quando aplicado ao ajuste de dados termodinâmicos, proporcionando ótimos ajustes em todos os casos estudados.

Como esperado, o desempenho do Método Modificado foi superior ao Método Spline Estendido. Devido ao Método Modificado levar em consideração os erros experimentais das variáveis envolvidas, o estudo do problema fica muito mais próximo da realidade. Em três casos os dois métodos forneceram resultados próximos sob o ponto de vista estatístico, mas sempre com um melhor desempenho do Método Spline Modificado.

Com este novo tratamento, o ajuste pelo Método Spline a dados termodinâmicos representou muito mais do que um simples método de interpolação, pois mostrou resultados condizentes com os de equações que representam fielmente o fenômeno estudado. Os conjuntos de dados escolhidos são difíceis de serem ajustados, mostrando o grande potencial de aplicação do Método Modificado.

Os autores esperam que o método seja aplicado a diversos tipos de curvas de duas variáveis, pois eles têm a expectativa de que o desempenho do método seja adequado a um grande número de fenômenos físicos que envolvem duas variáveis. Com o Método Modificado é possível, além de realizar interpolações, calcular valores da primeira e segunda derivada da função em qualquer ponto do conjunto de dados.

A escolha dos intervalos, que é arbitrária, segue algumas regras práticas como mostrado na seção 4.6, facilitando assim o trabalho inicial de utilização do método.

Como o desempenho do Método Modificado é diretamente ligado a acuracidade da determinação dos pontos experimentais, ressenete-se em alguns casos de algum critério estatístico eficiente que descarte com segurança pontos mal obtidos experimentalmente. Isto seria aplicado não somente ao Método Modificado, mas a todos os métodos de

ajuste de curvas.

Uma sugestão que teria grande utilidade para o meio científico seria uma extensão deste trabalho para o ajuste de curvas envolvendo uma variável independente e duas variáveis dependentes. Neste caso acrescentar-se-ia mais um conjunto de restrições de alisamento e outro de restrições de convergência para a nova variável dependente, o que aumentaria a dimensão da matriz de resolução do sistema não linear do Método Spline Modificado para  $5N + 6K + 1$ .

# Apêndice 1

Neste apêndice é apresentado o programa em BASIC - PLUS - II feito para o computador Mainframe Vax.

```
5 MARGIN 132
10 REM - Programa de ajuste de curvas pelo metodo Spline -
15 OPTION TYPE=REAL,SIZE=REAL DOUBLE
16 DECLARE STRING INICIO,ES1,ES2,ES3,CURVA,ABSC,ORDE,ES4,ES5,ES6,ES7,ES8
20 REM - MAXPLIN1
21 REM - ENTRADA DE DADOS -
22 PRINT "Este programa pode ajustar dados experimentais por 3 metodos:"
23 PRINT\PRINT\PRINT "Metodo spline;"
24 PRINT "Metodo spline acoplado ao metodo dos minimos quadrados;"
25 PRINT "Metodo spline acoplado ao metodo da maxima verossimilhanca."\PRINT\PRINT\PRINT
26 INPUT "Voce deseja ajustar seus dados por algum(s) dos metodos acima?";inicio$
40 INPUT "Qual o numero de pontos a serem ajustados";N
50 INPUT "Qual o numero de pontos extremos de intervalos";LL
51 INPUT "Qual e a curva que esta sendo ajustada?";curva$
52 INPUT "O que temos na abscissa?";absc$
53 INPUT "O que temos na ordenada?";orde$
60 Z=3*(LL+N)-2\Z1=Z+1
70 DIM X(N),Y(N),L(N),P(LL),F(Z),ALF(N),DPX(N),DPY(N),DX(N),FEE$(N),DPXX(N),CSP(N),CMQ(LL),CMV(L
90 DIM A(Z,Z1),P1(N),C1(N),A1(N),PDF(N),SDF(N),DY(N),X1(N),Y1(N),LAMB(N),DPYY(N),ASP(N),AMQ(LL),
100 REM - Entrada dos pontos a serem ajustados
110 REM
120 FOR I=1 TO N
130 INPUT X(I),Y(I)
140 X1(I)=X(I)\Y1(I)=Y(I)
150 NEXT I
160 REM - Entrada dos extremos de intervalos -
170 FOR I=1 TO LL
```

```
180 INPUT P(I)
190 NEXT I
200 REM
210 INPUT "Voce deseja ajustar seus pontos pelo metodo spline (sim ou nao )?";ES1$
250 INPUT "Voce deseja ajustar seus pontos pelo metodo spline acoplado ao metodo
dos minimos quadrados ( sim ou nao )?";ES2$
260 INPUT "Voce deseja ajustar seus pontos pelo metodo spline acoplado ao metodo
da maxima verossimilhanca? (sim ou nao)"; ES3$
261 REM
262 PRINT "Os dados da curva ";curva$\PRINT "serao ajustados pelos seguintes metodos:"\print\pri
263 LLL=LL-1\IF ES1$="SIM" THEN PRINT "Metodo spline."
264 IF ES2$="SIM" THEN PRINT "Metodo spline acoplado ao metodo dos minimos quadrados."
265 IF ES3$="SIM" THEN PRINT "Metodo spline acoplado ao metodo da maxima verossimilhanca."\PRINT
266 PRINT\PRINT\PRINT\PRINT "Numero de pontos experimentais=";N;\PRINT\PRINT
267 IF ES1$="SIM" THEN NS=N-1
      PRINT "Numero de intervalos para o metodo spline=";NS
      PRINT\PRINT
      END IF
268 IF ES2$="SIM" OR ES3$="SIM" THEN PRINT "Numero de intervalos para o metodo spline
acoplado ao metodo ";
269 IF ES2$="SIM" THEN PRINT "dos minimos quadrados";\IF ES3$="SIM" THEN PRINT "
ou ao ";
270 IF ES3$="SIM" THEN PRINT "metodo da maxima verossimilhanca";
271 PRINT " =";LLL\PRINT
272 PRINT "Na abscissa (x) temos a variavel ";absc$\PRINT
273 PRINT "Na ordenada (y) temos a variavel ";orde$\PRINT\PRINT\PRINT\PRINT
274 PRINT "Na tabela de respostas X(I) e Y(I) representam os pontos experimentais."
275 PRINT "XC(I) e YC(I) representam os pontos calculados."
276 PRINT "DX e DY sao os desvios absolutos das variaveis x e y entre o valor cal-
culado e o experimental."
277 PRINT "PDF(I) e SDF(I) sao respectivamente a primeira e a segunda derivada da
funcao no ponto."
278 PRINT "S2 e a funcao de verossimilhanca, Sx2 e Sy2 sao as contribuicoes das va-
riaveis x e y"
279 PRINT "Rg e o coeficiente de correlacao global da curva. Rx e Ry sao os coe-
ficientes de correlacao das variaveis x e y"\PRINT
280 IF ES1$="SIM" THEN GOSUB 1500
      GOSUB 10000
      END IF
```

```
282 FOR I=1 TO N
285 CSP(I)=F(I)\ASP(I)=Y(I)
287 NEXT I
290 GOSUB 9000
296 REM - Entrada dos valores de desvio padrao de Y
297 FOR I=1 TO N
298 INPUT DPY(I)
299 DPY(I)=DPY(I)*DPY(I)
300 NEXT I
310 IF ES2$="NAD" GOTO 510
330 N1=3*LL+2*N-2
345 GOSUB 2000
360 GOSUB 10000
370 FOR I=1 TO LL-2
380 LAMB(I+1)=F(2*LL+N+I)
390 NEXT I
450 FOR I=1 TO LL
460 A1(I)=F(I)\C1(I)=F(LL+I)\AMQ(I)=A1(I)\CMQ(I)=C1(I)
470 NEXT I
472 FOR I=1 TO N
475 ALF(I)=F(2*LL+I)
476 Y1(I)=F(3*LL+N+I-2)
478 NEXT I
479 GOSUB 6000
480 GOSUB 7000
490 GOSUB 9000
500 REM
510 IF ES3$="NAO" GOTO 689
520 IF ES2$="SIM" GOTO 555
525 GOSUB 1000
530 N1=LL
540 GOSUB 10000
542 FOR I=1 TO LL
544 C1(I)=F(I)\A1(I)=Y1(P(I))
548 NEXT I
550 GOSUB 9000
553 REM - Entrada dos valores de desvio padrao de X
555 FOR I=1 TO N
565 INPUT DPX(I)
```

```
566 DPX(I)=DPX(I)*DPX(I)
567 NEXT I
570 FOR I=1 TO N
571 ALF(I)=O\LAMB(I)=1
572 NEXT I
573 N1=3*(LL+N)-2
575 GOSUB 2000
580 GOSUB 3000
600 GOSUB 10000
610 GOSUB 4000
630 ITER=ITER+1
640 IF ITER>20 THEN PRINT "O PROGRAMA NAO CONVERGIU EM 20 ITERACOES"
        GOSUB 6000
        GOSUB 7000
        GOTO 11000
    END IF
650 IF CONVER=0 THEN GOSUB 6000
        GOSUB 7000
        FOR I=1 TO LL
        CMV(I)=C1(I)\AMV(I)=A1(I)
        NEXT I
        PRINT\PRINT\PRINT "O programa convergiu em";iter;"iteracoes"
        PRINT\PRINT\PRINT
    END IF
660 IF CONVER=1 THEN GOSUB 9000
        GOTO 575
    END IF
661 INPUT "A funcao que voce esta calculando e um diagrama Y x X de uma mistura aze-
otropica (sim ou nao)";ES4$
662 IF ES4$="SIM" THEN GOSUB 5000
        PRINT "O ponto de azeotropia ocorre quando x= ";XA\PRINT\PRINT
    end if
665 PRINT "Voce deseja interpolar algum valor para a variavel x ou y por algum dos
metodos calculados (sim ou nao)";
666 INPUT ES5$
667 IF ES5$="NAO" GOTO 689
668 IF ES5$="SIM" THEN PRINT "Qual e o metodo que voce deseja utilizar para interpolar:"
        PRINT "spline puro=sp"
        PRINT "spline com minimos quadrados=sm"
```

```

        PRINT "spline com maxima verossimilhanca=sv"
        INPUT ES6$

    END IF
670 PRINT "Se voce deseja algum valor para x digite x. Para y digite y";\INPUT ES7$
673 IF ES7$="X" THEN INPUT "Qual e o valor de x";VARX
        GOSUB 8000
        PRINT "para x= ";VARX;\PRINT "    f(x)= ";SOLY
        PRINT
        PRINT

    END IF
674 IF ES7$="Y" THEN INPUT "Qual e o valor de Y";VARY
        GOSUB 8000
        PRINT "para y= ";VARY;\PRINT "    x= ";XA
        PRINT
        PRINT

    END IF
675 INPUT "Voce deseja interpolar mais algum valor (sim ou nao)";ES8$
676 IF ES8$="SIM" GOTO 668
689 IF ES2$="SIM" GOTO 11000
690 PRINT "Os pontos nao foram ajustados. Execute o programa novamente e siga cor-
retamente as instrucoes."\GOTO 11000
1000 REM - subroutine para a estimativa de C(I) pelo metodo spline
1010 REM - estimativa de C
1020 FOR I=2 TO LL
1030 L(I)=X(P(I))-X(P(I-1))
1040 NEXT I
1080 U=LL+1
1090 FOR I=2 TO LL-1
1100 A(I,I-1)=L(I)/6
1110 A(I,I)=(L(I)+L(I+1))/3
1120 A(I,I+1)=L(I+1)/6
1130 A(I,U)=(Y(P(I+1))-Y(P(I)))/L(I+1)-(Y(P(I))-Y(P(I-1)))/L(I)
1140 NEXT I
1150 A(1,1)=1\A(1,2)=-1\A(I+1,I)=1\A(I+1,I+1)=-1
1160 RETURN
1500 REM - Subroutine para ajuste pelo metodo spline
1510 FOR I=2 TO N
1520 L(I)=X(I)-X(I-1)
1530 NEXT I

```

```

1540 N1=N\U=N+1
1550 FOR I=2 TO N-1
1560 A(I,I-1)=L(I)/6
1570 A(I,I)=(L(I)+L(I+1))/3
1580 A(I,I+1)=L(I+1)/6
1590 A(I,U)=(Y(I+1)-Y(I))/L(I+1)-(Y(I)-Y(I-1))/L(I)
1600 NEXT I
1610 A(1,1)=1\A(1,2)=-1\A(N,N-1)=1\A(N,N)=-1
1620 RETURN
2000 REM Subroutine para o calculo dos parametros ajustando-se com minimos quadrados
2001 VARIMP=1
2002 REM - Calculo dos intervalos
2004 FOR I=2 TO LL
2006 L(I)=X1(P(I))-X1(P(I-1))
2008 NEXT I
2010 REM Matriz Fa e Fat
2020 FOR I=1 TO LL-1
2030 FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
2040 V=2*LL+K
2050 A(I,V)=(X1(K)-X1(P(I)))/L(I+1)-1
2062 A(V,I+1)=-X1(K)-X1(P(I))/L(I+1)
2070 A(V,I)=A(I,V)\A(I+1,V)=A(V,I+1)
2075 NEXT K
2080 NEXT I
2085 A(2*LL+N,LL)=-1\A(LL,2*LL+N)=-1
2090 REM Matriz Fc e Fct
2100 FOR I=1 TO LL-1
2110 FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
2120 V=2*LL+K\W=LL+I
2130 A(W,V)=(X1(K)-X1(P(I)))*3/(6*L(I+1))-(X1(K)-X1(P(I)))*2/2+L(I+1)*(X1(K)-X1(P(I)))/3
2152 A(V,W+1)=-X1(K)-X1(P(I))*3/(6*L(I+1))+L(I+1)*(X1(K)-X1(P(I)))/6
2160 A(V,W)=A(W,V)\A(W+1,V)=A(V,W+1)
2170 NEXT K
2180 NEXT I
2220 REM - Matriz das restricoes devido a continuidade
2230 REM - Derivadas em relacao a A
2240 FOR I=2 TO LL-1
2250 V=2*LL+N+I-1
2270 A(V,I-1)=-1/L(I)\A(I-1,V)=A(V,I-1)

```

```

2280 A(V,I)=1/L(I)+1/L(I+1)\A(I,V)=A(V,I)
2290 A(V,I+1)=-1/L(I+1)\A(I+1,V)=A(V,I+1)
2300 NEXT I
2400 REM - Derivadas em relacao a C
2410 FOR I=2 TO LL-1
2420 V=2*LL+N+I-1\W=LL+I
2440 A(V,W-1)=L(I)/6\A(W-1,V)=A(V,W-1)
2450 A(V,W)=(L(I)+L(I+1))/3\A(W,V)=A(V,W)
2460 A(V,W+1)=L(I+1)/6\A(W+1,V)=A(V,W+1)
2470 NEXT I
2500 REM - Montagem da matrizes identidade, DPY e vetor forca
2510 FOR I=1 TO N
2520 W=3*LL+N+I-2\U=2*LL+I
2530 A(W,W)=1\A(U,W)=1
2540 A(W,U)=1\IF DPY(I)=0 THEN A(W,U)=0
2545 A(W,N1+1)=Y(I)
2550 NEXT I
2700 RETURN
3000 REM - Subroutine que contem os parametros da maxima verossimilhanca
3001 VARIMP=2
3002 FOR I=1 TO N1
3005 A(I,N1+1)=0
3007 NEXT I
3010 REM - Montagem da matriz @Fax*alfa
3020 FOR I=1 TO LL-1
3030 FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
3040 V=3*LL+2*N+K-2
3050 A(I,V)=1/L(I+1)*ALF(K)\A(V,I)=A(I,V)*DPX(K)
3060 A(I+1,V)=-1/L(I+1)*ALF(K)\A(V,I+1)=A(I+1,V)*DPX(K)
3070 NEXT K
3080 NEXT I
3083 A(I,V+1)=1/L(LL)*ALF(N)\A(V+1,I)=A(I,V+1)*DPX(N)
3087 A(I+1,V+1)=-1/L(LL)*ALF(N)\A(V+1,I+1)=A(I+1,V+1)*DPX(N)
3090 REM - Montagem da matriz @Fcx*alfa
3100 FOR I=1 TO LL-1
3110 FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
3120 V=3*LL+2*N+K-2\W=LL+I
3130 A(W,V)=(1/2*(X1(K)-X1(P(I))))**2/L(I+1)-(X1(K)-X1(P(I)))+L(I+1)/3)*ALF(K)
3140 A(V,W)=A(W,V)*DPX(K)

```

```

3150 A(W+1,V)=(-1/2*(X1(K)-X1(P(I)))*2/L(I+1)+L(I+1)/6)*ALF(K)
3160 A(V,W+1)=A(W+1,V)*DPX(K)
3170 NEXT K
3180 NEXT I
3183 A(W,V+1)=-L(LL)*ALF(N)/6\A(V+1,W)=A(W,V+1)*DPX(N)
3187 A(W+1,V+1)=-L(LL)*ALF(N)/3\A(V+1,W+1)=A(W+1,V+1)*DPX(N)
3190 REM - Montagem das matrizes somatorias xFx e Fx
3200 FOR I=1 TO LL-1
3210 FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
3220 W=2*LL+K\U=3*LL+2*N+K-2
3230 A(W,U)=- (C1(I+1)-C1(I))*(X1(K)-X1(P(I)))*2/(2*L(I+1))-C1(I)*(X1(K)-X1(P(I)))-
(A1(I+1)-A1(I))/L(I+1)+(C1(I+1)+2*C1(I))*L(I+1)/6
3240 A(U,W)=A(W,U)*DPX(K)
3250 NEXT K
3260 NEXT I
3264 A(W+1,U+1)=-L(LL)*(C1(I)/6+C1(I+1)/3)-(A1(I+1)-A1(I))/L(LL)
3267 A(U+1,W+1)=A(W+1,U+1)*DPX(N)
3270 REM - Montagem da matriz derivada da somatoria xFx*alfa
3280 FOR I=1 TO LL-1
3290 FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
3300 V=3*LL+2*N+K-2
3310 A(V,V)=1+DPX(K)*ALF(K)*(-(C1(I+1)-C1(I))*(X1(K)-X1(P(I)))/L(I+1)-C1(I))
3320 NEXT K
3340 NEXT I
3345 A(V+1,V+1)=1-ALF(N)*DPX(N)*C1(I+1)
3346 FOR I=1 TO N
3347 W=3*LL+N+I-2\U=2*LL+I
3348 A(W,U)=DPY(I)
3349 NEXT I
3350 REM - Vetor forca
3360 FOR I=1 TO LL
3370 FOR J=1 TO N
3380 V=2*LL+J\W=LL+I
3390 A(I,N1+1)=A(I,N1+1)+A(I,V)*ALF(J)
3400 A(W,N1+1)=A(W,N1+1)+A(W,V)*ALF(J)
3410 NEXT J
3420 FOR J=1 TO LL-2
3430 V=2*LL+N+J\W=LL+I
3440 A(I,N1+1)=A(I,N1+1)+A(I,V)*LAMB(J+1)

```

```
3450 A(W,N1+1)=A(W,N1+1)+A(W,V)*LAMB(J+1)
3460 NEXT J
3470 NEXT I
3480 REM
3490 FOR I=1 TO N
3500 FOR J=1 TO LL
3510 V=2*LL+I\W=LL+J
3520 A(V,N1+1)=A(V,N1+1)+A(V,J)*A1(J)+A(V,W)*C1(J)
3530 NEXT J
3540 A(V,N1+1)=A(V,N1+1)+Y1(I)
3550 NEXT I
3560 REM
3570 FOR I=1 TO LL-2
3580 FOR J=1 TO LL
3590 V=2*LL+N+I\W=LL+J
3600 A(V,N1+1)=A(V,N1+1)+A(V,J)*A1(J)+A(V,W)*C1(J)
3610 NEXT J
3620 NEXT I
3630 REM
3640 FOR I=1 TO LL-1
3645 FOR K=P(I) TO P(I+1)
3650 V=3*LL+N+K-2\W=V+N
3660 A(W,N1+1)=A(W,2*LL+K)*ALF(K)+X1(K)-X(K)
3670 A(V,N1+1)=Y1(K)-Y(K)+ALF(K)*DPY(K)
3675 NEXT K
3680 NEXT I
3685 FOR I=1 TO N1
3690 A(I,N1+1)=-A(I,N1+1)
3695 NEXT I
3700 RETURN
4000 REM - Subroutine para a convergencia do metodo maxpline
4010 ET=10**^-3\CONVER=0
4050 FOR I=1 TO LL
4055 IF A1(I)=0 THEN CONVER=1 UNLESS ABS(F(I))<ET*ET
      ELSE CONVER=1 UNLESS ABS(F(I))<ET*ABS(A1(I))
      END IF
4060 A1(I)=F(I)+A1(I)\IF ABS(A1(I))<10**^-8 THEN A1(I)=0
4065 IF C1(I)=0 THEN CONVER=1 UNLESS ABS(F(LL+I))<ET*ET
      ELSE CONVER=1 UNLESS ABS(F(LL+I))<ET*ABS(C1(I))
```

```

      END IF
4070 C1(I)=F(LL+I)+C1(I)\IF ABS(C1(I))<10**-8 THEN C1(I)=0
4080 NEXT I
4100 FOR I=1 TO LL-2
4110 V=2*LL+N+I
4115 IF LAMB(I+1)=0 THEN CONVER=1 UNLESS ABS(F(V))<ET*ET
      ELSE CONVER=1 UNLESS ABS(F(V))<ET*ABS(LAMB(I+1))
      END IF
4120 LAMB(I+1)=F(V)+LAMB(I+1)\IF ABS(LAMB(I+1))<10**-8 THEN LAMB(I+1)=0
4130 NEXT I
4140 FOR I=1 TO N
4150 V=2*LL+I\W=3*LL+N+I-2\U=W+N
4155 IF ALF(I)=0 THEN CONVER=1 UNLESS ABS(F(V))<ET*ET
      ELSE CONVER=1 UNLESS ABS(F(V))<ET*ABS(ALF(I))
      END IF
4160 ALF(I)=F(V)+ALF(I)\IF ABS(ALF(I))<10**-8 THEN ALF(I)=0
4165 IF Y1(I)=0 THEN CONVER=1 UNLESS ABS(F(W))<ET*ET
      ELSE CONVER=1 UNLESS ABS(F(W))<ET*ABS(Y1(I))
      END IF
4170 Y1(I)=F(W)+Y1(I)\IF ABS(Y1(I))<10**-8 THEN Y1(I)=0
4175 IF X1(I)=0 THEN CONVER=1 UNLESS ABS(F(U))<ET*ET
      ELSE CONVER=1 UNLESS ABS(F(U))<ET*ABS(X1(I))
      END IF
4180 X1(I)=F(U)+X1(I)\IF ABS(X1(I))<10**-8 THEN X1(I)=0
4185 XMV(I)=X1(I)
4190 NEXT I
4200 RETURN
5000 REM Subroutine para determinar o ponto de azeotropia
5010 XA=.7\K=1
5020 FOR I=2 TO LL-1
5030 IF X(P(I))<XA THEN K=I
5040 NEXT I
5050 FA=XA+(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P(K)))**3/(6*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P(K)))**2/2+((A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)*(XA-X1(P(K)))-A1(K)
5060 FAD=1+(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P(K)))**2/(2*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P(K)))+((A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)
5070 XN=XA
5080 XA=XA-FA/FAD
5090 IF ABS((XN-XA)/XA)>10E-6 GOTO 5020

```

```

5100 RETURN
6000 REM - Subroutine para o calculo das funcoes estatisticas
6010 XM=0\YM=0\RXM=0\RYM=0\RT=0\SX=0\SY=0\RXD=0\RYD=0\RX=0\RY=0\STOTAL=0
6035 FOR I=1 TO N
6036 DPXX(I)=(DPX(I)**0.5)\DPYY(I)=(DPY(I)**0.5)
6037 NEXT I
6040 FOR I=2 TO LL
6050 FOR K=P(I-1) TO P(I)
6060 DX(K)=X(K)-X1(K)
6070 DY(K)=Y(K)-Y1(K)
6080 PDF(K)=-C1(I-1)/(2*L(I))*((X1(P(I))-X1(K))**2)+C1(I)/(2*L(I))*((X1(K)-X1(P(I-1)))**2)+(C1(I-1)-C1(I))/6*L(I)+(A1(I)-A1(I-1))/L(I)
6090 SDF(K)=C1(I-1)*(X1(P(I))-X1(K))/L(I)+C1(I)*(X1(K)-X1(P(I-1)))/L(I)
6100 NEXT K\NEXT I
6170 FOR I=1 TO N
6175 XM=XM+X(I)\YM=YM+Y(I)
6180 IF DPX(I)>0 THEN SX=SX+(X(I)-X1(I))**2/DPX(I)/2
6185 IF VARIMP=2 THEN SY=SY+(Y(I)-Y1(I))**2/(2*DPY(I)) UNLESS DPY(I)=0
        ELSE SY=SY+(Y(I)-Y1(I))**2/2
        END IF
6187 STOTAL=SX+SY
6190 NEXT I
6191 XM=XM/N\YM=YM/N
6192 FOR I=1 TO N
6193 SYC=SYC+(Y(I)-Y1(I))**2/(2*DPY(I)) UNLESS DPY(I)=0
6194 NEXT I
6200 FOR I=1 TO N
6205 IF VARIMP=1 THEN RXM=RXM+(X1(I)-XM)**2
        RXD=RXD+(X(I)-XM)**2
6210 IF VARIMP=2 THEN RXM=RXM+X1(I)**2
        RXD=RXD+X(I)**2
        END IF
6220 IF VARIMP=1 THEN RYM=RYM+(Y1(I)-YM)**2
        RYD=RYD+(Y(I)-YM)**2
        END IF
6222 IF VARIMP=2 THEN RYM=RYM+Y1(I)*Y1(I)
        RYD=RYD+Y(I)*Y(I)
        END IF
6230 NEXT I

```

```

6232 IF RYD>0 THEN RY=RYM/RYD
6237 IF RXD>0 THEN RX=RXM/RXD
6240 RT=RX*RY
6250 RX=RX** .5\RY=RY** .5\RT=RT** .5
6300 RETURN
7000 REM - Subroutine para a impressao dos resultados.
7005 FOR I=1 TO N
7010 FEE$(I)=" "
7015 NEXT I
7020 FOR I=1 TO LL
7025 FEE$(P(I))="*"
7030 NEXT I
7031 PRINT\PRINT\PRINT "As respostas pelo metodo spline ";
7032 IF VARIMP=1 THEN PRINT "acoplado ao metodo dos minimos quadrados";
7033 IF VARIMP=2 THEN PRINT "acoplado ao metodo da maxima verossimilhanca";
7034 PRINT " fornece os seguintes"\PRINT "valores para a ";curva$\PRINT\PRINT
7130 PRINT " I      "; X(I)      "; \IF VARIMP=2 THEN PRINT "      DPX(I) "; X(I)
";"      DX      ";
7132 PRINT "      Y(I)      "; \IF VARIMP=2 THEN PRINT "      DPY(I) ";
7133 PRINT "      YC(I) "; "      DY      "; "      PDF      "; "      SDF "\PRINT
7140 FOR I=1 TO N
7150 PRINT FEE$(I);\PRINT USING "##";I;\PRINT USING "      #.###";X(I);\IF VA-
RIMP=2 THEN PRINT USING "      ###.###";DPXX(I);
7152 IF VARIMP=2 THEN PRINT USING "      #.###";X1(I);\IF VARIMP=2 THEN PRINT USING
"      ###.###";DX(I);
7155 PRINT USING "      #####.###" ";Y(I);\IF VARIMP=2 THEN PRINT USING "      ###.###";DPYY(I);
7156 PRINT USING "      #####.###";Y1(I);\PRINT USING "      ###.###";DY(I);
\PRINT USING "#####.# ";PDF(I);\PRINT USING "#####.#";SDF(I)
7160 NEXT I
7192 PRINT\PRINT "O asterisco (*) indica que o ponto e extremo de intervalo."\PRINT\PRINT
7200 PRINT "A funcao de minimizacao S2 =";\IF VARIMP=2 THEN PRINT "Sx2 +";
7205 PRINT " Sy2 fornece o seguinte resultado :"\PRINT
7210 PRINT "S2 =";\IF VARIMP=2 THEN PRINT SX;"+";
7220 PRINT SY;\IF VARIMP=2 THEN PRINT " = ";STOTAL
7225 IF VARIMP=1 THEN PRINT "      S comp =";SYC
7230 FOR I=1 TO N
7240 PRINT DPY(I)
7250 NEXT I
7370 RETURN

```

```

8000 REM Subroutine para interpolacao
8010 IF ES6$="SP" THEN FOR I=1 TO N
      X1(I)=X(I)
      A1(I)=ASP(I)
      C1(I)=CSP(I)
      P1(I)=I
      L(I)=X(P1(I))-X(P1(I-1)) UNLESS I=1
    NEXT I
    PRINT "Pelo metodo spline puro,";
    NL=N
  END IF
8020 IF ES6$="SM" THEN FOR I=1 TO LL
      X1(P(I))=X(P(I))
      A1(I)=AMQ(I)
      C1(I)=CMQ(I)
      P1(I)=P(I)
      L(I)=X(P1(I))-X(P1(I-1)) UNLESS I=1
    NEXT I
    NL=LL
    PRINT "Pelo metodo spline + min quadrados,";
  END IF
8030 IF ES6$="SV" THEN FOR I=1 TO LL
      X1(P(I))=XMV(P(I))
      A1(I)=AMV(I)
      C1(I)=CMV(I)
      P1(I)=P(I)
      L(I)=X1(P1(I))-X1(P1(I-1)) UNLESS I=1
    NEXT I
    NL=LL
    PRINT "Pelo metodo spline + max verossimilhanca,";
  END IF
8040 IF ES7$="X" GOTO 8070
8050 IF ES7$="Y" GOTO 8140
8060 REM Calculo para interpolacao em x
8070 IF VARX<X(1) OR VARX>X(N) THEN PRINT "O seu ponto esta fora do intervalo de
ajuste"
      PRINT "O metodo spline nao e aconselhavel para
extrapolacoes"
  END IF

```

```

8080 K=1
8090 FOR I=2 TO NL-1
8100 IF X(P1(I))<VARX THEN K=I
8110 NEXT I
8120 SOLY=(-C1(K)+C1(K+1))*(VARX-X1(P1(K)))**3/(6*L(K+1))+C1(K)*(VARX-X1(P1(K)))**2/2-
((A1(K)-A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)*(VARX-X1(P1(K)))+A1(K)
8125 GOTO 8280
8130 REM Calculo para interpolacao em y
8140 YMIN=Y(1)\YMAX=Y(1)
8150 FOR I=2 TO N
8160 IF Y(I)<YMIN THEN YMIN=Y(I)
8170 IF Y(I)>YMAX THEN YMAX=Y(I)
8180 NEXT I
8190 IF VARY<YMIN OR VARY>YMAX THEN PRINT "Nao e possivel interpolar pois este va-
lor nao pertence a imagem da funcao"
8195 FOR I=1 TO NL-1
8196 FOR J=P1(I) TO P1(I+1)-1
8197 FUNC=(-C1(I)+C1(I+1))*(X1(J)-X1(P1(I)))**3/(6*L(I+1))+C1(I)*(X1(J)-X1(P1(I)))**2/2-
((A1(I)-A1(I+1))/L(I+1)+(C1(I+1)+2*C1(I))*L(I+1)/6)*(X1(J)-X1(P1(I)))+A1(I)
8200 IF (VARY-FUNC)>0 THEN K=I
8203 NEXT J
8205 NEXT I
8208 XA=X(P1(K))\XN=XA
8240 FA=VARY+(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P1(K)))**3/(6*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P1(K)))**2/2+((A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)*(XA-X1(P1(K)))-A1(K)
8250 FAD=(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P1(K)))**2/(2*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P1(K)))+(A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)
8260 XN=XA\XA=XA-FA/FAD
8270 IF ABS(XN-XA)>10**-6 THEN GOTO 8240
8280 RETURN
9000 REM - Subroutine para zerar a matriz
9010 FOR I=1 TO N1
9020 FOR J=1 TO N1+1
9030 A(I,J)=0
9040 NEXT J
9050 NEXT I
9060 RETURN
10000 REM - SUBROUTINE PARA ELIMINACAO POR GAUSS
10010 FOR K=1 TO N1-1

```

```
10020 A$="NAO"
10030 PIVOT=A(K,K)
10040 FOR I=K TO N1
10050 IF ABS(A(I,K))>ABS(PIVOT) THEN
        PIVOT=A(I,K)
        A$="SIM"
        LINHA=I
    END IF
10070 NEXT I
10080 IF A$="SIM" THEN AUX2=A(LINHA,N1+1)
        A(LINHA,N1+1)=A(K,N1+1)
        A(K,N1+1)=AUX2
        FOR I=1 TO N1
            AUX1=A(LINHA,I)
            A(LINHA,I)=A(K,I)
            A(K,I)=AUX1
        NEXT I
    END IF
10170 IF PIVOT=0 THEN PRINT "DETERMINANTE=0 NA LINHA ":K
10180 FOR L=K+1 TO N1
10190 FATOR=-A(L,K)/PIVOT
10200 FOR C=K TO N1
10210 A(L,C)=A(L,C)+A(K,C)*FATOR
10220 NEXT C
10230 A(L,N1+1)=A(L,N1+1)+A(K,N1+1)*FATOR
10240 NEXT L
10250 NEXT K
10260 F(N1)=A(N1,N1+1)/A(N1,N1)
10270 FOR L=N1-1 TO 1 STEP -1
10280 SOMA=0
10290 FOR C=N1 TO L+1 STEP -1
10300 SOMA=SOMA+A(L,C)*F(C)
10310 NEXT C
10320 F(L)=(A(L,N1+1)-SOMA)/A(L,L)
10330 NEXT L
10370 RETURN
11000 END
```

## Apêndice 2

Este apêndice traz o programa em BASIC para microcomputadores da linha IBM PC e compatíveis.

```
REM - Programa de ajuste de curvas pelo metodo Spline -
REM - MAXPLIN1
REM - ENTRADA DE DADOS -
PRINT "Este programa pode ajustar dados experimentais por 3 metodos:"
PRINT:PRINT:PRINT "Metodo spline;"
PRINT "Metodo spline acoplado ao metodo dos minimos quadrados;"
PRINT "Metodo spline acoplado ao metodo da maxima verossimilhanca.":PRINT:PRINT:PRINT
INPUT "Voce deseja ajustar seus dados por algum(s) dos metodos acima?";inicio$
INPUT "Qual o numero de pontos a serem ajustados";N
INPUT "Qual o numero de pontos extremos de intervalos";LL
INPUT "Qual e a curva que esta sendo ajustada?";curva$
INPUT "O que temos na abscissa?";absc$
INPUT "O que temos na ordenada?";orde$
Z=3*(LL+N)-2:Z1=Z+1
DIM X(N),Y(N),L(N),P(LL),F(Z),ALF(N),DPX(N),DPY(N),DX(N),FEE$(N),DPXX(N),CSP(N),CMQ(LL),
DIM A(Z,Z1),P1(N),C1(N),A1(N),PDF(N),SDF(N),DY(N),X1(N),Y1(N),LAMB(LL),DPYY(N),ASP(N),AM
REM - Entrada dos pontos a serem ajustados
REM
    FOR I=1 TO N
    PRINT "X(";I;") , Y(";I;")"
    INPUT X(I),Y(I)
    X1(I)=X(I):Y1(I)=Y(I)
    NEXT I
REM - Entrada dos extremos de intervalos -
    FOR I=1 TO LL
    PRINT "Qual e o extremo de intervalo numero ";I
```

```

        INPUT P(I)
        NEXT I

    REM
    INPUT "Voce deseja ajustar seus pontos pelo metodo spline (sim ou nao )?";ES1$
    INPUT "Voce deseja ajustar seus pontos pelo metodo spline acoplado ao me-
todo dos minimos quadrados ( sim ou nao )?";ES2$
    INPUT "Voce deseja ajustar seus pontos pelo metodo spline acoplado ao me-
todo da maxima verossimilhanca? (sim ou nao)"; ES3$
    REM
    WIDTH LPRINT 132
    LPRINT "Os dados da curva ";curva$;
    LPRINT "serao ajustados pelos seguintes metodos:";lprint:lprint
    LLL=LL-1
    IF ES1$="SIM" THEN LPRINT "Metodo spline."
    IF ES2$="SIM" THEN LPRINT "Metodo spline acoplado ao metodo dos minimos quadrados."
    IF ES3$="SIM" THEN LPRINT "Metodo spline acoplado ao metodo da maxima verossimilhanca.";
    LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT "Numero de pontos experimentais= ";N;:LPRINT:LPRINT
    IF ES1$="SIM" THEN
        NS=N-1
        LPRINT "Numero de intervalos para o metodo spline= ";NS
        LPRINT:LPRINT
    END IF
    IF ES2$="SIM" OR ES3$="SIM" THEN LPRINT "Numero de intervalos para o me-
todo spline acoplado ao metodo ";
    IF ES2$="SIM" THEN LPRINT "dos minimos quadrados";
    IF ES3$="SIM" AND ES2$="SIM" THEN LPRINT " ou ao ";
    IF ES3$="SIM" THEN LPRINT "metodo da maxima verossimilhanca";
    LPRINT " =";LLL:LPRINT
    LPRINT "Na abscissa (x) temos a variavel ";absc$:LPRINT
    LPRINT "Na ordenada (y) temos a variavel ";orde$:LPRINT:LPRINT:LPRINT:LPRINT
    LPRINT "Na tabela de respostas X(I) e Y(I) representam os pontos experimentais."
    LPRINT "XC(I) e YC(I) representam os pontos calculados."
    LPRINT "DX e DY sao os desvios absolutos das variaveis x e y entre o va-
lor calculado e o experimental."
    LPRINT "PDF(I) e SDF(I) sao respectivamente a primeira e a segunda deri-
vada da funcao no ponto."
    LPRINT "S2 e a funcao de verossimilhanca, Sx2 e Sy2 sao as contribuicoes
das variaveis x e y"

```

LPRINT "Rg e o coeficiente de correlacao global da curva. Rx e Ry sao os coeficientes de correlacao das variaveis x e y":LPRINT

IF ES1\$="SIM" THEN

    CALC=1

    GOSUB 20

    GOSUB 110

END IF

FOR I=1 TO N

  CSP(I)=F(I):ASP(I)=Y(I)

NEXT I

GOSUB 100

CALC=1

REM - Entrada dos valores de desvio padrao de Y

CLS:PRINT "De os valores de desvio padrao para a variavel Y"

  FOR I=1 TO N

    PRINT "DPY(";I;")"

    INPUT DPY(I)

    DPY(I)=DPY(I)\*DPY(I)

  NEXT I

IF ES2\$="NAO" GOTO 1

CALC=1

N1=3\*LL+2\*N-2

GOSUB 30

GOSUB 110

  FOR I=1 TO LL-2

    LAMB(I+1)=F(2\*LL+N+I)

  NEXT I

    FOR I=1 TO LL

      A1(I)=F(I):C1(I)=F(LL+I):AMQ(I)=A1(I):CMQ(I)=C1(I)

    NEXT I

  FOR I=1 TO N

    ALF(I)=F(2\*LL+I)

    Y1(I)=F(3\*LL+N+I-2)

  NEXT I

GOSUB 70

GOSUB 80

GOSUB 100

REM

1 IF ES3\$="NAO" GOTO 4

```

IF ES2$="SIM" GOTO 2
GOSUB 10
N1=LL
GOSUB 110
    FOR I=1 TO LL
        C1(I)=F(I):A1(I)=Y1(P(I))
    NEXT I
GOSUB 100
REM - Entrada dos valores de desvio padrao de X
2 CLS:PRINT "Quais sao os valores de desvio padrao da variavel X"
    FOR I=1 TO N
        PRINT "DPX(";I;)"
        INPUT DPX(I)
        DPX(I)=DPX(I)*DPX(I)
    NEXT I
        FOR I=1 TO N
            ALF(I)=0
        NEXT I
N1=3*(LL+N)-2:CALC=1
3 GOSUB 30
GOSUB 40
GOSUB 110
GOSUB 50
ITER=ITER+1
GOSUB 70
LPRINT "ITERACAO NUMERO ";ITER
LPRINT "A funcao de minimizacao S2=";
IF VARIMP=2 THEN LPRINT "Sx2 +";
LPRINT "Sy2 fornece o seguinte resultado :":LPRINT
LPRINT "S2=";
IF VARIMP=2 THEN LPRINT SX;"+";
LPRINT SY;
IF VARIMP=2 THEN LPRINT " = ";STOTAL
IF ITER>20 THEN
    LPRINT "O PROGRAMA NAO CONVERGIU EM 20 ITERACOES"
    GOSUB 70
    GOSUB 80
    GOTO 120
END IF

```

```

IF CONVER=0 THEN
    GOSUB 70
    GOSUB 80
    FOR I=1 TO LL
    CMV(I)=C1(I):AMV(I)=A1(I)
    NEXT I
    LPRINT:LPRINT:LPRINT "O programa convergiu em";iter;"iteracoes"
    LPRINT:LPRINT:LPRINT
END IF
IF CONVER=1 THEN
    GOSUB 100
    GOTO 3
END IF
4 IF CALC=0 THEN
    CLS
    LPRINT "Os pontos nao foram ajustados. Execute o programa
novamente e siga corretamente as instucoes"
    GOTO 120
END IF
CLS
INPUT "A funcao que voce esta calculando e um diagrama T x X de uma mis-
tura azeotropica (sim ou nao)";ES4$
IF ES4$="SIM" THEN
    GOSUB 60
    LPRINT "O ponto de azeotropia ocorre quando x= ";XA:LPRINT:LPRINT
END IF
PRINT "Voce deseja interpolar algum valor para a variavel x ou y por al-
gum dos metodos calculados (sim ou nao)";
INPUT ES5$
IF ES5$="NAO" GOTO 5
5 IF ES5$="SIM" THEN
    PRINT "Qual e o metodo que voce deseja utilizar para interpolar:"
    PRINT "spline puro=sp"
    PRINT "spline com minimos quadrados=sm"
    PRINT "spline com maxima verossimilhanca=sv"
    INPUT ES6$
ELSE GOTO 120
END IF

```

```

PRINT "Se voce deseja algum valor para x digite x. Para y digite y":INPUT
ES7$
IF ES7$="X" THEN
    INPUT "Qual e o valor de x";VARX
    GOSUB 90
    LPRINT "para x= ";VARX;:LPRINT "    f(x)= ";SOLY
    LPRINT
    LPRINT
END IF
IF ES7$="Y" THEN
    INPUT "Qual e o valor de Y";VARY
    GOSUB 90
    LPRINT "para y= ";VARY;:LPRINT "    x= ";XA
    LPRINT
    LPRINT
END IF
INPUT "Voce deseja interpolar mais algum valor (sim ou nao)";ES8$
IF ES8$="SIM" GOTO 5
GOTO 120
10 REM - subroutine para a estimativa de C(I) pelo metodo spline
REM - estimativa de C
    FOR I=2 TO LL
        L(I)=X(P(I))-X(P(I-1))
    NEXT I
U=LL+1
    FOR I=2 TO LL-1
        A(I,I-1)=L(I)/6
        A(I,I)=(L(I)+L(I+1))/3
        A(I,I+1)=L(I+1)/6
        A(I,U)=(Y(P(I+1))-Y(P(I)))/L(I+1)-(Y(P(I))-Y(P(I-1)))/L(I)
    NEXT I
    A(1,1)=1:A(1,2)=-1:A(I+1,I)=1:A(I+1,I+1)=-1
RETURN
20 REM - Subroutine para ajuste pelo metodo spline
    FOR I=2 TO N
        L(I)=X(I)-X(I-1)
    NEXT I
N1=N:U=N+1
        FOR I=2 TO N-1

```

```

A(I,I-1)=L(I)/6
A(I,I)=(L(I)+L(I+1))/3
A(I,I+1)=L(I+1)/6
A(I,U)=(Y(I+1)-Y(I))/L(I+1)-(Y(I)-Y(I-1))/L(I)
NEXT I
A(1,1)=1:A(1,2)=-1:A(N,N-1)=1:A(N,N)=-1

```

```
RETURN
```

```
30 REM Subroutine para o calculo dos parametros ajustando-se com minimos quadrados
```

```
VARIMP=1
```

```
REM - Calculo dos intervalos
```

```

FOR I=2 TO LL
L(I)=X1(P(I))-X1(P(I-1))
NEXT I

```

```
REM Matriz Fa e Fat
```

```

FOR I=1 TO LL-1
FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
V=2*LL+K
A(I,V)=(X1(K)-X1(P(I)))/L(I+1)-1
A(V,I+1)=- (X1(K)-X1(P(I)))/L(I+1)
A(V,I)=A(I,V):A(I+1,V)=A(V,I+1)
NEXT K
NEXT I
A(2*LL+N,LL)=-1:A(LL,2*LL+N)=-1

```

```
REM Matriz Fc e Fct
```

```

FOR I=1 TO LL-1
FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
V=2*LL+K:W=LL+I
A(W,V)=(X1(K)-X1(P(I)))^3/(6*L(I+1))-(X1(K)-X1(P(I)))^2/2+L(I+1)*(X1(K)-
X1(P(I)))/3
A(V,W+1)=- (X1(K)-X1(P(I)))^3/(6*L(I+1))+L(I+1)*(X1(K)-X1(P(I)))/6
A(V,W)=A(W,V):A(W+1,V)=A(V,W+1)
NEXT K
NEXT I

```

```
REM - Matriz das restricoes devido a continuidade
```

```
REM - Derivadas em relacao a A
```

```

FOR I=2 TO LL-1
V=2*LL+N+I-1
A(V,I-1)=-1/L(I):A(I-1,V)=A(V,I-1)
A(V,I)=1/L(I)+1/L(I+1):A(I,V)=A(V,I)

```

```

A(V,I+1)=-1/L(I+1):A(I+1,V)=A(V,I+1)
NEXT I
REM - Derivadas em relacao a C
  FOR I=2 TO LL-1
    V=2*LL+N+I-1:W=LL+I
    A(V,W-1)=L(I)/6:A(W-1,V)=A(V,W-1)
    A(V,W)=(L(I)+L(I+1))/3:A(W,V)=A(V,W)
    A(V,W+1)=L(I+1)/6:A(W+1,V)=A(V,W+1)
  NEXT I
REM - Montagem da matrizes identidade, DPY e vetor forza
  FOR I=1 TO N
    W=3*LL+N+I-2:U=2*LL+I
    A(W,W)=1:A(U,W)=1
    A(W,U)=1:IF DPY(I)=0 THEN A(W,U)=0
    A(W,N1+1)=Y(I)
  NEXT I
RETURN
40 REM - Subroutine que contem os parametros da maxima verossimilhanca
VARIMP=2
FOR I=1 TO N1
A(I,N1+1)=0
NEXT I
REM - Montagem da matriz @Fax*alfa
  FOR I=1 TO LL-1
    FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
      V=3*LL+2*N+K-2
      A(I,V)=1/L(I+1)*ALF(K):A(V,I)=A(I,V)*DPX(K)
      A(I+1,V)=-1/L(I+1)*ALF(K):A(V,I+1)=A(I+1,V)*DPX(K)
    NEXT K
  NEXT I
  A(I,V+1)=1/L(LL)*ALF(N):A(V+1,I)=A(I,V+1)*DPX(N)
  A(I+1,V+1)=-1/L(LL)*ALF(N):A(V+1,I+1)=A(I+1,V+1)*DPX(N)
REM - Montagem da matriz @Fcx*alfa
  FOR I=1 TO LL-1
    FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
      V=3*LL+2*N+K-2:W=LL+I
      A(W,V)=(1/2*(X1(K)-X1(P(I)))^2/L(I+1)-(X1(K)-X1(P(I)))+L(I+1)/3)*ALF(K)
      A(V,W)=A(W,V)*DPX(K)
      A(W+1,V)=(-1/2*(X1(K)-X1(P(I)))^2/L(I+1)+L(I+1)/6)*ALF(K)
    NEXT K
  NEXT I

```

```

      A(V,W+1)=A(W+1,V)*DPX(K)
      NEXT K
      NEXT I
      A(W,V+1)=-L(LL)*ALF(N)/6:A(V+1,W)=A(W,V+1)*DPX(N)
      A(W+1,V+1)=-L(LL)*ALF(N)/3:A(V+1,W+1)=A(W+1,V+1)*DPX(N)
REM - Montagem das matrizes somatorias xFx e Fx
      FOR I=1 TO LL-1
        FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
          W=2*LL+K:U=3*LL+2*N+K-2
          A(W,U)=- (C1(I+1)-C1(I))*(X1(K)-X1(P(I)))^2/(2*L(I+1))-C1(I)*(X1(K)-
X1(P(I)))-(A1(I+1)-A1(I))/L(I+1)+(C1(I+1)+2*C1(I))*L(I+1)/6
          A(U,W)=A(W,U)*DPX(K)
          NEXT K
        NEXT I
      A(W+1,U+1)=-L(LL)*(C1(I)/6+C1(I+1)/3)-(A1(I+1)-A1(I))/L(LL)
      A(U+1,W+1)=A(W+1,U+1)*DPX(N)
REM - Montagem da matriz derivada da somatoria xFx*alfa
      FOR I=1 TO LL-1
        FOR K=P(I) TO P(I+1)-1
          V=3*LL+2*N+K-2
          A(V,V)=1+DPX(K)*ALF(K)*(-(C1(I+1)-C1(I))*(X1(K)-X1(P(I)))/L(I+1)-
C1(I))
          NEXT K
        NEXT I
      A(V+1,V+1)=1-ALF(N)*DPX(N)*C1(I+1)
          FOR I=1 TO N
            W=3*LL+N+I-2:U=2*LL+I
            A(W,U)=DPY(I)
            NEXT I
REM - Vetor forza
      FOR I=1 TO LL
        FOR J=1 TO N
          V=2*LL+J:W=LL+I
          A(I,N1+1)=A(I,N1+1)+A(I,V)*ALF(J)
          A(W,N1+1)=A(W,N1+1)+A(W,V)*ALF(J)
        NEXT J
        FOR J=1 TO LL-2
          V=2*LL+N+J:W=LL+I
          A(I,N1+1)=A(I,N1+1)+A(I,V)*LAMB(J+1)

```

```

        A(W,N1+1)=A(W,N1+1)+A(W,V)*LAMB(J+1)
    NEXT J
NEXT J
REM
FOR I=1 TO N
    FOR J=1 TO LL
        V=2*LL+I:W=LL+J
        A(V,N1+1)=A(V,N1+1)+A(V,J)*A1(J)+A(V,W)*C1(J)
    NEXT J
    A(V,N1+1)=A(V,N1+1)+Y1(I)
NEXT I
REM
FOR I=1 TO LL-2
    FOR J=1 TO LL
        V=2*LL+N+I:W=LL+J
        A(V,N1+1)=A(V,N1+1)+A(V,J)*A1(J)+A(V,W)*C1(J)
    NEXT J
NEXT I
REM
FOR I=1 TO LL-1
    FOR K=P(I) TO P(I+1)
        V=3*LL+N+K-2:W=V+N
        A(W,N1+1)=A(W,2*LL+K)*ALF(K)+X1(K)-X(K)
        A(V,N1+1)=Y1(K)-Y(K)+ALF(K)*DPY(K)
    NEXT K
NEXT I
        FOR I=1 TO N1
            A(I,N1+1)=-A(I,N1+1)
        NEXT I
RETURN
50 REM - Subroutine para a convergencia do metodo maxpline
4010 ET=10^-3:CONVER=0
        FOR I=1 TO LL
            IF A1(I)=0 AND ABS(F(I))>ET*ET THEN CONVER=1:LPRINT I
            IF A1(I)<>0 AND ABS(F(I))>ET*ABS(A1(I)) THEN CONVER=1:LPRINT I
A1(I)=F(I)+A1(I)
IF ABS(A1(I))<10^-10 THEN A1(I)=0
IF C1(I)=0 AND ABS(F(LL+I))>ET*ET THEN CONVER=1:LPRINT LL+I
IF A1(I) AND ABS(F(LL+I))>ET*ABS(C1(I)) THEN CONVER=1:LPRINT LL+I

```

```

C1(I)=F(LL+I)+C1(I)
IF ABS(C1(I))<10^-10 THEN C1(I)=0
NEXT I
    FOR I=1 TO LL-2
    V=2*LL+N+I
    IF LAMB(I+1)=0 AND ABS(F(V))>ET*ET THEN CONVER=1:LPRINT V
    IF LAMB(I+1)<>0 AND ABS(F(V))>ET*ABS(LAMB(I+1)) THEN CONVER=1:LPRINT
V
    LAMB(I+1)=F(V)+LAMB(I+1)
    IF ABS(LAMB(I+1))<10^-10 THEN LAMB(I+1)=0
    NEXT I
        FOR I=1 TO N
        V=2*LL+I:W=3*LL+N+I-2:U=W+N
        IF ALF(I)=0 AND ABS(F(V))>ET*ET THEN CONVER=1:LPRINT V
        IF ALF(I)<>0 AND ABS(F(V))>ET*ABS(ALF(I)) THEN CONVER=1:LPRINT
V
        ALF(I)=F(V)+ALF(I)
        IF ABS(ALF(I))<10^-10 THEN ALF(I)=0
        IF Y1(I)=0 AND ABS(F(W))>ET*ET THEN CONVER=1:LPRINT W
        IF Y1(I)<>0 AND ABS(F(W))>ET*ABS(Y1(I)) THEN CONVER=1:LPRINT W
        Y1(I)=F(W)+Y1(I)
        IF ABS(Y1(I))<10^-10 THEN Y1(I)=0
        IF X1(I)=0 AND ABS(F(U))>ET*ET THEN CONVER=1:LPRINT U
        IF X1(I)<>0 AND ABS(F(U))>ET*ABS(X1(I)) THEN CONVER=1:LPRINT U
        X1(I)=F(U)+X1(I)
        IF ABS(X1(I))<10^-20 THEN X1(I)=0
        XMV(I)=X1(I)
        NEXT I
    RETURN
60 REM Subroutine para determinar o ponto de azeotropia
    XA=.5:K=1
61    FOR I=2 TO LL
        IF X(P(I))<XA THEN K=I
        NEXT I
        FA=XA+(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P(K)))^3/(6*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P(K)))^2/2+((A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)*(XA-X1(P(K)))-A1(K)
        FAD=1+(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P(K)))^2/(2*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P(K)))+((A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)
        XN=XA

```

```

XA=XA-FA/FAD
IF ABS(XN-XA)>10E-6 GOTO 61
RETURN
70 REM - Subroutine para o calculo das funcoes estatisticas
XM=0:YM=0:RXM=0:RYM=0:RT=0:SX=0:SY=0:RXD=0:RYD=0:RX=0:RY=0:STOTAL=0
  FOR I=1 TO N
    DPXX(I)=(DPX(I)^0.5):DPYY(I)=(DPY(I)^0.5)
  NEXT I
    FOR I=2 TO LL
      FOR K=P(I-1) TO P(I)
        DX(K)=X(K)-X1(K)
        DY(K)=Y(K)-Y1(K)
        PDF(K)=-C1(I-1)/(2*L(I))*((X1(P(I))-X1(K))^2)+C1(I)/(2*L(I))*((X1(K)-
X1(P(I-1)))^2)+(C1(I-1)-C1(I))/6*L(I)+(A1(I)-A1(I-1))/L(I)
        SDF(K)=C1(I-1)*(X1(P(I))-X1(K))/L(I)+C1(I)*(X1(K)-X1(P(I-
1)))/L(I)
      NEXT K
    NEXT I
  FOR I=1 TO N
    XM=XM+X(I):YM=YM+Y(I)
  NEXT I
  XM=XM/N:YM=YM/i
  FOR I=1 TO N
    IF VARIMP=1 THEN
      RXM=RXM+(X1(I)-XM)^2
      RXD=RXD+(X(I)-XM)^2
      RYM=RYM+(Y1(I)-YM)^2
      RYD=RYD+(Y(I)-YM)^2
      SY=SY+(Y(I)-Y1(I))^2/2
      IF DPY(I)>0 THEN SYC=SYC+(Y(I)-Y1(I))^2/(2*DPY(I))
    END IF
    IF VARIMP=2 THEN
      RXM=RXM+X1(I)^2
      RXD=RXD+X(I)^2
      RYM=RYM+Y1(I)^2
      RYD=RYD+Y(I)^2
      IF DPX(I)>0 THEN SX=SX+(X(I)-X1(I))^2/(2*DPX(I))
      IF DPY(I)>0 THEN SY=SY+(Y(I)-Y1(I))^2/(2*DPY(I))
    END IF

```

```

                NEXT I
    IF RYD>0 THEN RY=RYM/RYD
    IF RXD>0 THEN RX=RXM/RXD
    RT=RX*RY:STOTAL=SX+SY
    RX=RX.5:RY=RY.5:RT=RT.5
    RETURN
80 REM - Subroutine para a impressao dos resultados.
    WIDTH LPRINT 134
    FOR I=1 TO N
    FEE$(I)=" "
    NEXT I
        FOR I=1 TO LL
        FEE$(P(I))="*"
        NEXT I
    LPRINT:LPRINT:LPRINT "As respostas pelo metodo spline ";
    IF VARIMP=1 THEN LPRINT "acoplado ao metodo dos minimos quadrados";
    IF VARIMP=2 THEN LPRINT "acoplado ao metodo da maxima verossimilhanca";
    LPRINT " fornece os seguintes";
    LPRINT "valores para a ";curva$:LPRINT:LPRINT
    LPRINT " I      "; X(I)      ";
    IF VARIMP=2 THEN LPRINT "    DPX(I) "; "    XC(I) "; "    DX      ";
    LPRINT "          Y(I)      ";
    IF VARIMP=2 THEN LPRINT "    DPY(I) ";
    LPRINT "    YC(I) "; "    DY      "; "    PDF      "; "    SDF ":LPRINT
        FOR I=1 TO N
        LPRINT FEE$(I);:LPRINT USING "##":I;:LPRINT USING "          #.####";X(I);
        IF VARIMP=2 THEN LPRINT USING "    ####.####";DPXX(I);
        IF VARIMP=2 THEN LPRINT USING "          #.####";X1(I);
        IF VARIMP=2 THEN LPRINT USING "    ###.####";DX(I);
        LPRINT USING "          #####.#### ";Y(I);
        IF VARIMP=2 THEN LPRINT USING "    ####.####";DPYY(I);
        LPRINT USING " #####.####";Y1(I);:LPRINT USING "          ##.####";DY(I);
        LPRINT USING "#####.# ";PDF(I);:LPRINT USING "#####.#";SDF(I)
        NEXT I
    LPRINT:LPRINT "O asterisco (*) indica que o ponto e extremo de intervalo.":LPRINT:LPRINT
    LPRINT "A funcao de minimizacao S2 =";
    IF VARIMP=2 THEN LPRINT "Sx2 +";
    LPRINT " Sy2 fornece o seguinte resultado ":LPRINT
    LPRINT "S2 =";

```

```

IF VARIMP=2 THEN LPRINT SX;"+";
LPRINT SY;
IF VARIMP=2 THEN LPRINT " = ";STOTAL
IF VARIMP=1 THEN LPRINT "          S comp =";SYC
LPRINT:LPRINT:LPRINT "O coeficiente de correlacao da variavel x   Rx e: ";RX:LPRINT
LPRINT "O coeficiente de correlacao da variavel y   Ry e: ";RY:LPRINT:LPRINT
LPRINT "O coeficiente global de correlacao Rg e: ";RT:LPRINT:LPRINT:LPRINT
RETURN

```

```

90 REM Subroutine para interpolacao

```

```

IF ES6$="SP" THEN
    FOR I=1 TO N
        X1(I)=X(I)
        A1(I)=ASP(I)
        C1(I)=CSP(I)
        P1(I)=I
        IF I>1 THEN L(I)=X(P1(I))-X(P1(I-1))
    NEXT I
    LPRINT "A variavel sera interpolada pelo metodo spline puro"
    NL=N

```

```

END IF

```

```

IF ES6$="SM" THEN
    FOR I=1 TO LL
        X1(P(I))=X(P(I))
        A1(I)=AMQ(I)
        C1(I)=CMQ(I)
        P1(I)=P(I)
        IF I>1 THEN L(I)=X(P1(I))-X(P1(I-1))
    NEXT I
    NL=LL
    LPRINT "A variavel sera interpolada pelo metodo spline -

```

minimos quadrados"

```

END IF

```

```

IF ES6$="SV" THEN
    FOR I=1 TO LL
        X1(P(I))=XMV(P(I))
        A1(I)=AMV(I)
        C1(I)=CMV(I)
        P1(I)=P(I)
        IF I>1 THEN L(I)=X1(P1(I))-X1(P1(I-1))
    NEXT I

```

```

NEXT I
NL=LL
LPRINT "A variavel sera interpolada pelo metodo spline
- max verossimilhanca.";
END IF
IF ES7$="X" GOTO 91
IF ES7$="Y" GOTO 92
REM Calculo para interpolacao em x
91 IF VARX<X(1) OR VARX>X(N) THEN
PRINT "O seu ponto esta fora do intervalo de ajuste"
PRINT "O metodo spline nao e aconselhavel para
extrapolacoes"
END IF
K=1
FOR I=2 TO NL-1
IF X(P1(I))<VARX THEN K=I
NEXT I
SOLY=(-C1(K)+C1(K+1))*(VARX-X1(P1(K)))^3/(6*L(K+1))+C1(K)*(VARX-X1(P1(K)))^2/2-
((A1(K)-A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)*(VARX-X1(P1(K)))+A1(K)
GOTO 93
REM Calculo para interpolacao em y
92 YMIN=Y(1):YMAX=Y(1)
FOR I=2 TO N
IF Y(I)<YMIN THEN YMIN=Y(I)
IF Y(I)>YMAX THEN YMAX=Y(I)
NEXT I
IF VARY<YMIN OR VARY>YMAX THEN PRINT "Nao e possivel interpolar pois este
valor nao pertence a imagem da funcao"
FOR I=1 TO NL-1
FOR J=P1(I) TO P1(I+1)-1
FUNC=(-C1(I)+C1(I+1))*(X1(J)-X1(P1(I)))^3/(6*L(I+1))+C1(I)*(X1(J)-
X1(P1(I)))^2/2-((A1(I)-A1(I+1))/L(I+1)+(C1(I+1)+2*C1(I))*L(I+1)/6)*(X1(J)-X1(P1(I)))+A1(I)
IF (VARY-FUNC)>0 THEN K=I
NEXT J
NEXT I
XA=X(P1(K)):XN=XA
94 FA=VARY+(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P1(K)))^3/(6*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P1(K)))^2/2+((A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)*(XA-X1(P1(K)))-A1(K)

```

```

      FAD=(C1(K)-C1(K+1))*(XA-X1(P1(K)))^2/(2*L(K+1))-C1(K)*(XA-X1(P1(K)))+(A1(K)-
A1(K+1))/L(K+1)+(C1(K+1)+2*C1(K))*L(K+1)/6)
      XN=XA:XA=XA-FA/FAD
      IF ABS(XN-XA)>10^-6 THEN GOTO 94
93 RETURN
100 REM - Subroutine para zerar a matriz
      FOR I=1 TO N1
        FOR J=1 TO N1+1
          A(I,J)=0
        NEXT J
      NEXT I
      RETURN
110 REM - SUBROUTINE PARA ELIMINACAO POR GAUSS
      FOR K=1 TO N1-1
        A$="NAO"
        PIVOT=A(K,K)
        FOR I=K TO N1
          IF ABS(A(I,K))>ABS(PIVOT) THEN
            PIVOT=A(I,K)
            A$="SIM"
            LINHA=I
          END IF
        NEXT I
        IF A$="SIM" THEN
          AUX2=A(LINHA,N1+1)
          A(LINHA,N1+1)=A(K,N1+1)
          A(K,N1+1)=AUX2
          FOR I=1 TO N1
            AUX1=A(LINHA,I)
            A(LINHA,I)=A(K,I)
            A(K,I)=AUX1
          NEXT I
        END IF
        IF PIVOT=0 THEN PRINT "DETERMINANTE=0 NA LINHA ";K
        FOR L=K+1 TO N1
          FATOR=-A(L,K)/PIVOT
          FOR C=K TO N1
            A(L,C)=A(L,C)+A(K,C)*FATOR
          NEXT C
        NEXT L
      NEXT K

```

```
      A(L,N1+1) = A(L,N1+1) + A(K,N1+1) * FATOR
      NEXT L
    NEXT
  F(N1) = A(N1,N1+1) / A(N1,N1)
  FOR L = N1 - 1 TO 1 STEP -1
    SOMA = 0
    FOR C = N1 TO L + 1 STEP -1
      SOMA = SOMA + A(L,C) * F(C)
    NEXT C
    F(L) = (A(L,N1+1) - SOMA) / A(L,L)
  NEXT L
RETURN
120 END
```

## Apêndice 3

Este apêndice traz o desenvolvimento do Método Spline Estendido por Klaus - Van Ness [7].

Na seção 2.6 é desenvolvido o Método Spline cúbico.

As restrições de convergência continuam válidas.

A função objetiva de minimização é escrita de outra forma:

$$E = \sum_{k=1}^{K-1} \sum_{i=1}^{n_k} \epsilon_{k,i} [Y_{k,i} - f_k(x_{k,i})] = \text{mínimo}, \quad \text{onde} \quad (.1)$$

$n_k$  = número de pontos no intervalo  $k$ .

$Y_{k,i}$  = ponto experimental.

$K$  = número de intervalos.

$\epsilon_{k,i} = 2$  para o primeiro e último ponto nodal e pontos internos aos intervalos.

$\epsilon_{k,i} = 1$  para os outros pontos.

$f_k(x_{k,i})$  = função spline cúbica no ponto  $x_{k,i}$ .

- Minimização em relação a  $A$ .

$$\frac{\partial E}{\partial A_m} + \sum_{k+2}^{K-1} \lambda_j \frac{\partial \phi_j}{\partial A_m} = 0, \quad (.2)$$

$$m = 1, \dots, K + 1$$

Substituindo:

$$-2 \sum_{i=1}^{n_{(j-1)}} \epsilon_{(j-1)i} [y(x_{(j-1)i}) - f_{j-1}(x_{(j-1)i})] \left[ \frac{x_{(j-1)i} - x_{j-1}}{L_j} \right] - 2 \sum_{i=1}^{n_j} \epsilon_{ji} [y(x_{ji}) - f_{j-1}(x_{ji})] \left[ 1 - \frac{x_{ji} - x_j}{L_{j+1}} \right] - \frac{\lambda_{j-1}}{L_j} + \lambda_j \left( \frac{1}{L_{j+1}} + \frac{1}{L_j} \right) = 0. \quad (.3)$$

Desenvolvendo e substituindo :

$$s_{j+1}^{(k)} = \sum_{i=1}^{n_j} \epsilon_{ji} (x_{ji} - x_j)^k \quad e \quad (4)$$

$$t_{j+1}^{(k)} = \sum_{i=1}^{n_j} \epsilon_{ji} y(x_{ji}) (x_{ji} - x_j)^k. \quad (5)$$

Chegamos que:

$$\begin{aligned} & 2 \frac{A_{j-1}}{L_j} \left[ s_j^{(1)} - \frac{s_j^{(2)}}{L_j} \right] + 2C_{j-1} \left[ \frac{s_j^{(2)}}{3} + \frac{s_j^{(3)}}{2L_j} - \frac{s_j^{(4)}}{6L_j^2} \right] - \frac{\lambda_{j-1}}{L_j} + 2A_j \left[ s_{j+1}^{(0)} + \frac{s_j^{(2)}}{L_j^2} - 2 \frac{s_{j+1}^{(1)}}{L_{j+1}} + \frac{s_{j+1}^{(2)}}{L_{j+1}^2} \right] \\ & + 2 \frac{C_j}{3} \left[ \frac{s_{j+1}^{(4)}}{L_j^2} - s_j^{(2)} - 2s_{j+1}^{(1)}L_{j+1} + 5s_{j+1}^{(2)} - \frac{4s_{j+1}^{(3)}}{L_{j+1}} + \frac{s_{j+1}^{(4)}}{L_{j+1}^2} \right] + \lambda_j \left( \frac{1}{L_j} + \frac{1}{L_{j+1}} \right) \\ & + \frac{C_{j+1}}{3} \left[ \frac{s_{j+1}^{(3)}}{L_{j+1}} - s_{j+1}^{(1)}L_{j+1} - \frac{s_{j+1}^{(4)}}{L_{j+1}^2} + s_{j+1}^{(2)} \right] + 2A_{j+1} \left[ \frac{s_{j+1}^{(1)}}{L_{j+1}} - \frac{s_{j+1}^{(2)}}{L_{j+1}^2} \right] - \frac{\lambda_{j+1}}{L_{j+1}} = 2 \left[ t_{j+1}^{(0)} + \frac{t_j^{(1)}}{L_j} + \frac{t_{j+1}}{L_{j-1}} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

- Minimização em relação a  $C$ .

Analogamente aos parâmetros  $A$ .

$$\begin{aligned} & A_{j-1} \left[ -s_j^{(2)} - \frac{s_j^{(3)}}{L_j} - L_j s_j^{(1)} - \frac{s_j^{(4)}}{L_j^2} \right] + C_{j-1} \left[ \frac{s_j^{(6)}}{6L_j^2} + \frac{s_j^{(5)}}{2L_j} - \frac{s_j^{(4)}}{6} - \frac{s_j^{(3)}L_j}{2} + \frac{s_j^{(2)}L_j^2}{3} \right] - \frac{\lambda_{j-1}L_j}{6} \\ & + A_j \left[ 5s_{j+1}^{(2)} - s_j^{(2)} + \frac{s_j^{(4)}}{L_j^2} - 2s_{j+1}^{(1)}L_{j+1} - 4 \frac{s_{j+1}^{(3)}}{L_{j+1}} + \frac{s_{j+1}^{(4)}}{L_{j+1}^2} \right] + \frac{\lambda_j}{3} (L_j + L_{j+1}) \\ & + C_j \left[ \frac{s_j^{(6)}}{6L_j^2} + \frac{13}{6} s_{j+1}^{(2)} - 2s_{j+1}^{(3)}L_{j+1} - \frac{s_j^{(4)}}{3} - \frac{s_j^{(2)}L_j^2}{6} + \frac{2}{3} s_{j+1}^{(2)}L_{j+1}^2 + \frac{s_{j+1}^{(6)}}{6L_{j+1}^2} - \frac{s_{j+1}^{(5)}}{L_{j+1}} \right] \\ & + C_{j+1} \left[ \frac{s_{j+1}^{(5)}}{2L_{j+1}} + \frac{s_{j+1}^{(2)}L_{j+1}^2}{3} - \frac{s_{j+1}^{(6)}}{6L_{j+1}^2} - \frac{s_{j+1}^{(4)}}{6} - \frac{s_{j+1}^{(3)}L_{j+1}}{2} \right] A_{j+1} \left[ \frac{s_{j+1}^{(4)}}{L_{j+1}^2} - \frac{3s_{j+1}^{(3)}}{L_{j+1}} - 2s_{j+1}^{(2)} \right] \end{aligned}$$

$$-\frac{\lambda_{j+1}L_{j+1}}{6} = t_{j+1}^{(2)} + \frac{t_j^{(3)}}{3L_j} + \frac{t_{j+1}^{(3)}}{3L_{j+1}} - \frac{t_j^{(1)}L_j}{3} - \frac{2}{3}t_{j+1}^{(1)}L_{j+1} \quad (.7)$$

Para se ancorar o primeiro e o último ponto são colocadas mais duas restrições:

$$\phi_1 = A_1 - 58,7 = 0 \quad (\text{tabela1, referência [7]}) \quad (.8)$$

$$\phi_N = A_N - 78,8 = 0 \quad (\text{tabela1, referência [7]}) \quad (.9)$$

As derivadas serão:

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial A_1} = 1 \quad e \quad \frac{\partial \phi_1}{\partial A_j} = 0 \quad \text{para } j \neq 1 \quad (.10)$$

$$\frac{\partial \phi_N}{\partial A_N} = 1 \quad e \quad \frac{\partial \phi_N}{\partial A_j} = 0 \quad \text{para } j \neq N \quad (.11)$$

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial C_j} = 0 \quad e \quad \frac{\partial \phi_N}{\partial C_j} = 0 \quad j = 1, \dots, N \quad (.12)$$

$L_1$  e  $L_{K+2}$  não existem.

Para  $j = 1$  os três primeiros termos não existem. Para  $j = K + 1$  os três últimos termos não existem.

O erro teórico no trabalho de Klaus foi não colocar corretamente as derivadas (.8)–(.12) nas equações (.6) e (.7).

# Bibliografia

- [1] Anderson, T. F. ; Abrams, D. S.; Grens II, E. A. - *Evaluation of Parameters for Nonlinear, Thermodynamic Models*, AIChE Journal, Vol. 24, nº1, p.20, 1978.
- [2] Box, M. J. - *Bias in Nonlinear Estimation*, Journal Roy. Stat. Soc., Series B, 33, 171 - 190, 1971.
- [3] Britt, H. I. and Luecke, R. H. - *The Estimation of Parameters in Nonlinear, Implicit Models*, Technometrics, Vol. 15, nº2, p.233, 1973.
- [4] Draper, N. R. and Smith, H. - *Applied Regression Analysis*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Inc., 1981.
- [5] Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W. - *Vapor-liquid Equilibrium Data Collection*, Dechema, Aq. Sup., pg. 70 , 1981.
- [6] Guirardelo, R. - *Tese de Mestrado: Diagramas de fases de Temperaturas e Otimização de Reatores Catalíticos - Trocadores de Calor por simulação Numérica* - Unicamp, Jan. 1989.
- [7] Klaus, R. L. and Van Ness, H. C. - *An Extension of The Spline fit Technique and Applications to Thermodynamic Data*, AIChE Journal, Vol. 13, nº6, p. 1132, 1967.
- [8] Kreyszig, Erwin - *Advanced Engineering Mathematics*, fifth edition, John Wiley & Sons, p. 781 , 785.
- [9] Lama, R. F. and Lu Benjamin, C. Y. - *Excess Thermodynamic Properties of Aqueous Alcohols Solutions*, J. Chem. Eng. Data, Vol. 10, nº3, p.216, 1965.
- [10] Landis, F. and Nielsen, E. N. - *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*, p.218, Academic Press, N. Y. (1962).

- [11] Nunhez, J. R. Mori, M. e d 'Ávila, S. G. - *Método Spline Modificado aplicado ao ajuste de dados Termodinâmicos* II Simposio Latino Americano de Equilíbrio de Fases, Salvador Ba, Setembro 1989.
- [12] Powell, D. R. and Macdonald, J. R. - *A Rapidly Convergent Iterative Method for the Solution of the Generalised Nonlinear Least Square Problem*, The Computer Journal, 15, nº2, p.148 - 155, 1972.
- [13] Schoenberg, I. J. - *Contribution to the problem of approximation of equidistant data by analytic functions.*, Quarterly of Appl. Math. 4, p. 45-99, 112-141.
- [14] Southwell, W. H. - *Fitting Data to Nonlinear Functions with Uncertainties in all Measurement Variables*, The Computer Journal, 1, p. 69 - 73. 1976.
- [15] Southwell, W. H. - *Fitting Experimental Data*. Journal of Computational Physics, 4, p. 465 - 474, 1969.
- [16] Tao, Bernard Y. - *Using Splines*, Chemical Engineering, october 26, 1987, p.109.
- [17] Van Ness, H. C. , Soczek, C. A. and Kochar, N. - *Thermodynamic Excess Properties for Ethanol - n-heptane*, J. Chem. Eng. Data, Vol. 12, nº3, p.346, 1967.
- [18] VII Congresso de Iniciação Científica e Tecnologia em Engenharia. São Carlos - São Paulo. dezembro/88.