

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

# **PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES ATRAVÉS DE REDES NEURAIS**

---

Autora: Valéria Santana Ribeiro

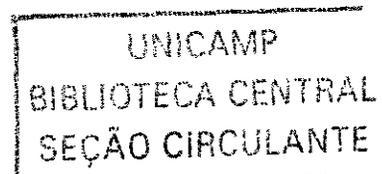
Orientador: Prof. Dr. Roger Josef Zemp

Co-orientador: Prof<sup>ª</sup> Dra. Ana Maria Frattini Fileti

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

Campinas – São Paulo

Fevereiro de 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP R354p
V	EX
TOMBO BC/	63926
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	17/05/05
Nº CPD	

Inde - ind 35047 2

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

R354p Ribeiro, Valéria Santana  
Predição de equilíbrio líquido-vapor de sistemas  
multicomponentes através de redes neurais / Valéria Santana  
Ribeiro.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientadores: Roger Josef Zemp e Ana Maria Frattini  
Fileti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Equilíbrio líquido-Vapor. 2. Redes neurais  
(Computadores). 3. Sistema ternário. I. Zemp, Roger Josef.  
II. Fileti, Ana Maria Frattini. III. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Titulo em Inglês: Use of neural networks for the prediction of multicomponent vapor-  
liquid equilibrium

Palavras-chave em Inglês: Vapor-liquid equilibrium, Neural networks, Ternary  
Systems.

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestrado

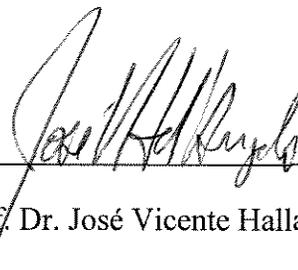
Banca examinadora: José Vicente Hallak d'Angelo e Luiz Carlos Bertevello

Data da defesa: 23/2/2005

Dissertação de Mestrado defendida por Valéria Santana Ribeiro e aprovada em 23 de Fevereiro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Roger Josef Zemp



Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo



Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello

200509893

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



---

Prof. Dr. Roger Josef Zemp - Orientador

## *Agradecimentos*

*O Senhor é o meu rochedo, o meu lugar forte, e o meu libertador; o meu Deus, a minha fortaleza, em quem confio; o meu escudo, a força da minha salvação e o meu alto refúgio. (Salmos 18:2)*

*Agradeço primeiramente a Deus pela infinita misericórdia e por mais uma vitória concedida, aos meus pais Aurélio e Dilma, aos meus irmãos Adriana, Cleber e Rafael, as minhas sobrinhas Auane e Ana Carolina, parentes e amigos, pelo amor, credibilidade, incentivo, confiança e por estarem sempre ao meu lado. Estivemos distantes fisicamente durante todo este tempo, mas sempre juntos em nossos pensamentos.*

*Ao Prof. Dr. Roger Josef Zemp pela orientação, amizade, dedicação, paciência e atenção durante a execução deste trabalho.*

*A Profª. Dra. Ana Maria Frattini Fileti por todas as sugestões, amizade, incentivo e co-orientação durante a realização deste trabalho.*

*Ao Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo pelo apoio e incentivo dispensados.*

*Ao Prof. Dr. Luiz Carlos Bertevello pela colaboração prestada ao trabalho.*

*A CNPq pelo apoio financeiro onde se fez necessário para o desenvolvimento do trabalho.*

*A Juliana, Jones, Tatiana e Clarissa por toda amizade, força e companheirismo durante o desenvolvimento do projeto de Mestrado e valiosas experiências profissionais compartilhadas.*

*A Todos os meus colegas de mestrado, de república e a meus amigos que sempre estiveram presentes em meus pensamentos e que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho direta ou indiretamente.*

*Aos professores da UFS, onde foram responsáveis pela minha formação de graduação.*

*Ao Alexandre que compartilhou de muitos momentos na minha vida, pela força e incentivo no decorrer deste trabalho.*

*A todos um muito obrigado!!!*

*Meus pais,*

*Vocês que sempre estão presentes em meus pensamentos;*

*Vocês que fizeram e fazem parte constante de minha existência;*

*Vocês que com seu amor, sempre me fizeram sentir importante.*

*Segurando minha mão, quando tanto precisava de alguém.*

*Sempre tendo uma palavra de amor e carinho,*

*Sempre me fazendo lembrar, o quanto é importante amar e respeitar o próximo, o quanto é importante ser humano.*

*Meus pais, vocês que sempre lutaram, abdicou de suas vidas por um amor maior.*

*Jamais, neste momento, poderia deixar de agradecer a vocês por todo o amor, apoio, amizade que vocês sempre me ofereceram de uma forma imensurável.*

*Meus pais, vocês foram, e sempre serão as criaturas mais importantes da minha vida.*

*A vocês que me deram a vida e me ensinam a vive-la com dignidade, que iluminaram os caminhos obscuros com afeto e dedicação para que eu pudesse trilhar sem medo e cheio de esperança, que doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que muitas vezes eu pudesse realizar os meus, não bastaria um muitíssimo obrigado.*

*Mas hoje, neste momento de emoção e conquista, que sinto mais intensamente o quanto a minha realização se torna à realização de vocês, meu paizinho e minha mãezinha.*

*Emoções estás que, concretamente, palavras dificilmente traduziriam.*

*Dedico este trabalho aos meus pais Aurélio e Dilma.*

## Mensagem

*É melhor tentar e falhar que se preocupar e ver a vida passar.  
É melhor tentar ainda que em vão, que se sentar fazendo nada até o final,  
pois, há os que lutam um dia e são bons; Há outros que lutam um ano e são melhores; Há  
os que lutam muitos anos e são muito bons. Porém, há os que lutam toda a vida. Estes sim  
são os imprescindíveis.*

## A Deus

*“Senhor, no mais íntimo do meu ser, no âmago dos meus sentimentos,  
procurei palavras e gestos; porém tudo que encontrei é muito pouco para agradecer-vos.  
Conseguí...Venci...e, graças a Vossa Força e Bondade, posso hoje prosseguir minha  
caminhada. Ficai comigo ao longo de meus dias e, na Vossa Bondade, conservai minha  
vida para que eu possa sempre dizer:  
Verdadeiramente caminhais comigo”.*

## Aos Mestres

*A minha mensagem é dirigida a todos aqueles verdadeiros mestres que fizeram do seu  
trabalho um ato de amizade e dedicação, ensinando sempre a fazer.  
Sabemos que, semeando uma vez o grão, colheremos uma única vez. Plantando uma  
árvore, colheremos cem vezes. Se dermos um peixe a um homem, ele comerá uma única vez.  
Se, porém, ensinamos a pescar ele comerá a vida inteira...*

## Aos Funcionários

*Agradeço aos funcionários que souberam dar sua parcela de contribuição em minha  
jornada e procurou na amizade o termo comum do diálogo. Na cadeia da vida, são todos os  
elos igualmente valiosos, porém todos são igualmente valiosos, porque todos são  
igualmente necessários.*

## Aos Colegas

*A todo instante pessoas cruzam nosso caminho. Uns passam despercebidos, outros  
marcam profundamente. Estes são os nossos verdadeiros amigos.  
Com eles aprendemos, sorrimos, choramos, dividimos nossas alegrias e tristezas,  
vitórias e derrotas, com eles aprendemos a dar valor a cada momento da nossa vida,  
tornando-os inesquecíveis. Então chega a hora de nos despedirmos, mas, não fiquem tristes  
nas despedidas. Uma despedida é necessária antes de podermos nos encontrar outra vez. E  
encontrar-se de novo, é certo para os que são amigos.*

## RESUMO

Na literatura são apresentados vários modelos termodinâmicos para o ajuste de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) multicomponentes. Entretanto, devido à complexidade destes modelos termodinâmicos para interpolar dados para pressões onde dados experimentais não são disponíveis, foi proposto o uso das Redes Neurais Artificiais. Inicialmente a resolução de equações de equilíbrio líquido-vapor foi feita através de cálculos do ponto de Bolha T para o sistema ternário 2-butanol 2-butanona-água a fim de se obter uma grande quantidade de dados para serem usados nos treinamentos das redes. O modelo termodinâmico usado na representação da fase líquida foi o *NRTL (Non-Random-Two-Liquid)*. Estes dados foram então usados para treinar e testar os modelos de redes neurais, e nós verificamos que as redes neurais foram capazes de descrever o comportamento de equilíbrio com pequenos desvios nas composições preditas para o vapor em sistemas isobáricos.

Um modelo neural foi então desenvolvido no MATLAB para fazer predição das propriedades termodinâmicas para o sistema 2-butanol-2-butanona-água, usando dados em diferentes pressões para treinar a rede, e prever a composição de vapor e temperaturas em pressões não usadas no treinamento das redes. Como esperado, resultados muito pobres foram obtidos quando dois conjuntos de dados isobáricos usados para prever o comportamento de ELV em uma pressão intermediária. Entretanto o uso de três conjuntos de dados isobáricos para prever ELV em uma quarta pressão resultou em desvios máximos de 0,02 (fração molar de vapor) e 2°C nas temperaturas. Embora estes erros seja ainda significativos, os resultados podem ser considerados satisfatórios levando-se em conta que o conjunto de dados tinha apenas 33 pontos experimentais, e nenhuma decisão foi feita sobre a pressão de vapor e modelos de atividade.

A conclusão é que Redes Neurais Artificiais é uma ferramenta adequada para prever razoavelmente dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) quando nenhuma correlação e ou parâmetros ajustáveis são disponíveis em uma dada pressão.

*Palavras Chave: Equilíbrio Líquido-Vapor, Redes Neurais Artificiais (RNA's), Sistemas Multicomponentes.*

## Abstract

Many thermodynamic models for the data correlation of multicomponent liquid-vapor equilibrium (LVE) can be found in the literature. However, due the difficulty of these thermodynamic models to interpolate data at pressures where experimental data is not available, the use of Artificial Neural Networks was considered. Initially the resolution of liquid-vapor equilibrium equations was made through calculations of the bubble-point T for the ternary system 2-butanol / 2-butanone / water in order to get a reasonable amount of data to be used in the training of the networks. The thermodynamic model used in the representation of the liquid phase was NRTL (Non-Random-Two-Liquid). These data were then used to train and test neural network models, and we verified that the neural networks were capable of describing the equilibrium behavior with small deviations in predicted vapor composition, for isobaric systems.

A neural model was then developed in MATLAB to make predictions of thermodynamic properties for the 2-butanol / 2-butanone / water system, using data at different pressures to train the network, and predict vapor composition and temperature at pressures not used to train the network. As expected, a very poor result was obtained when two isobaric sets of data were used to predict LVE behavior at an intermediate pressure. However, the use of three sets of isobaric data to predict LVE at a fourth pressure resulted in maximum deviations of 0,02 (vapor molar fraction) and 2°C in temperature. Although one could argue these errors are still significant, the results can be considered satisfactory as the data set contained only 33 experimental data points at each pressure, and no decision had to be made about vapor pressure and activity models.

The conclusion is that neural networks are a suitable tool to predict reasonable LVE data when no correlation and/or adjustable parameters are available at a given pressure.

*Keywords: Vapor-Liquid Equilibrium, Artificial Neural Networks (ANN), Multicomponent Systems.*

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Dedicatória</b>	<b>iv</b>
<b>Resumo</b>	<b>vi</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiii</b>
<b>I. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>II. Método para Determinação de Propriedades Termodinâmicas</b>	<b>3</b>
<b>II. 1.2. Misturas Azeotrópicas</b>	<b>7</b>
<b>II. 2. Equilíbrio de fases</b>	<b>8</b>
II. 2.1. Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida	13
II. 2.1.1. Fase Vapor	13
II. 2.2.1. Fase Líquida	14
II. 2.2.2. Modelo <i>NRTL</i> ( <i>Non Random Two Liquids</i> )	14
<b>II. 3. Algoritmo de cálculo Bolha <math>T</math></b>	<b>16</b>
II. 3.1. Algoritmo do programa Bolha $T$	17
II. 3.2. Cálculo da Temperatura e Pressão de saturação	18
<b>II. 4. Cálculo do Coeficiente de Atividade</b>	<b>20</b>
<b>II. 5. Resultados e discussões</b>	<b>23</b>
<b>II. 6. Conclusões</b>	<b>27</b>
<b>III. Fundamentos de Redes Neurais Artificiais</b>	<b>29</b>
III. 1. Introdução	29

III. 2. Características principais de redes neurais, Definição	31
III. 2.1. Estrutura para a Rede Neural Artificial modelo de um Neurônio	32
III. 2.2. Topologia da Rede Neural Artificial	35
III. 3. Treinamento de Rede Neural Artificial	37
III. 3.1. Algoritmos de Treinamentos das RNA's	38
III. 3.1.1. Algoritmo <i>Backpropagation</i>	38
III. 3.1.2. Algoritmo de Treinamento de <i>Levenberg-Marquardt</i>	38
III. 3.1.3. Regularização pela Lei de Bayes, Regularização Bayesiana	39
<b>IV. Resultados e Discussões</b>	<b>43</b>
IV. 1. Dados Conjunto 1	43
<b>IV. 2. Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 1</b>	<b>48</b>
IV. 2.1. Topologia	50
IV. 2.2.1. Análise da rede R1	50
IV. 2.2.2. Análise da rede R2	53
IV. 2.2.3. Análise da rede R3	56
IV. 2.2.4. Análise da rede R4	58
<b>IV. 3. Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 2</b>	<b>62</b>
IV. 3.3.1. Análise da rede R5	63
IV. 3.3.2. Análise da rede R6	66
IV. 3.3.3. Análise da rede R7	68
IV. 3.3.4. Análise da rede R8	70

<b>IV. 4 Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 3</b>	<b>73</b>
IV. 4.4.1. Análise da rede R5'	74
IV. 4.4.2. Análise da rede R6'	76
IV. 4.4.3. Análise da rede R7'	79
IV. 4.4.4. Análise da rede R8'	81
<b>IV. 5. Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 4.</b>	<b>84</b>
IV. 5.5.1. Análise da rede R9	86
IV. 6. Análise da rede R10	88
IV. 7. Análise da rede R11	91
IV. 8. Análise da rede R12	95
IV. 9. Análise da rede R13	96
IV. 10. Análise da rede R14	98
IV. 11. Análise da rede R15	101
IV. 12. Análise da rede R16	104
IV. 13. Análise da rede R17	107
<b>V. Análise e Conclusões</b>	<b>113</b>
V. 1. Discussão dos resultados	118
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>121</b>
<b>Apêndice I - Código de treinamento da RNA</b>	<b>125</b>

## Nomenclatura

### Simbologia

$a_i$	vetor dos dados entrada da variável de entrada $i$
$A_i, B_i, C_i$	coeficientes da equação de Antoine
$b_j$	vetor de saída da rede da variável de saída $j$
$f_i$	fugacidade da espécie pura $i$
$\hat{f}_i^v$	fugacidade do componente $i$ na fase vapor saturado
$\hat{f}_i^l$	fugacidade do componente $i$ na fase líquido saturado
<b>Linear</b>	função de transferência linear
<b>Logsig</b>	função de transferência sigmoidal
<b>MSE</b>	a média do somatório do quadrado do erro;
<b>N</b>	número atual de parâmetros da rede neural
<b>n</b>	número de neurônios na camada intermediária
<b>p</b>	conjunto de vetores dos dados de entrada da RNA;
<b>pn</b>	Conjunto p normalizado
<b>P</b>	Pressão do sistema
$(P_i^{sat})$	pressão de saturação do componente $i$
<b>RNA</b>	Rede Neural Artificial
<b>SSE</b>	somatório do quadrado dos erros;
<b>SSW</b>	Somatório do quadrado dos pesos e <i>bias</i>
<b>T</b>	temperatura
<b>t</b>	conjunto de vetores dos dados de saída da RNA;
<b>Tansig</b>	função de transferência tangente hiperbólica
<b>w</b>	vetor peso da RNA

### Nomenclatura

$\gamma$	número de parâmetros efetivos da RNA
$y_i$	fração molar do componente $i$ na fase vapor
$x_i$	fração molar do componente $i$ na fase líquida

### **Letras Gregas**

$\alpha$ e $\beta$	parâmetros da função-objetivo
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente $i$ na mistura contida na fase vapor
$\gamma_i$	coeficiente de atividade do componente $i$ da fase líquida

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Número</b>	<b>Título</b>	<b>Página</b>
Figura II.1	Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário metanol-água	4
Figura II.2	Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário 1-propanol-água	5
Figura II.3	Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário acetona-clorofórmio	6
Figura II.C	Diagrama x-y da mistura azeotrópica etanol-água	7
Figura II.3.1	Diagrama de blocos para o cálculo de Bolha T	17
Figura 01:	Curva de equilíbrio do sistema binário 2-butanona-água	23
Figura 02:	Curva de equilíbrio do sistema binário 2-butanol-água	24
Figura 03:	Curva de equilíbrio do sistema binário 2-butanona-2butanol	25
Figura 04:	Curva de equilíbrio do sistema binário metanol-benzeno	25
Figura 05:	Curva de equilíbrio do sistema binário clorofórmio-metanol	26
Figura 06:	Curva de equilíbrio do sistema binário clorofórmio-benzeno	27
Figura III.1:	Rede Neural Artificial e suas interconexões	31
Figura III.2:	Neurônio Artificial	32
Figura III.2.1:	Funções de Ativação	33
Figura III.3:	Tipos de conexões entre neurônios	34

Figura III.4: Tipos de conexões por Alimentação Direta e Retro-Alimentação	34
Figura IV.I.1 Redes neurais empregadas no primeiro conjunto de treinamento	46
Figura IV.1: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R1	48
Figura IV.2: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R1	49
Figura IV.3: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R1	49
Figura IV.4: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R2	51
Figura IV.5: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R2	51
Figura IV.6: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R2	52
Figura IV.7: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R3	53
Figura IV.8: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R3	54
Figura IV.9: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R3	54
Figura IV.10: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R4	56

Figura IV.11: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R4	56
Figura IV.12: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R4	57
Figura IV.1.2: Redes neurais empregadas no segundo conjunto de treinamento	59
Figura IV.13: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5	61
Figura IV.14: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5	61
Figura IV.15: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5	62
Figura IV.16: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6	63
Figura IV.17: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6	64
Figura IV.18: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6	64
Figura IV.19: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7	65
Figura IV.20: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7	66

Figura IV.21: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7	66
Figura IV.22: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8	68
Figura IV.23: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8	68
Figura IV.24: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8	69
Figura IV.I.3 Redes neurais empregadas no terceiro conjunto de treinamento	70
Figura IV.25: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5'	71
Figura IV.26: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5'	72
Figura IV.27: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5'	72
Figura IV.28: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6'	74
Figura IV.29: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6'	74
Figura IV.30: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6'	75

Figura IV.31: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7'	76
Figura IV.32: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7'	77
Figura IV.33: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7'	77
Figura IV.34: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8'	79
Figura IV.35: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8'	79
Figura IV.36: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8'	80
Figura IV.I.4 Redes neurais empregada com uma nova variável de entrada	82
Figura IV.37: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R9	83
Figura IV.38: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R9	84
Figura IV.39: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R9	84
Figura IV.40: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R10	86

Figura IV.41: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R10	87
Figura IV.42: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R10	87
Figura IV.43: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R11	90
Figura IV.44: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R11	90
Figura IV.45: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R11	91
Figura IV.46: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R14	96
Figura IV.47: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R14	96
Figura IV.48: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R14	97
Figura IV.49: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R15	99
Figura IV.50: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R15	99
Figura IV.51: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R15	100

Figura IV.52: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R16	102
Figura IV.53: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R16	102
Figura IV.54: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R16	103
Figura IV.55: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R17	105
Figura IV.56: Comparação entre valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R17	105
Figura IV.57: Comparação entre valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R17	106
Figura V.: Diagrama de blocos mostrando os dois caminhos para estimativa do comportamento de valores de equilíbrio líquido-vapor	117

## I. – Introdução

Uma das principais dificuldades da modelagem matemática está relacionada à complexidade das equações do modelo resultante, necessitando assim de um grande esforço computacional dos cálculos. O cálculo de propriedades termodinâmicas é uma atividade básica em praticamente todas as atividades de Engenharia Química. Schmitz J. E., (2002), modelou propriedades termodinâmicas para um sistema binário (propano e propeno) via Redes Neurais Artificiais obtendo bons resultados na modelagem.

O objetivo deste trabalho é mostrar a eficiência do uso de Redes Neurais Artificiais na predição do comportamento de valores de equilíbrio líquido-vapor (composição, temperatura) do sistema ternário 2-butanol–2-butanona–água. A escolha do sistema utilizado é pelo motivo do mesmo estar disponível na literatura (GMEHLING & ONKEN, 1982), com dados experimentais representados por 4 pressões diferentes.

Neste trabalho é apresentado o comportamento de fases líquido-vapor, o cálculo de temperaturas, pressão e composição das fases de sistemas em equilíbrio líquido-vapor em pressões baixas e moderadas, (760, 600, 400 e 200 mmHg). Considerando a fase vapor como gás ideal, uma vez que a pressão utilizada é baixa (1atm), os cálculos das propriedades termodinâmicos se tornam mais simples. Já para a fase líquida fortemente não ideal devido às diferenças no tamanho e na natureza química dos compostos, as propriedades termodinâmicas foram calculadas usando o modelo de *NRTL (Non-Random-Two-Liquids)* REID R. C., (1988) & SANDLER, S.I., (1989), porque para o sistema em estudo, este modelo apresentou o menor desvio nos erros dos cálculos.

### Vantagens do uso de Redes Neurais Artificiais:

A vantagem de se usar Redes Neurais Artificiais, RNA's, na estimativa do comportamento de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário (2-butanol–2-butanona–água), é pelo motivo da mesma não precisar de modelos termodinâmicos na previsão de valores de equilíbrio líquido-vapor como, por exemplo, um procedimento de cálculos de ponto de Bolha T, cálculos de pressão de vapor, temperatura de saturação, etc. Isso porque

trabalhando com três pressões no conjunto de treinamento (dados experimentais) e uma quarta pressão sendo usada no conjunto de teste (dados experimentais), pôde-se conseguir prever propriedades termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor com valores baixos nos erros dos testes das redes neurais.

A capacidade de representar relações não lineares é uma propriedade apreciável de Redes Neurais Artificiais.

## **Capítulo II. – Método para Determinação de Propriedades Termodinâmicas**

### **II. 1. – Introdução**

Neste capítulo será apresentada uma revisão de propriedades termodinâmicas e diagramas de equilíbrio, usados para caracterização termodinâmica de misturas binária e apresentação de alguns exemplos encontrados na literatura. Vale ressaltar que somente será feita uma descrição do comportamento de misturas, mas não é o objetivo do trabalho entrar em detalhes sobre a teoria do equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor, que pode ser encontrada em livros clássicos e em artigos publicados. A intenção é aplicar os conceitos em cálculos para determinação de propriedades termodinâmicas. As propriedades termodinâmicas podem ser divididas em duas classes gerais, as intensivas e as extensivas.

#### *Propriedade Extensiva:*

Chamamos de propriedade extensiva àquela que depende do tamanho (extensão) do sistema ou volume de controle. Assim, se subdividirmos um sistema em várias partes e se o valor de uma dada propriedade for igual à soma das propriedades das partes, esta é uma variável extensiva. Por exemplo: Volume, Massa, etc.

#### *Propriedade Intensiva:*

Ao contrário da propriedade extensiva, a propriedade intensiva, independe do tamanho do sistema. Exemplo: Temperatura, Pressão etc.

O diagrama de equilíbrio líquido vapor ( $x$ - $y$ ), apresentado na Figura II.1(a) para a mistura binária *metanol-água*, a 1 atm é um exemplo de comportamento ideal. Na Figura II.1(b) é mostrado o diagrama de temperatura ( $T$ - $x$ - $y$ ) para o mesmo sistema. Na Figura II.1(b), a curva superior corresponde à curva do ponto de orvalho e a curva inferior à curva do ponto de bolha. Os pontos da curva de ponto de bolha correspondem ao estado de

líquido saturado, e todos os pontos abaixo desta curva estão no estado de líquido subresfriado. Analogamente, a curva de ponto de orvalho corresponde aos pontos para o estado de vapor saturado, enquanto os pontos acima desta curva correspondem o vapor superaquecido. Qualquer ponto entre as duas curvas apresenta líquido-vapor. Os diagramas de equilíbrio a seguir representam os dados experimentais de sistemas binários obtido na literatura (GMEHLING, J.; ONKEN, U., 1982).

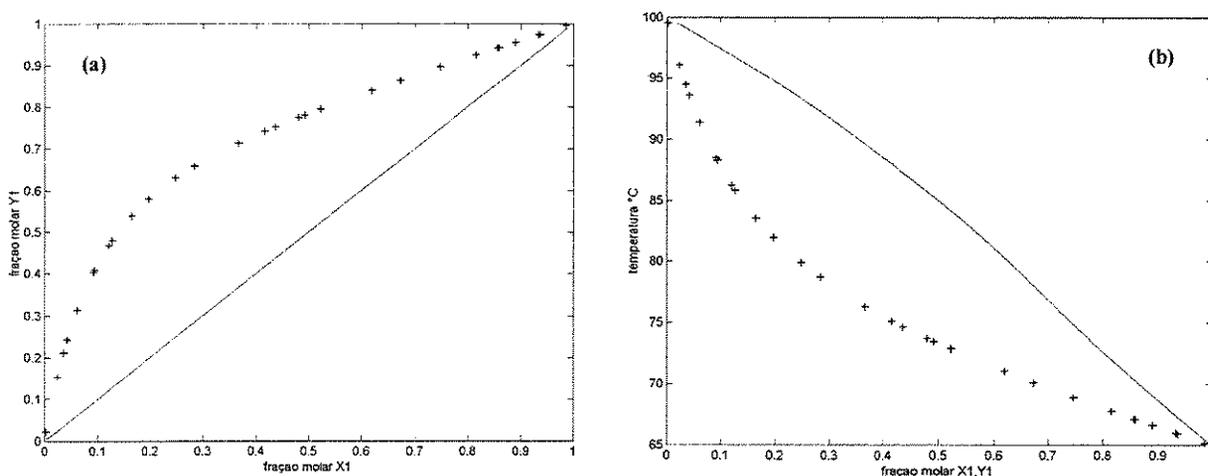


Figura II.1: Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário metanol(1) água(2). a)  $x$ - $y$  b)  $T$ - $x$ - $y$ .

(GMEHLING, J.; ONKEN, U., 1982)

Na interpretação dos diagramas de equilíbrio binários, a linha diagonal corresponde aos valores onde a composição na fase líquida é igual à composição na fase vapor ( $x_1=y_1$ ). A seguir serão citados alguns exemplos de misturas não ideais.

A Figura II.2 (a) mostra o diagrama da curva de equilíbrio ( $x$ - $y$ ) para o sistema *1-propanol-água* a 1 atm. A Figura II.2 (b) mostra o diagrama da curva de equilíbrio ( $T$ - $x$ - $y$ ) para o mesmo sistema. Neste caso observa-se a formação de azeótropo no ponto onde a curva de equilíbrio corta a linha da diagonal.

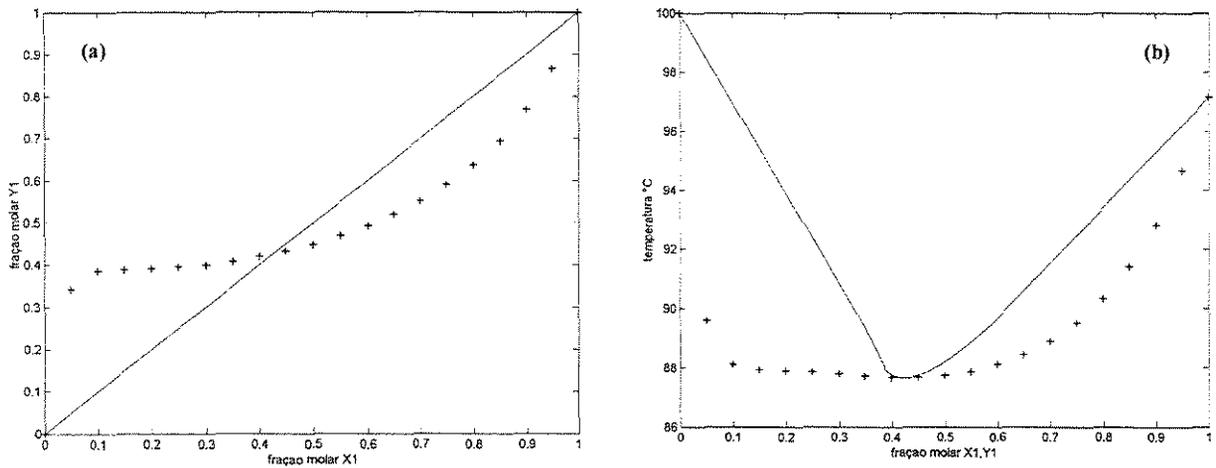


Figura II.2: Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário 1-propanol(1) água(2). a)  $x-y$  b)  $T-x-y$ .

(GMEHLING, J.; ONKEN, U., 1982)

Uma mistura azeotrópica ocorre quando a composição da fase líquida é igual à composição da fase vapor para um determinado ponto da curva de equilíbrio, como mostra a Figura II.2 (a) e (b). Considerando o diagrama ( $T-x-y$ ) para esta mistura, Figura II.2 (b), observa-se que a temperatura de ponto de bolha do azeótropo é igual a temperatura do ponto de orvalho e corresponde ao menor valor do diagrama. Para este sistema o azeótropo é denominado azeótropo de mínimo ponto de ebulição.

As Figuras II.3 (a) e (b) representam os diagramas de equilíbrio ( $x-y$ ) e ( $T-x-y$ ) para a mistura *acetona-clorofórmio* a 1 atm, respectivamente. Neste caso, a temperatura do azeótropo é maior dentro do sistema, e assim, o azeótropo é dito de máximo ponto de ebulição.

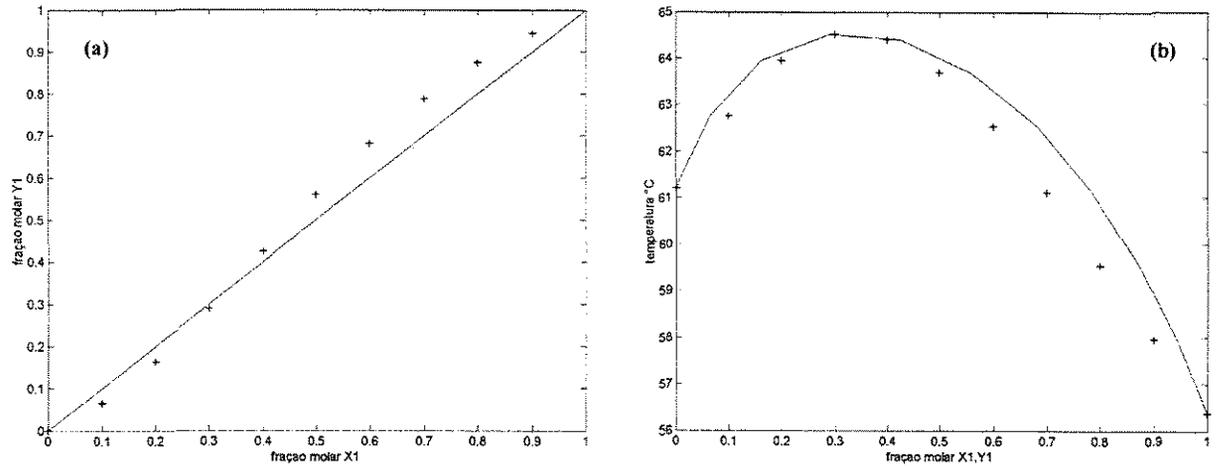


Figura II.3: Curva de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário acetona(1) clorofórmio(2). a)  $x-y$  b)  $T-x-y$ .

(GMEHLING, J.; ONKEN, U., 1982)

Em alguns casos, a mistura apresenta alto desvio positivo em relação à idealidade, isso faz com que os componentes não sejam completamente solúveis na fase líquida (miscibilidade parcial), ou seja, para determinadas condições de pressão e temperatura ocorre uma separação na fase líquida e o sistema pode apresentar até três fases: a fase vapor mais duas fases líquidas, sendo cada uma delas rica em um dos componentes da alimentação. Podemos citar como exemplo o sistema binário *isobutanol-água* TREYBAL, R. E., (1981). O ternário *etanol-água-benzeno* é um exemplo deste tipo de sistema, o mesmo mostra azeótropos binários e para uma determinada faixa de composições há uma região de miscibilidade parcial.

Para a separação de misturas que apresentam comportamento não ideal são usados processos como: destilação azeotrópica, destilação extrativa, extração líquido-líquido, entre outros. Torna-se então, importante fazer a caracterização de sistemas para a orientação da escolha de processo de separação. É claro que esta escolha depende de outros fatores como a análise do comportamento do sistema em estudo.

## II. 1.2. - Misturas Azeotrópica

(SMITH, J. M., 2002, KISTER, HENRY.,1992)

Azeótropo é uma palavra de origem grega e pode ser traduzida como “aquele que não sofre mudança ao ferver”, isso significa que o vapor emitido tem a mesma composição do líquido (WIDAGDO & SEIDER, 1996).

Num diagrama de fases ( $T-x-y$ ) a P constante de um determinado sistema no ponto onde ( $x_i = y_i$ ) (composições da fase líquida e vapor respectivamente), as curvas dos pontos de orvalho e de bolha são tangentes à mesma linha horizontal. Um líquido em ebulição com esta composição produz um vapor com exatamente a mesma composição e, conseqüentemente, o líquido não muda de composição à medida que ele evapora. Uma vez que a composição azeotrópica de líquido e vapor é alcançada, os componentes não podem ser separados na pressão dada. Isso porque os diagramas de fase indicam as fases presentes em equilíbrio termodinâmico, assim, dada uma determinada temperatura e composição, é possível calcular que fases serão formadas e em que quantidades. Um exemplo de uma curva de equilíbrio que exhibe comportamento azeotrópico pode ser visualizado na figura II.C.

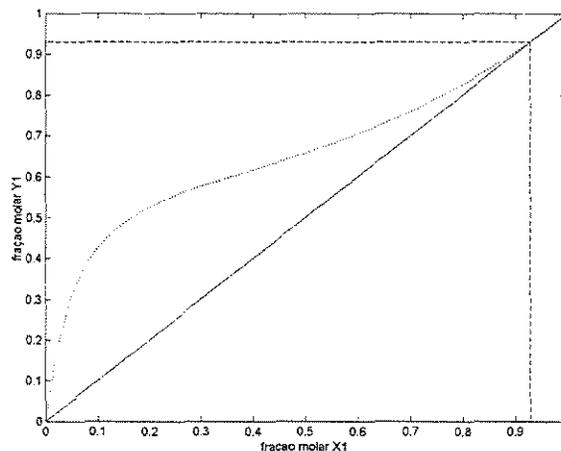


Figura II. C – Diagrama X-Y da mistura azeotrópica etanol (1) água (2)

(GMEHLING, J.; ONKEN, U., 1982)

## II. 2. – Equilíbrio de Fases

(SMITH, J. M. 2002, PRAUSNITZ, J.M., 1986)

Considere um sistema no qual não se observam quaisquer modificações ao longo do tempo. Então, as suas propriedades podem ser medidas, ou calculadas, através de todo o sistema obtendo-se um conjunto de valores que descrevem completamente a condição ou estado do sistema, que se designa um *estado de equilíbrio*. Num dado estado de equilíbrio todas as propriedades têm valores fixos. Basta que, apenas, o valor de uma propriedade do sistema se altere para o sistema mudar de estado. Um sistema é constituído por uma única fase (fase homogênea) se tiver a mesma composição química e onde as propriedades intensivas são as mesmas em toda parte. Quando estão presentes duas ou mais fases (fase heterogênea) o sistema consiste de  $\pi$  fases e  $m$  componentes descrito da seguinte maneira:

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

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

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)}$$

$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot$$

$$\mu_m^{(1)} = \mu_m^{(2)} = \dots = \mu_m^{(\pi)}$$

onde, o sobrescrito em parênteses indica a fase e o subscrito indica os componentes. Este conjunto de equações fornece um critério básico para o equilíbrio de fases.

Quando as fases não estão em equilíbrio, ocorre transferência de massa entre as fases. Um sistema em equilíbrio é aquele que se mantém em condições nas quais não há

tendências para ocorrer uma modificação de estado, ou seja, todas as forças entre eles estão completamente equilibradas.

Uma vez que os sistemas termodinâmicos de maior interesse prático são isobáricos e isotérmicos, a função termodinâmica da energia de *Gibbs* é a mais utilizada nos cálculos de equilíbrio de fases. Neste caso o processo de recondução do sistema ao estado de equilíbrio ocorre com a diminuição da energia de *Gibbs*, que possui o valor mínimo na condição de equilíbrio, sendo válida a seguinte expressão:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (\text{II. 1}).$$

A condição de mínimo da energia de *Gibbs* é uma condição necessária e suficiente para garantir o estado de equilíbrio e estabilidade do sistema.

Múltiplas fases nas mesmas *T* e *P* estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie constituinte é a mesma em todas as fases. Este critério de equilíbrio é normalmente utilizado por Engenheiros Químicos na resolução de problemas envolvendo equilíbrio de fases. O critério de equilíbrio de fases líquido-vapor multicomponente pode ser descrito pela equação (II. 2). Segundo SMITH, J. M. (2002) as fases de líquido saturado e vapor saturado coexistem em equilíbrio, a igualdade de fugacidades é um critério de equilíbrio líquido-vapor como mostra a equação (II. 2), abaixo.

Com os resultados obtidos com o cálculo do ponto de Bolha *T* é possível traçar os diagramas *x-y* e *T-x-y* para as misturas de interesse.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{II. 2}).$$

$$\hat{f}_i = f(T, P, x_i)$$

Onde,

$\hat{f}_i^v$  é a fugacidade do componente *i* na fase vapor saturado;

$\hat{f}_i^l$  é a fugacidade do componente  $i$  na fase líquido saturado.

A fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase vapor,  $\hat{f}_i^v$  está relacionada às variáveis de temperatura, pressão e composição através da equação (II.3)

$$\hat{f}_i^v = y_i \hat{\phi}_i P \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 3}).$$

$$\hat{\phi}_i = f(y_i, P, T)$$

Onde,

$y_i$  = Fração molar do componente  $i$  na fase vapor;

$\hat{\phi}_i$  = Coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase vapor, sendo obtido a partir de relações  $P$ - $V$ - $T$ - $y_i$ ;

$P$  = Pressão do sistema.

---

A fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase líquida,  $\hat{f}_i^l$  pode ser relacionada às variáveis de temperatura e composição através da equação (II.4).

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i \quad (\text{II. 4}).$$

Onde,

$x_i$  = Fração molar do componente  $i$  na fase líquida;

$f_i$  = Fugacidade da espécie pura  $i$ .

$\gamma_i = f(P, T, x_i)$  = Coeficiente de atividade da fase líquida.

Pela equação (II.4), a fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase líquida é obtida a partir do respectivo coeficiente de atividade da fase líquida,  $\gamma_i$ , e da respectiva fugacidade líquida de referência,  $f_i$ . O coeficiente de atividade depende da temperatura e composição da fase líquida e pode ser relacionado à energia de *Gibbs* em excesso através da expressão (II. A.I).

$$\left( \frac{\partial(G_i^E / RT)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \ln \gamma_i \quad (\text{II.A.I})$$

Pode-se calcular o equilíbrio líquido-vapor utilizando a condição de igualdade entre as equações(II. 3) e (II. 4), neste caso, o cálculo é efetuado pela denominada abordagem  $\gamma - \hat{\phi}$ . Em processos que ocorrem em condições de pressões baixas e moderadas, a abordagem  $\gamma - \hat{\phi}$  é a mais empregada e foi escolhida para este trabalho.

De acordo com a equação (II. 2), as equações (II. 3) e (II. 4) devem ser iguais, assim temos,

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 5}).$$

Os sobrescritos  $v$  e  $l$  não são utilizados nesta expressão porque é suposto que  $\hat{\phi}_i$  se refere à fase vapor e que  $\gamma_i$  e  $f_i$  são propriedades dos componentes na fase líquida.

Considerando como referência o estado do componente  $i$  na condição de líquido puro na temperatura do sistema, o cálculo da fugacidade líquida de referência é efetuado utilizando a seguinte equação:

Por definição tem-se que,

$$f_i = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{II. 6}).$$

Onde a exponencial é conhecida como fator de correção de Poynting.

Utilizando a equação (II. 6) para  $f_i$ , obtém-se

$$\Phi_i y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Onde

$$\Phi_i \equiv \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp\left[-\frac{V_i^l (P - P_i^{sat})}{RT}\right] \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Como o fator de Poynting (representado pela exponencial) em pressões baixas e moderadas é diferente da unidade em somente alguns milésimos, a sua omissão introduz um erro desprezível e simplifica esta equação para

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}}, \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Onde,

$\Phi_i$  = a razão de coeficientes de fugacidade

$\phi_i^{sat}$  = coeficiente de fugacidade do componente  $i$  no estado de saturação.

$\hat{\phi}_i$  = Coeficiente de fugacidade da espécie  $i$  em solução.

Diante de algumas simplificações as equações se tornam mais simples de serem resolvidas matematicamente. Uma equação para o equilíbrio líquido-vapor à pressões baixas é obtida supondo o modelo de gás ideal para a fase vapor, implicando que  $\Phi_i = 1$ . E ainda desprezando o fator de correção de Poynting temos:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 7}).$$

Desta forma pode-se explicitar  $y_i$  de acordo com a equação (II. 8).

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 8}).$$

## II. 2.1 – Modelos Termodinâmicos das Fases Vapor e Líquida

(SMITH, J. M. 2002, PRAUSNITZ, J.M., 1986)

### II. 2.1.1 – Fase Vapor

O coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na mistura contida na fase vapor  $\hat{\phi}_i^V$ , que aparece na expressão (II.3), pode ser calculado pela equação (II.9), dada a seguir, se dispõe de uma equação do tipo  $P=f(T, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$ :

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{1}{RT} \int \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (\text{II. 9})$$

Muitas relações P-V-T têm sido propostas na literatura. A maioria delas, no entanto, são ou totalmente ou parcialmente empíricas e são obtidas a partir de considerações com pouco fundamento teórico, impossibilitando seu uso generalizado.

Neste trabalho, foram analisadas situações na condição de pressão próxima a atmosférica, condição em que a fase vapor pode ser considerada ideal com  $\hat{\phi}_i^V$  assumindo o valor unitário.

### **II. 2.2.1 – Fase Líquida**

(SMITH, J. M. 2002, PRAUSNITZ, J.M., 1986)

A expressão para o coeficiente de atividade em função da temperatura T e fração molar  $x_i$  é geralmente obtida a partir de um modelo para a energia de *Gibbs* em excesso, conforme a equação (II.A.I). Nestes modelos, a energia de interação entre as moléculas é considerada na forma de parâmetros de interação binários, que são obtidos a partir do ajuste de dados experimentais, distinguindo-se dois tipos:

1– modelos que contêm parâmetros obtidos no ajuste de dados experimentais de equilíbrio do sistema em estudo. Exemplos destes modelos são as equações de *Margules, van Lar, Wilson, UNIQUAC e NRTL*;

2– modelos que contêm parâmetros obtidos do ajuste de dados experimentais de equilíbrio dos grupos presentes nas moléculas que constituem cada componente do sistema em estudo. Exemplos destes modelos são os denominados métodos de contribuição de grupos *UNIFAC e ASOG*.

Neste trabalho utilizou o modelo de *NRTL (Non Random Two Liquids)* para o cálculo do coeficiente de atividade porque além de ser uma equação capaz de representar bem o comportamento da fase líquida, para o sistema em estudo este modelo apresenta o menor desvio nos erros dos cálculos.

### **II. 2.2.2 – Modelo *NRTL (Non Random Two Liquids)***

(RENON & PRAUSNITZ, 1968, SMITH, 2000, & GMEHLING, J.; ONKEN, U. 1982).

Na literatura são apresentados vários modelos termodinâmicos que apresentam a vantagem de previsão do equilíbrio líquido-vapor multicomponente utilizando somente informações experimentais de sistemas binários para os cálculos dos coeficientes de

atividade da fase líquida. Assim, neste trabalho o modelo termodinâmico escolhido para a representação da fase líquida foi o modelo *NRTL* (*Non Random Two Liquids*). A equação de *NRTL* para o cálculo do coeficiente de atividade num sistema multicomponente é:

$\gamma_i$  = Coeficiente de atividade da fase líquida do componente i

$$\ln \gamma_i = \left( \frac{\sum_{j=1}^{\tau} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{j=1}^{\tau} x_j G_{ji}} \right) + \sum_{j=1}^{\tau} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{j=1}^{\tau} x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{\tau} x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^{\tau} x_k G_{kj}} \right) \quad (\text{II. 10}).$$

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT}$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT}$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$\tau_{ii} = \frac{a_{ii}}{RT} = 0$$

$$a_{ii} = \alpha_{ii} = 0$$

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$$

$$\ln G_{ji} = -\alpha_{ji} \tau_{ji}$$

$$\ln G_{ii} = -\alpha_{ii} \tau_{ii}$$

$$\ln G_{ii} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji};$$

Neste modelo os parâmetros ajustáveis aos dados experimentais são os parâmetros binários  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$  contido na equação acima para os sistemas *2-butanol-2-butanona-água*, e *clorofórmio-metanol-benzeno*, foram dados em cal/mol obtidos na literatura GMEHLING, J.; ONKEN, U. (1982). A constante dos gases  $R=1,98721$  cal/mol K, a temperatura T em K e a pressão P em 1 atm. Para o sistema *2-butanol-2-butanona-água*, as pressões utilizadas foram de 760, 600, 400 e 200 mmHg.

### **II. 3. – Algoritmo de cálculo Bolha $T$**

(SMITH, J. M. 2002, 1987, PRAUSNITZ, J. M. 1986)

Problemas envolvendo o equilíbrio líquido-vapor para os cálculos de pontos de orvalho e ponto de bolha normalmente tem interesse para a engenharia. Há quatro classes de problemas deste tipo:

*BOLHA P*: cálculo de  $(y_i)$  e  $P$ , dados  $(x_i)$  e  $T$ ;

*ORVALHO P*: cálculo de  $(x_i)$  e  $P$ , dados  $(y_i)$  e  $T$ ;

*BOLHA T*: cálculo de  $(y_i)$  e  $T$ , dados  $(x_i)$  e  $P$ ;

*ORVALHO T*: cálculo de  $(x_i)$  e  $P$ , dados  $(y_i)$  e  $P$ .

O ponto de bolha corresponde ao ponto em que se forma a primeira bolha de vapor no líquido. Por definição um líquido na temperatura do ponto de bolha está em equilíbrio com a primeira bolha de vapor formada ao aquecer o líquido, a uma dada pressão. Então seja  $x_i$  a fração molar de um líquido, à pressão total  $P$ . Ao aquecer este líquido, a temperatura sobe até se atingir a temperatura do ponto de bolha, para a qual tem início o processo de vaporização. Defini-se que, um vapor encontra-se na temperatura do ponto de orvalho quando está em equilíbrio com a primeira gota de líquido formada ao resfriar esse vapor à pressão constante  $P$ . Diante das classes de problemas envolvendo equilíbrio líquido-vapor citado acima, neste trabalho utilizou-se o cálculo do ponto de bolha  $T$ .

A resolução de equações de equilíbrio líquido-vapor pode ser feita através do cálculo dos pontos de bolha de uma dada mistura. Para resolver os problemas de cálculo Bolha  $T$  são especificadas as variáveis  $x_i$  (fração molar do componente  $i$  na fase líquida) e a pressão  $P$  calculando com isso a temperatura de bolha  $T$  e  $y_i$  (fração molar do componente  $i$  na fase vapor) em equilíbrio. Todos estes cálculos necessitam de esquemas iterativos em função da complexa funcionalidade das equações apresentadas a seguir.

### II. 3.1 – Algoritmo do programa Bolha $T$

(SMITH, J. M. 2002, 1987, PRAUSNITZ, J. M. 1986)

O diagrama de blocos para o cálculo do Bolha  $T$  está representado na Figura II.3.1.

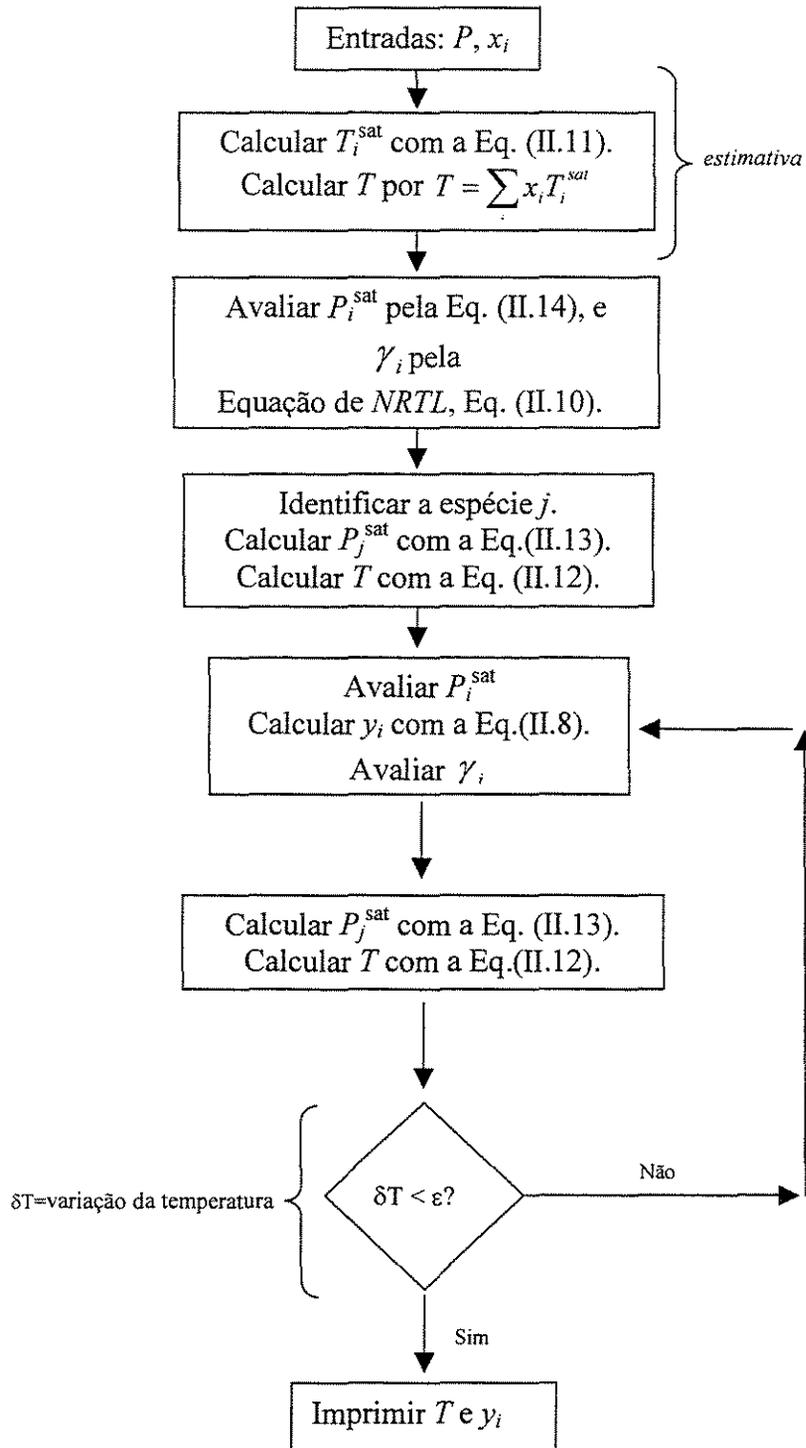


Figura II.3.1. Diagrama de blocos para o cálculo de Bolha  $T$ .

## II. 3.2 – Cálculo da Temperatura e Pressão de Saturação

(SMITH, J. M. 2002, 1987, PRAUSNITZ, J. M. 1986)

O termo designa a temperatura na qual se dá a vaporização de uma substância pura a uma dada pressão. Essa pressão é chamada “*pressão de saturação*” para a temperatura dada.

O cálculo da temperatura de saturação de misturas líquidas é um problema comum em Engenharia Química.

A temperatura de saturação de um componente puro à pressão  $P$  pode ser calculada através da equação de Antoine, equação (II. 11). As pressões de vapor das espécies puras são normalmente calculadas por equações que fornecem as  $P_i^{sat}$  como funções de temperatura. A equação comumente usada é a de Antoine.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 11}).$$

Onde,  $A_i$ ,  $B_i$  e  $C_i$  são constantes conhecidas.

$(P_i^{sat})$  = pressão de saturação do componente  $i$  em (mmHg);

$A_i, B_i, e C_i$  = coeficientes da equação de Antoine;

$T$  = temperatura em ( $^{\circ}\text{C}$ ).

A temperatura correspondente à pressão de vapor  $P_j^{sat}$  é também encontrada a partir da equação de Antoine apresentada na equação (II.12)

$$T = \frac{B_j}{A_j - \ln P_j^{sat}} - C_j \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 12}).$$

Como neste programa a temperatura deve ser encontrada e as pressões de vapor dependem de  $T$ , os cálculos são significativamente facilitados com a introdução de razões entre pressões de vapor, equação (II. 13).

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum_i \left( \frac{x_i \gamma_i}{\Phi_i} \right) \left( \frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}} \right)} \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (\text{II. 13}).$$

O coeficiente de atividade foi obtido a partir do modelo de *NRTL* segundo a equação (II. 10).

Neste programa a iteração é controlada por  $T$ , e para uma estimativa inicial utilizou uma média ponderada das temperaturas de saturação dos componentes da mistura.

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat}$$

onde  $T_i^{sat}$  são determinadas através da equação (II. 11), com este valor inicial de  $T$  encontramos valores para  $P_i^{sat}$  utilizando a equação de Antoine e valores para  $(\gamma_i)$  a partir de correlações para o coeficiente de atividade e os  $(y_i)$  calculados pela equação (II. 8). A interação então leva aos valores finais de  $T$  e  $(y_i)$ .

Para o sistema ternário *2-butanol-2-butanona-água*, as pressões utilizadas foram de 760, 600, 400 e 200 mmHg), a constante dos gases  $R=1,98721$  cal/mol K a temperatura  $T$  expressa em K obtidos do GMEHLING & ONKEN, (1982). Para o sistema *clorofórmio-metanol-benzeno* a pressão está quantificada em 760 mmHg. Os valores dos parâmetros estão descritos na tabela I, II, III, III.1, III.2 e III.3, respectivamente.

Tabela I. Constantes de Antoine dos componentes do sistema ternário *2-butanol-2-butanona-água*, a temperatura T em (°C) e a pressão P em (760, 600, 400 e 200 mmHg) obtidos do (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes	A	B	C
2-butanol	7,47429	1314,188	186,500
2-butanona	7,06356	1261,340	221,969
água	8,07131	1730,630	233,426

Tabela II. Constantes de Antoine dos componentes do sistema ternário *clorofórmio-metanol-benzeno*, a temperatura T em (°C) e a pressão P em (760 mmHg) obtidos do (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes	A	B	C
Clorofórmio	6,95465	1170,966	226,232
Metanol	7,76879	1408,360	223,600
Benzeno	6,87987	1196,760	219,161

## II. 4 – Cálculo do Coeficiente de Atividade

### Modelo *NRTL*

$$\ln \gamma_i = \left( \frac{\sum_{j=1}^{\tau} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{j=1}^{\tau} x_j G_{ji}} \right) + \sum_{j=1}^{\tau} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{\tau} x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{\tau} x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^{\tau} x_k G_{kj}} \right)$$

$\gamma_i$  = Coeficiente de atividade da fase líquida do componente i

$$\tau_{ij} = \frac{a_{ij}}{RT}$$

$$\tau_{ji} = \frac{a_{ji}}{RT}$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$$\tau_{ii} = \frac{a_{ii}}{RT} = 0$$

$$a_{ii} = \alpha_{ii} = 0$$

$$\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$$

$$\ln G_{ji} = -\alpha_{ji} \tau_{ji}$$

$$\ln G_{ii} = -\alpha_{ii} \tau_{ii}$$

$$\ln G_{ii} = 0$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji};$$

Tabela III. - Parâmetros binários *NRTL* do sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água com a pressão de 760 mmHg, (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes ij	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$\alpha_{ij}$
2-butanol-2butanona	728,445	-366,006	0,300
2-butanol-água	193,647	2219,890	0,336
2-butanona-água	132,891	2377,573	0,262

Tabela III.1 - Parâmetros binários *NRTL* do sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água, com a pressão  $P$  de 600 mmHg obtidos do (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes ij	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$\alpha_{ij}$
2-butanol-2butanona	1301,954	-644,245	0,274
2-butanol-água	16,739	2373,813	0,291
2-butanona-água	321,976	2243,562	0,292

Tabela III.2 – Parâmetros binários *NRTL* do sistema ternário *2-butanol-2-butanona-água*, com a pressão *P* de 400 mmHg obtidos do (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes ij	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$\alpha_{ij}$
<i>2-butanol-2butanona</i>	893,024	-391,502	0,308
<i>2-butanol-água</i>	-47,073	2502,797	0,275
<i>2-butanona-água</i>	197,260	2273,507	0,262

Tabela III.3 – Parâmetros binários *NRTL* do sistema ternário *2-butanol-2-butanona-água*, com a pressão *P* de 200 mmHg obtidos do (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes ij	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$\alpha_{ij}$
<i>2-butanol-2butanona</i>	327,516	81,797	0,245
<i>2-butanol-água</i>	96,550	2122,216	0,317
<i>2-butanona-água</i>	110,480	2190,829	0,283

Tabela III.4 Parâmetros binários *NRTL* do sistema ternário *clorofórmio-metanol-benzeno*, com a pressão *P* de 760 mmHg obtidos do (GMEHLING & ONKEN, 1982).

Componentes ij	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$\alpha_{ij}$
<i>Clorofórmio-metanol</i>	537,742	321,899	0,304
<i>Clorofórmio-benzeno</i>	731,180	-733,661	0,292
<i>Metanol-benzeno</i>	515,940	839,338	0,290

## II. 5. – Resultados e discussões

O sistema ternário em estudo *2-butanona-2-butanona-água* mostra dois azeótropos binários entre o *2-butanona-água* e as misturas de *2-butanona-água*. O sistema ternário *clorofórmio-metanol-benzeno* também apresenta dois azeótropos binários entre o *clorofórmio-metanol* e o *metanol-benzeno*.

Para verificar os pontos de azeotropia do sistema foi feito um levantamento dos diagramas de equilíbrio líquido-vapor dos binários que representam o sistema. Na literatura foram encontrados dados experimentais de equilíbrio, no entanto, o mesmo procedimento proposto acima para obter as propriedades termodinâmicas para o sistema ternário foi aplicado para os sistemas binários. Para a construção das curvas de equilíbrio ( $x-y$ ), foi utilizado o programa bolha  $T$ , ou seja, a partir de dados de  $x_i$  (fração molar do componente  $i$  na fase líquida) e  $P$  (pressão do sistema em mmHg), foram obtidos os valores de  $y_i$  (fração molar do componente  $i$  na fase vapor) e Temperatura do equilíbrio líquido-vapor. Os parâmetros usados nos sistemas binários para a realização destes cálculos foram os parâmetros dos próprios binários.

A Figura 01 mostra o diagrama da curva de equilíbrio ( $x-y$ ) do sistema binário *2-butanona-água*, com dados experimentais e calculados com o programa bolha  $T$ .

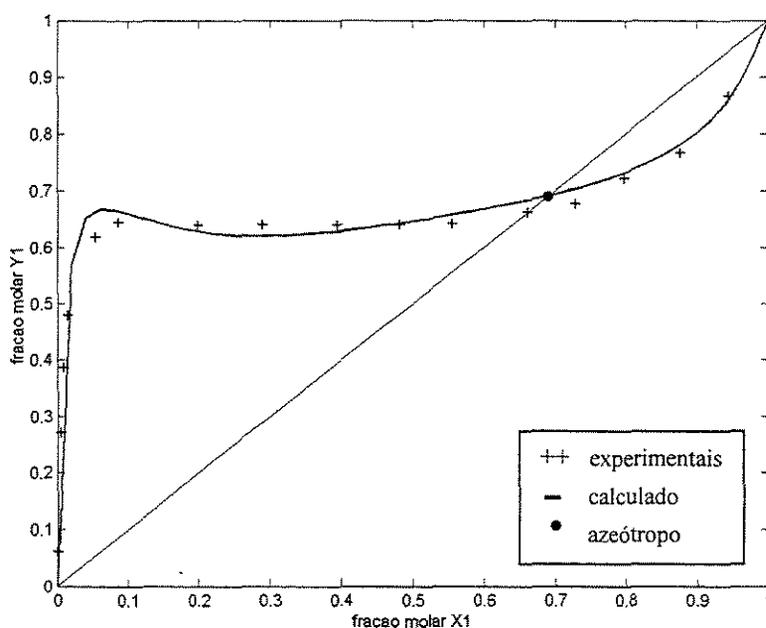


Figura 01: Curva de equilíbrio do sistema binário 2-butanona(1) água(2).

De acordo com a Figura 01 pode-se observar que o ponto de azeotropia ocorre quando a fração molar do *2-butanona* for igual a 0,70. E a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor extraído da referência do *DECHEMA*, construiu-se o diagrama de fases para o sistema binário *2-butanona-água*, observando-se boa concordância entre a curva calculada e os valores experimentais nas regiões de equilíbrio líquido-vapor, assim, é possível assegurar o bom desempenho dos cálculos do programa bolha *T* para tal sistema.

A Figura 02 mostra o diagrama da curva de equilíbrio (*x-y*) do sistema binário *2-butanol-água*, com dados experimentais e calculados com o programa bolha *T*.

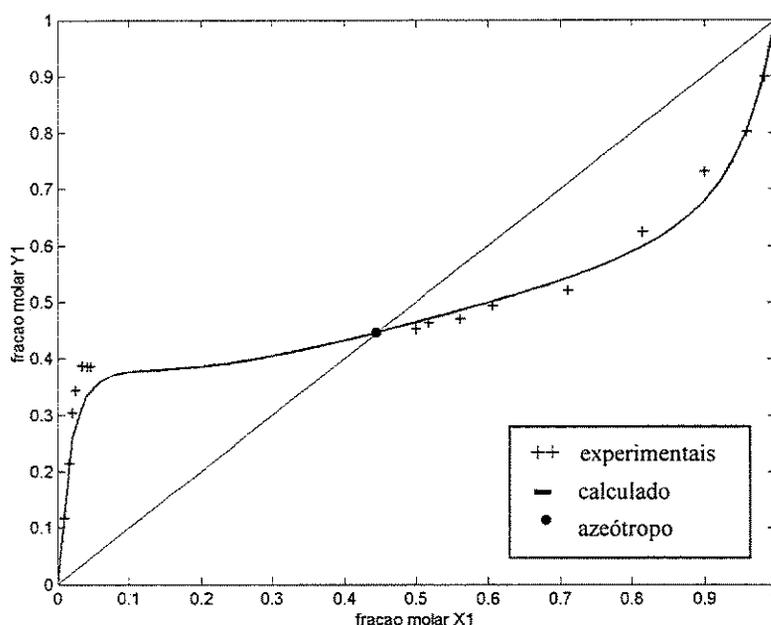


Figura 02: Curva de equilíbrio do sistema binário 2-butanol(1) água(2).

A Figura 02 mostra que o ponto de azeotropia ocorre quando a fração molar do *2-butanol* for igual a 0,46. Observando os dados experimentais e calculados para este sistema, observa-se o bom desempenho nos cálculos do programa bolha *T*. Para o sistema binário *2-butanona-2-butanol*, Figura 03, verifica-se também o bom desempenho do programa bolha *T* e uma boa concordância entre a curva calculada e os valores experimentais podendo observar que, para este binário não há formação de azeótropo.

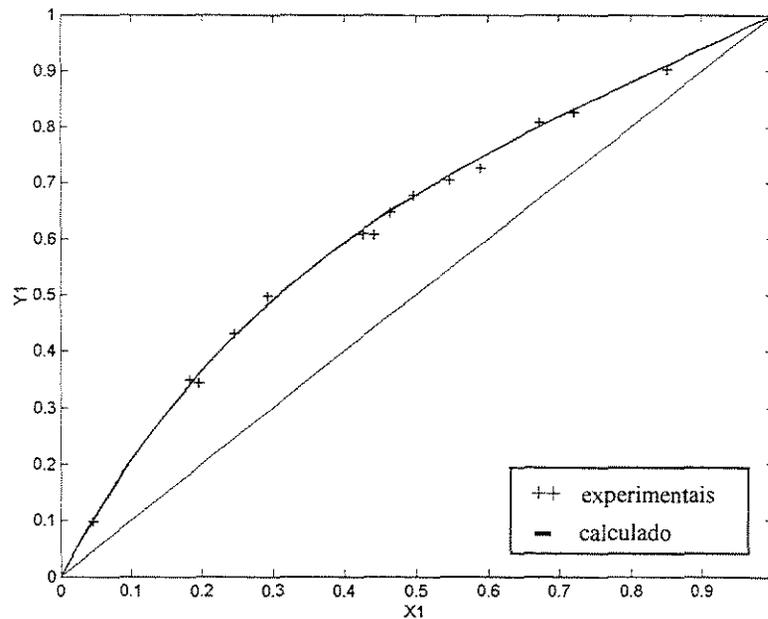


Figura 03: Curva de equilíbrio do sistema binário 2-butanona(1) 2butanol(2).

A Figura 04 mostra o diagrama da curva de equilíbrio ( $x$ - $y$ ) do sistema binário *metanol-benzeno*, contendo dados experimentais e calculados com o programa bolha T.

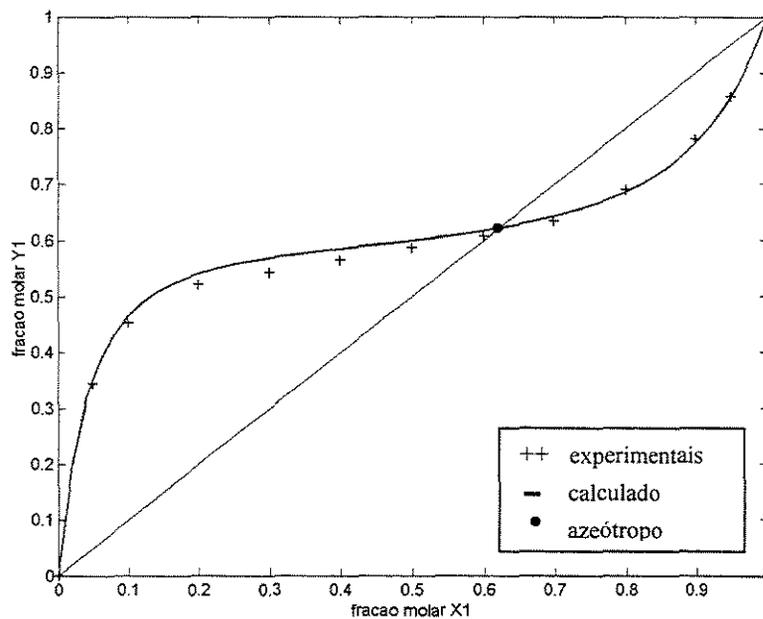


Figura 04: Curva de equilíbrio de sistema binário metanol(1) benzeno(2).

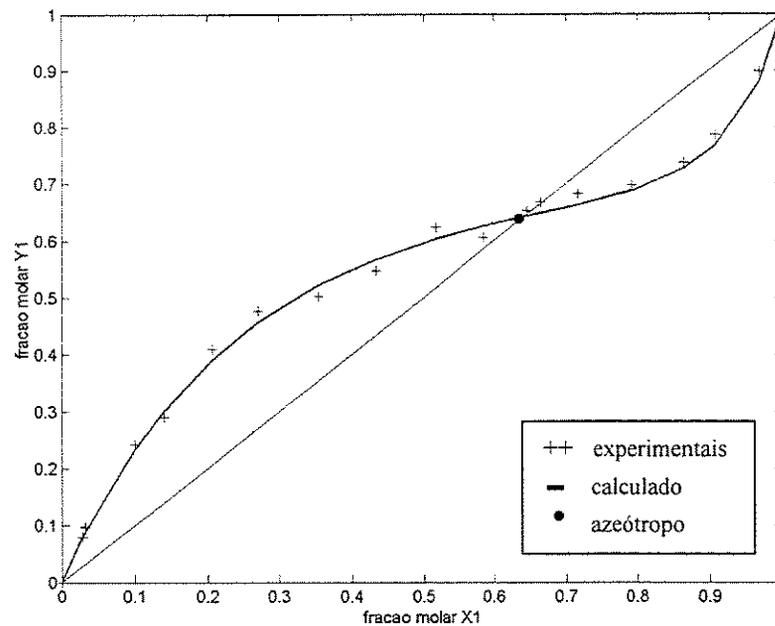


Figura 05: Curva de equilíbrio do sistema binário clorofórmio(1) metanol(2).

Para os sistemas binário metanol–benzeno, Figura 04, e *clorofórmio-metanol*, Figura 05, pode-se observar que o azeótropo ocorre quando a fração molar do *metanol* for 0,63 e do *clorofórmio* for 0,65 respectivamente. Os dados para a construção dos diagramas de fases foram extraídos da literatura e os parâmetros usados foram dos próprios pares de binários.

Comparando-se os resultados da composição da fase vapor calculado pelo programa bolha T com os dados da composição da fase líquida, pode-se determinar a composição azeotrópica se existir.

Para o sistema binário *clorofórmio-benzeno* não foram encontrados os valores experimentais. Assim os cálculos do programa bolha T foram utilizados para estimar o comportamento como mostra o diagrama da curva de equilíbrio ( $x-y$ ), Figura 06. Já para este sistema, os parâmetros do ternário foram usados na construção do diagrama de fases binários *clorofórmio-benzeno*. Com este procedimento, o sistema aparentemente não apresenta azeótropo.

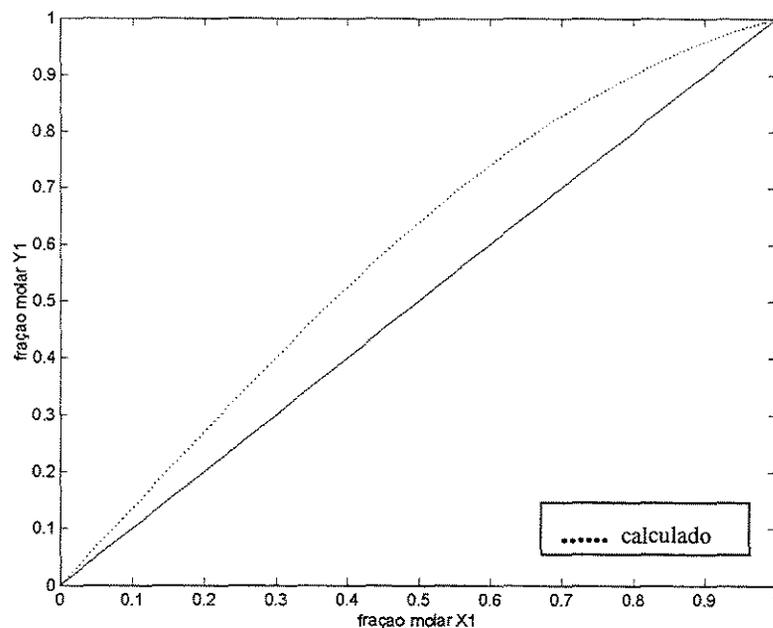


Figura 06: Curva de equilíbrio do sistema binário clorofórmio(1) benzeno(2).

## II. 6. –Conclusões

Neste capítulo foi apresentada uma revisão de propriedades termodinâmicas e diagramas de equilíbrio usados para caracterização de sistemas binários encontrados na literatura. Assim foi desenvolvido um algoritmo para o cálculo do ponto de bolha T dos sistemas em estudo, onde se mostrou eficiente no cálculo das propriedades quando os modelos termodinâmicos adequados ao equilíbrio de fases foram utilizados, o que correspondeu uma boa representação do equilíbrio líquido-vapor. A eficiência do modelo escolhido para representar o comportamento da fase líquida e vapor pode ser vista nos resultados finais do programa. Construíram-se diagramas de fases a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, e, contudo, pode-se observar uma boa concordância entre os valores da curva calculada pelo programa com os dados experimentais, assegurando o bom desempenho dos cálculos do programa bolha T podendo ser verificado nas Figuras de 01 a 05.

A importância do bom desempenho, ou seja, de bons resultados nos cálculos do programa bolha T é pelo motivo dos mesmos serem usados na aplicação de redes neurais para o sistema de equilíbrio em estudo onde será apresentado no próximo capítulo. O emprego destas redes será testado na predição de propriedades termodinâmicas.



## **Capítulo III. – Fundamentos de Redes Neurais**

### **III.1. – Introdução, um breve histórico.**

(HAYKIN S., 2001, DE CASTRO L.N., 1998.)

Redes neurais artificiais (RNA's), conhecidas também por neurocomputação, processamento paralelo distribuído é o nome dado ao conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano.

Uma rede neural artificial pode ser considerada como sendo um sistema dinâmico não linear de grande escala, consistindo de um grande número de elementos simples de processamento chamados nós ou neurônios, os quais estão interconectados de alguma maneira através de pesos ajustáveis. A principal característica da rede neural é o processamento paralelo. O seu objetivo é estabelecer uma relação, linear ou não, entre um conjunto de dados de entrada e uma correspondente saída ou resposta. Para isto, são utilizadas transformações matemáticas na entrada, de modo a produzir a saída desejada. A rede realiza este trabalho “aprendendo” como o sistema em estudo se comporta, e então aplicam este conhecimento a novos dados de entrada para predizer a saída apropriada.

O cérebro humano realiza várias tarefas como, por exemplo, reconhecimento de padrões, percepção e controle motor, muitíssimo mais rápido e melhor do que qualquer computador já produzido. Foi através do esforço para entender detalhadamente o funcionamento do cérebro humano que surgiu o estímulo inicial que conduziu ao desenvolvimento de modelos matemáticos de redes neurais. O objetivo era construir mecanismos que pudessem operar de modo similar ao cérebro humano, ou seja, que tomassem decisões, processassem informações, aprendessem, lembrassem e otimizassem da mesma forma que o nosso cérebro.

A recente maturidade atingida pelas redes neurais artificiais como área de atuação científica tem contribuído para o desenvolvimento de ferramentas de engenharia mais

eficazes e à utilização mais eficiente dos recursos computacionais hoje disponíveis, implicando assim numa ampliação sem precedentes na capacidade de manipular diversas formas.

As origens das redes neurais data dos anos 40 com a publicação do trabalho de McCulloch e Pitts, *A Logical Calculus of Ideas Immanent in Nervous Activity*, que descrevia um modelo de cálculo lógico de uma rede neural. O segundo grande passo ocorreu em 1949 com a publicação do livro *The Organization of Behaviour* por Hebb, em que ele propôs um mecanismo específico para aprendizagem em redes neurais, baseado nas conexões simpáticas biológicas. Na década dos anos 80 as pesquisas em RNAs (redes neurais artificiais) ressurgiram devido principalmente a publicação de importantes trabalhos tais como o da energia de aproximação de Hopfield, *neural Networks and Physical Systems with Emergent Collective Computational Abilities*, e o algoritmo de aprendizagem de retropropagação (*back-propagation*) para perceptrons de múltiplas camadas primeiramente proposto por Werbos, modificado várias vezes, e então popularizado por Rumelhart e McClelland após a publicação do livro de dois volumes *Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructures of Cognition*, em 1986. A década de 90 foi caracterizada pela consolidação dos fundamentos teóricos das RNA's assim como pelo seu sucesso em aplicações praticas, ocasionado pelo aumento do poder de cálculo dos microcomputadores e estações de trabalho ('workstation') e redução do custo dos mesmos, assim, tenta-se compensar o período de estagnação nesta área de pesquisa.

Este trabalho propõe desenvolver a aplicação de um modelo de rede neural em estimativas de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água, a seguir, serão apresentados alguns conceitos relacionados a esta ferramenta.

### III. 2 – Características principais de redes neurais, definição.

(HAYKIN S., 2001, DE CASTRO L.N., 1998,)

As redes neurais têm sido desenvolvidas como generalizações de modelos matemáticos da biologia neural humana, considerando que o processo da informação ocorre em vários elementos chamados neurônios; que os sinais são propagados de um elemento a outro através de conexões; que cada conexão possui um peso associado e que cada neurônio aplica uma função de ativação (geralmente não linear) à sua entrada de rede (soma dos sinais de entrada) para determinar sua saída. Uma rede neural pode ser caracterizada por três aspectos principais: o padrão de conexões entre as unidades (arquitetura); o método de determinação dos pesos destas conexões (algoritmo de treinamento ou aprendizado) e sua função de ativação.

Aprender para uma rede neural trata-se da habilidade de adaptar-se, de acordo com regras pré-existentes, ao seu ambiente, alterando seu desempenho ao longo do tempo. Sendo assim, considera-se aprendizado o processo que adapta o comportamento e conduza melhoria de desempenho, ou seja, as redes neurais têm a capacidade de “aprender” a resolver problemas através de exemplos.

---

Uma rede neural extrai seu poder computacional através de um processador paralelamente distribuído e constituído de unidades de processamentos simples, armazenando conhecimento experimental, tornando-o disponível para o uso e segundo de sua habilidade de aprender e generalizar. Ela se assemelha ao cérebro em dois aspectos: o conhecimento é adquirido pela rede a partir de seu ambiente através de um processo de aprendizagem chamado *algoritmo de aprendizagem*, cuja função é modificar os pesos sinápticos da rede de uma forma ordenada para alcançar um objetivo de projeto desejado; forças de conexão entre neurônios conhecidos como pesos sinápticos, são utilizadas para armazenar o conhecimento adquirido. A generalização se refere ao fato de a rede neural produzir saídas adequadas para entradas que não estavam presentes durante o treinamento (aprendizagem). A rede é normalmente implementada utilizando-se componentes eletrônicos ou é simulada por programação em um computador digital. Para alcançarem

bom desempenho, as redes neurais empregam uma interligação maciça de células computacionais simples denominadas neurônios ou unidades de processamento.

O fato que efetivamente colocou a área de redes neurais novamente em destaque na comunidade científica foi o desenvolvimento de um método para ajuste de parâmetros de redes não recorrentes de múltiplas camadas. Este método, baseado em algoritmo denominado retropropagação (“backpropagation”), tornou-se largamente conhecido em 1986, após a publicação dos trabalhos de McClelland e Rumelhart, fazendo com que pesquisadores das mais diferentes áreas passassem a visualizar interessantes aplicações para as redes neurais artificiais.

Descreve-se assim no próximo item, a teoria associada a Redes Neurais Artificiais, ou seja, o neurônio biológico que é à base da computação neural, sua utilização como ferramenta computacional, arquiteturas utilizadas e finalmente, os algoritmos de treinamento envolvidos no estudo.

### **III. 2.1 – Estrutura para a Rede Neural Artificial modelo de um Neurônio**

(HAYKIN, S. 1998, 2001; DEMUTH e BEALE, 2002)

Uma rede neural pode ser vista como uma caixa preta que recebe informações de entrada específicas em cada nóculo da camada de entrada e então processa estas informações através de suas interconexões entre os nóculos de forma totalmente oculta. Baseado nestas informações surge um mapeamento do modelo entrada/saída macroscópico esperado, ou seja, as interações entre os nóculos são bem definidas e ajustadas até que as relações entrada/saída sejam obtidas. A Figura 3.1 mostra um esquema da estrutura de uma rede neural artificial com duas camadas intermediárias:

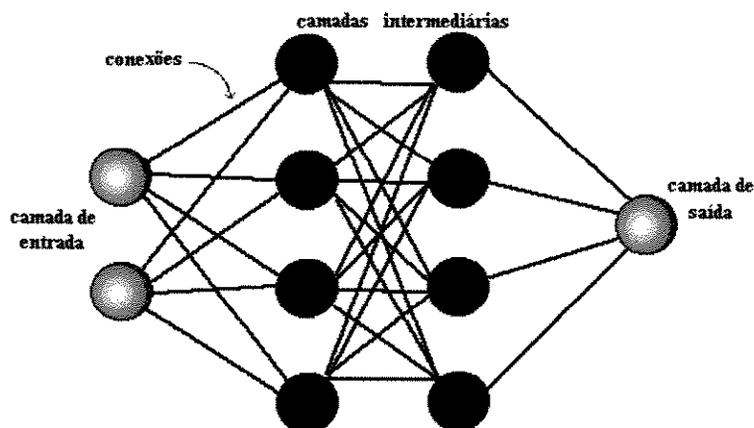


Figura III.1 – Rede Neural Artificial e suas interconexões.

Um neurônio é uma unidade fundamental de processamento de informações de uma rede neural. A estrutura para uma rede neural artificial começa descrevendo os modelos de neurônios (artificiais), que formam a base das redes neurais. A estrutura de uma rede neural artificial consiste em um conjunto de neurônios em camadas e na conexão entre eles (sinapses) através de funções de ativação. A primeira camada recebe as variáveis de entrada as camadas intermediárias são denominadas camadas ocultas que tem a função de intervir entre a entrada externa e a saída da rede. Todas as redes neurais devem ter uma camada de neurônios de entrada, uma de saída e, no mínimo, uma camada escondida.

Na Figura 3.2 está representado o modelo de um neurônio que compõe uma rede neural artificial apresentando uma estrutura conforme ilustrada a seguir.

Abordando-se individualmente os neurônios artificiais, conforme ilustrado na Figura 3.2, verifica-se que estes são constituídos por uma ou mais entradas e uma saída, similarmente ao neurônio biológico.

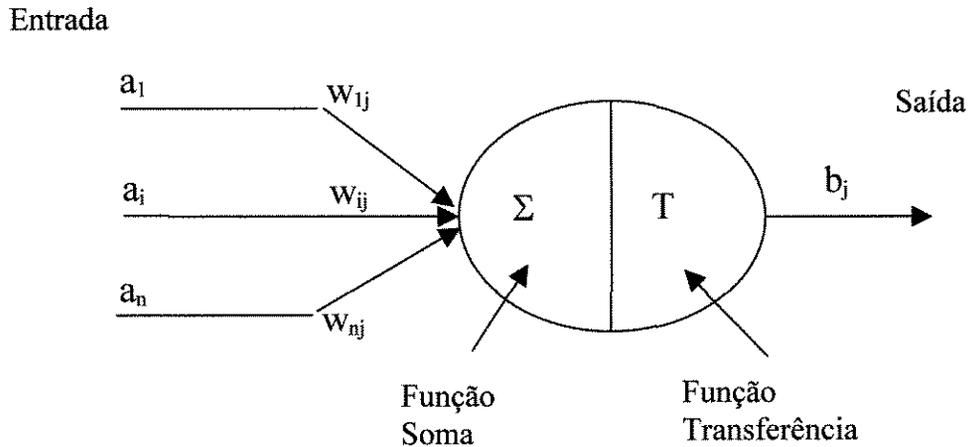


Figura III.2 – Neurônio Artificial

Onde,

$a_i$  = vetor dos dados entrada da variável de entrada  $i$ ;

$b_j$  = vetor de saída da rede da variável de saída  $j$ ;

$w$  = vetor peso da RNA

Os pesos ( $w_{ij}$ ) entre as conexões dos neurônios, como já mencionado, procuram simular o comportamento das conexões sinápticas (neurônios biológicos), representando assim o grau de importância que determinada entrada possui em relação àquele determinado neurônio.

Uma função soma (ativação) é utilizada no neurônio para acumular os dados recebidos (estímulos) de outras células, e uma função de transferência é utilizada para processar a função soma, transformando-a, e através da comparação com um determinado valor de limiar (um valor estipulado) passar esta informação adiante, através da saída.

*bias* é um parâmetro de deslocamento externo do neurônio artificial que tem o efeito de aumentar ou diminuir a entrada da função de ativação, dependendo se ele é positivo ou negativo, respectivamente.

Algumas funções de ativação são apresentadas na Figura (3.2.1)

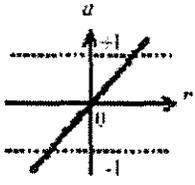
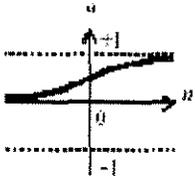
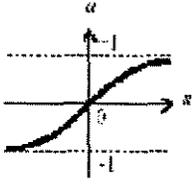
Função	Equação	Gráfico
Linear	$y = x + b$	
Logaritmo-Sigmoidal (logsig)	$y = \frac{1}{1 + e^{-(x+b)}}$	
Logaritmo-tangente hiperbólica (tansig)	$y = \frac{e^{(x+b)} - e^{-(x+b)}}{e^{(x+b)} + e^{-(x+b)}}$	

Figura III.2.1 – Algumas funções de ativação

### III. 2.2 – Topologia da Rede Neural Artificial

(QUANTRILLE E LIU, 1991, FILETI, 1995, HAYKIN, S. 2001)

A estrutura ou topologia de uma rede neural artificial é estabelecida pelo modo como os neurônios artificiais estão interconectados e organizados em camadas. Basicamente, existem três possibilidades para as conexões dos neurônios: intracamada, intercamada e recursiva. Estes tipos de neurônios estão ilustrados na Figura 3.3

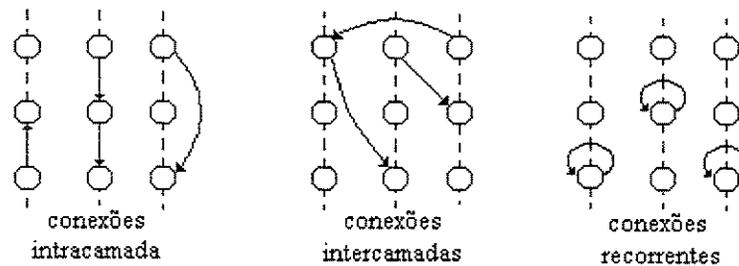


Figura III.3 – Tipos de conexões entre os neurônios.

Em conexões intracamada, as saídas de um neurônio alimentam outros neurônios de uma mesma camada. Em conexões intercamadas, as saídas de um neurônio em uma camada alimentam nódulos de outras camadas, e em conexões recorrentes, a saída de um neurônio o alimenta. Dentro deste esquema de interconexão, existem duas opções, as conexões por retroalimentação e por alimentação direta, como mostra a Figura 3.4.

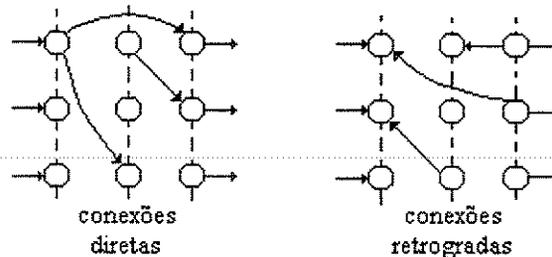


Figura III.4 – Tipos de conexões por Alimentação Direta e Retro-Alimentação.

Nas conexões diretas, as entradas são introduzidas na primeira camada, estas por sua vez transmitem o sinal em direção a última camada, que emite a resposta, já nas retrógradadas, o sinal é transmitido no sentido inverso, ou seja, parte da camada de saída em direção à camada de entrada.

Nas redes a maneira pela qual os neurônios estão estruturados está intimamente ligada com o algoritmo de aprendizagem usado para treinamento, são elas:

Redes *Feedforward* com Única Camada: tem-se uma camada de nós de fonte que se projeta sobre uma camada de saída de neurônios (nós computacionais), mas não vice-versa. Em outras palavras, esta rede é estritamente do tipo alimentada adiante ou acíclica.

Redes *Feedforward* com Múltiplas Camadas: A segunda classe de uma rede neural *feedforward* se distingue pela presença de uma ou mais camadas intermediárias, cujos nós computacionais são chamados correspondentemente de neurônios ocultos ou unidades intermediárias.

Redes recorrentes: Uma rede neural recorrente se distingue de uma rede *feedforward* por um laço de realimentação. Este laço tem um impacto profundo na capacidade de aprendizagem da rede e no seu desempenho

### **III. 3 – Treinamento de Rede Neural Artificial**

(HAYKIN, S. 2000, PACIANOTTO T. A, 2003)

Pode-se dizer que o treinamento das redes neurais artificiais RNA's consiste no ajuste dos pesos ( $w_{ij}$ ), existentes entre as conexões dos neurônios, de maneira a se produzir a resposta de saída desejada, baseando-se para isso nas informações de entrada da rede. Assim, após a etapa de treinamento, a rede deve ser eficientemente capaz de garantir um mapeamento para qualquer par de entrada – saída que seja introduzido na rede e que faça parte do seu domínio.

O processo de treinamento ou aprendizagem, por parte da rede, pode acontecer basicamente da seguinte forma:

Aprendizado Supervisionado: a rede deve apresentar necessariamente pares de entrada e saída. Os valores de saída “calculados” pela rede deverão ser comparados aos valores de saída desejados, e quando diferentes, a rede deverá ajustar os pesos de maneira que armazene o conhecimento desejado. Todo conjunto de dados de treinamento (pares de entrada e saída) deverão passar por este processo até que a taxa de acerto esteja dentro de uma faixa considerada satisfatória, ou seja, os pesos entre as conexões estejam ajustados de tal maneira que satisfaça a condição de erro desejada.

Dentre os mecanismos de treinamento supervisionado mais difundidos em RNA's, encontra-se a técnica chamada *Retro-Propagação* (“*Backpropagation*”), que aplicada

exclusivamente para a topologia de *RNA's* com conexões intercamadas e alimentação direta, denominada como “*Redes Feedforward*”.

### **III. 3.1 – Algoritmos de Treinamentos das RNA's**

#### **III. 3.1.1 – Algoritmo *Backpropagation***

(DEMUTH e BEALE, 2002)

Durante o treinamento com o algoritmo *backpropagation*, a rede opera em uma seqüência de dois passos. Primeiro um conjunto de variáveis é apresentado à camada da entrada da rede. A atividade flui através da rede, camada por camada, até que a resposta seja produzida pela camada de saída. No segundo passo, a saída obtida é comparada a saída desejada para este conjunto particular. Se esta não estiver correta, o erro é calculado. O erro é propagado a partir da camada de saída até a camada de entrada, e os pesos das conexões das unidades das camadas internas vão sendo modificados conforme o erro retro-propagado.

Assim, vê-se que a formulação matemática do algoritmo de *backpropagation* consiste num problema de atualização dos pesos em função do erro.

..... Geralmente o número de pesos é muito maior que o número de unidades de .....  
processamento, e a contribuição dominante do erro propagado ou retro-propagado é proveniente da avaliação da soma dos pesos.

#### **III. 3.1.2. – Algoritmo de Treinamento de *Levenberg-Marquardt***

(DEMUTH e BEALE, 2002, MARQUARDT, 1963)

É um método de treinamento que em princípio mostra-se mais rápido. Uma vez que o mesmo alcança convergência rapidamente e com base nisto utiliza-se o algoritmo de *Levenberg-Marquardt* para o treinamento de *RNA's* do tipo *Feedforward* verificando seu melhor desempenho.

### III. 3.1.3. – Regularização pela Lei de Bayes / Regularização Bayesiana

(HAGAN e FORESSE, 1997, PACIANOTTO T. A, 2003, SCHMITZ J. E., 2002)

O objetivo do treinamento de uma rede neural é fazer não só que esta apresente pequenos erros para o conjunto de treinamento, mas também que responda bem para entradas ainda desconhecidas. Quando uma rede neural é capaz de responder adequadamente a uma nova entrada, diz-se que ela generaliza bem. Porém, quando a rede representa bem apenas o conjunto usado no treinamento, ela não é capaz de generalizar e diz-se que esta memorizou os padrões do treinamento começando o *overfitting* (sobre-ajuste), que é um dos problemas que ocorrem durante o treinamento da rede. A memorização é característica de redes superdimensionadas. O emprego de redes neurais com um número de neurônios grande o suficiente para ajustar os dados adequadamente, mas que não tenha força suficiente para memorizar é o ideal. Mas a obtenção deste número exato de neurônios é difícil. Por este motivo surgiram outros métodos para melhorar a generalização de redes neurais, chamados métodos de regularização.

Um método para melhorar a generalização, evitando o *overfitting* (sobre-ajuste), é usar a regularização, que envolve a modificação da função-objetivo, que é normalmente escolhida para ser a média dos erros quadrados da rede no conjunto de treinamento. No algoritmo de Regularização Bayesiana a função-objetivo assume a forma descrita na equação 3.5 (DEMUTH e BEALE, 2002):

Assumindo F como a função-objetivo, tem-se:

$$F = \alpha \cdot SSE + \beta \cdot SSW \quad (3.5)$$

Onde:

SSE = somatório dos erros quadrados

SSW = somatórios do quadrado dos pesos e *bias*

$\alpha$  e  $\beta$  = parâmetros da função-objetivo

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

NV - Número de vetores usados para teste;

N - Número atual de parâmetros da rede neural artificial;

$\gamma$  - Número de parâmetros efetivos da rede neural artificial;

MSE - Média do somatório do quadrado do erro;

$$\text{MSE} = \frac{\text{SSE}}{\text{NV} * \text{Pt}};$$

Pt - Número de pressões testadas.

Uma das características deste algoritmo é dar uma medida de quantos parâmetros da rede (pesos e *bias*) estão efetivamente sendo usados por ela. Este número efetivo de parâmetros permanece aproximadamente constante, não importando quão grande é o número total de parâmetros da rede. (Isto assume que a rede tem sido treinada para um número de iterações suficientes para assegurar a convergência) DEMUTH e BAELE, (2002).

Segundo Hagan e Foresse (1997), ao utilizar o algoritmo de regularização *bayesiana*, há algumas verificações que devem ser administradas. Primeiramente, se o valor de gama (número efetivo de parâmetros) for muito próximo ao valor de N (número atual de parâmetros), então provavelmente a rede não é grande o bastante para representar adequadamente a função verdadeira. Neste caso, é necessário aumentar o número de neurônios da camada intermediária e refazer o treinamento da rede. Se a rede maior tiver o mesmo valor de gama, então a rede menor é grande o suficiente. Senão, mais neurônios na camada intermediária devem ser adicionados.

No próximo capítulo serão apresentados os resultados, análises e conclusões dos treinamentos das redes neurais para a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema 2-butanol-2-butanona-água.



## Capítulo IV. – Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos treinamentos das redes neurais para a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água. Para este sistema as pressões utilizadas foram de 760, 600, 400, e 200 mmHg (dados experimentais). Inicialmente os dados serão treinados para cada pressão isolada para permitir a identificação das melhores topologias e comportamento das redes. A rede obtida está, portanto, associada à pressão. Já na etapa posterior, a pressão será considerada como uma variável de entrada, permitindo que uma única rede possibilite a predição de toda a faixa de composição e pressão.

### IV. 1 – Dados Conjunto 1

(GMEHLING & ONKEN, 1982)

Os dados usados para o treinamento das redes neurais foram separados em conjuntos, logo o primeiro conjunto de dados de treinamento é constituído de 28 vetores entrada-saída (dados experimentais) e o conjunto de teste de 5 vetores, entrada-saída (dados experimentais) para diferentes pressões (760, 600, 400, e 200 mmHg), representadas como redes **R1**, **R2**, **R3** e **R4**, respectivamente. Os vetores de teste foram escolhidos de forma que abrangesse toda faixa de composição dos trinta e três dados experimentais, dentre eles foram escolhidos cinco vetores para o conjunto de teste de forma que os dados abrangessem toda faixa de composição. Cada dado é constituído por um vetor contendo duas variáveis de entrada:

entrada

$x_1$ : fração molar do 2-butanol, fase líquida

$x_2$ : fração molar do 2-butanona, fase líquida

saída

$y_1$ : fração molar do 2-butanol, fase vapor

$y_2$ : fração molar do 2-butanona, fase vapor

- $T$ : temperatura

A Tabela A.1 descreve o primeiro conjunto de redes.

**Tabela A.1**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R1</b>	760	Dados experimentais – 28 vetores	Dados experimentais – 5 vetores
<b>R2</b>	600	Dados experimentais – 28 vetores	Dados experimentais – 5 vetores
<b>R3</b>	400	Dados experimentais – 28 vetores	Dados experimentais – 5 vetores
<b>R4</b>	200	Dados experimentais – 28 vetores	Dados experimentais – 5 vetores

O segundo conjunto de treinamento é constituído de 4952 dados de equilíbrio líquido-vapor para cada pressão computada por um procedimento de ponto de bolha T para cada pressão utilizada. Sendo que este mesmo procedimento foi usado para todos os conjuntos de redes com dados calculados no conjunto de treinamento. Este procedimento foi apresentado no Capítulo II. O conjunto de teste, as variáveis de entrada e saída foram os mesmos usados no primeiro conjunto de redes. Estas redes são representadas como redes **R5, R6, R7 e R8**. Para cada conjunto de dados as redes foram treinadas separadamente, ou seja, uma rede para cada pressão sendo um total de quatro redes. A tabela a seguir irá mostrar o conjunto desta rede.

A Tabela A.2 descreve o segundo conjunto de redes.

**Tabela A.2**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R5</b>	760	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 5 vetores
<b>R6</b>	600	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 5 vetores
<b>R7</b>	400	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 5 vetores
<b>R8</b>	200	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 5 vetores

Para os modelos neurais **R5 a R8**, manteve-se o conjunto de teste com cinco vetores experimentais para comparação direta com os resultados das redes **R1 a R4**. Com o objetivo de tornar o teste mais robusto, ou seja, passou-se a utilizar todos os vetores de dados experimentais disponíveis para cada pressão, sendo um total de 33 dados. Os resultados são representados nos modelos **R5'** a **R8'**, A Tabela A.3 mostra o conjunto desta rede.

A Tabela A.3 descreve o terceiro conjunto de redes

**Tabela A.3**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R5'</b>	760	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 33 vetores
<b>R6'</b>	600	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 33 vetores
<b>R7'</b>	400	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 33 vetores
<b>R8'</b>	200	Dados calculados – 4952 vetores	Dados experimentais – 33 vetores

Do quarto conjunto de treinamento em diante as redes diferem dos demais no acréscimo de mais uma variável na camada de entrada, a P (pressão). O quarto conjunto de treinamento difere dos outros na quantidade de vetores do conjunto de teste, ou seja, todo o conjunto de teste usado nas redes **R1**, **R2**, **R3** e **R4**, somando 20 vetores e o conjunto de dados para o treinamento constituído de 1238 vetores para cada pressão totalizando 4952 vetores, representando a rede **R9**. A Tabela A.4 descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.4**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R9</b>	760	Dados calculados – 4952 vetores	O mesmo conjunto de teste usado nas redes <b>R1</b> , <b>R2</b> , <b>R3</b> e <b>R4</b> , 20 vetores.
	600		
	400		
	200		

A rede representada como **R10** é constituída de 33 vetores para cada pressão, totalizando 132 vetores (dados experimentais) e o conjunto de teste com 20 vetores (dados experimentais). O conjunto de teste e as variáveis de entrada e saída foram os mesmos usados na rede **R9**. A Tabela a seguir descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.5**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R10</b>	760	Dados experimentais – 132 vetores	O mesmo conjunto de teste usado nas redes <b>R1</b> , <b>R2</b> , <b>R3</b> e <b>R4</b> , 20 vetores.
	600		
	400		
	200		

O sexto conjunto de treinamento é constituído de 2425 vetores para cada pressão totalizando 4850 vetores (dados calculados) denominada rede **R11**. Os dados utilizados no conjunto de treinamento para esta rede foram referentes às pressões de 760 e 200 mmHg. O conjunto de teste é composto de 33 vetores para cada pressão totalizando 66 vetores (dados experimentais) referente às pressões de 400 e 600 mmHg. A Tabela a seguir descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.6**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R11</b>	760 - 200	Dados calculados – 4850 vetores	Dados experimentais – 66 vetores, 33 da P 400 mmHg e 33 da P 600 mmHg.

O sétimo conjunto de treinamento é também constituído de 2425 vetores para cada pressão totalizando 4850 vetores (dados calculados) denominada rede **R12**. Os dados utilizados no conjunto de treinamento para esta rede foram referentes às pressões 760 e 200 mmHg. Para o conjunto de teste, 33 vetores (dados experimentais) relacionados à pressão de 400 mmHg. A Tabela A.7 descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.7**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R12</b>	760 - 200	Dados calculados – 4850 vetores	Dados experimentais – 33 vetores, com P 400 mmHg.

O oitavo conjunto de treinamento representado como rede **R13** se iguala aos dados do conjunto de treinamento da rede anterior, rede **R12**, ou seja, 4850 vetores, diferindo apenas no conjunto de teste que para este caso foi usado os 33 vetores (dados experimentais) da pressão de 600 mmHg. A tabela a seguir mostra o conjunto desta rede.

**Tabela A.8**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R13</b>	760 - 200	Dados calculados – 4850 vetores	Dados experimentais – 33 vetores, com P 600 mmHg.

O nono conjunto de treinamento é constituído de 33 vetores para cada pressão totalizando 66 vetores (dados experimentais), o conjunto de teste contém 33 vetores (dados experimentais) referente à pressão de 600 mmHg, denominado rede **R14**. Os dados utilizados no conjunto de treinamento para esta rede foram referentes às pressões 760 e 200 mmHg. A Tabela A.9 descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.9**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R14</b>	760 - 200	Dados experimentais – 66 vetores	Dados experimentais – 33 vetores, com P 600 mmHg.

O décimo conjunto de treinamento difere do nono apenas no conjunto de teste, que para este usa-se os dados experimentais da pressão de 400 mmHg, denominado rede **R15**. Os dados utilizados no conjunto de treinamento para esta rede foram referentes às pressões 760 e 200 mmHg. A Tabela A.10 descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.10**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R15</b>	760 - 200	Dados experimentais – 66 vetores	Dados experimentais – 33 vetores, com P 400 mmHg.

O décimo primeiro conjunto de treinamento é constituído de 33 vetores para cada pressão totalizando 99 vetores (dados experimentais) denominada rede **R16**. Os dados utilizados no conjunto de treinamento para esta rede foram referentes às pressões de 760, 200 e 400 mmHg. O conjunto de teste é composto de 33 vetores (dados experimentais) referente à pressão de 600 mmHg. A Tabela a seguir descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.11**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R16</b>	760 – 200 - 400	Dados experimentais – 33 vetores	Dados experimentais – 33 vetores, com P 600 mmHg.

A rede representada como **R17** é constituída de 33 vetores para cada pressão, totalizando 99 vetores (dados experimentais) e o conjunto de teste com 33 vetores (dados experimentais). A Tabela a seguir descreve o conjunto desta rede.

**Tabela A.12**

Rede	P mmHg	Dados para o conjunto de treinamento	Dados para o conjunto de teste
<b>R17</b>	760 – 200 - 600	Dados experimentais – 33 vetores	Dados experimentais – 33 vetores, com P 400 mmHg.

#### IV. 2 – Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 1

O problema a ser estudado é avaliar o desempenho das redes neurais na predição de valores de equilíbrio líquido-vapor. O algoritmo de *Levenberg-Marquardt* com a técnica de Regularização Bayesiana foi empregado no treinamento destas redes neurais a fim de evitar o processo de memorização dos padrões usados no treinamento. O somatório dos quadrados dos erros (SSE), e a média do somatório dos quadrados dos erros (MSE) foram critérios usados para avaliar estas redes. Em seguida a análise pela qualidade da predição de valores de equilíbrio líquido-vapor obtidos pelo uso das redes neurais artificiais (RNA's). Sendo que este mesmo procedimento foi usado para todos os conjuntos de redes a seguir.

Os dados para o primeiro conjunto de treinamento, Conjunto 1, já mencionado anteriormente apresenta a estrutura do modelo neural para cada pressão representado como:

**Redes:** R1, R2, R3 e R4

**Conjunto de treinamento:** 28 dados experimentais, isobáricos

**Conjunto de teste:** 5 dados experimentais

Neste modelo foram definidas duas variáveis de entrada: a fração molar do 2-butanol, fase líquida ( $x_1$ ) e a fração molar do 2-butanona, fase líquida ( $x_2$ ), dados

experimentais obtidos na literatura. As variáveis de saída foram, fração molar do 2-butanol, fase vapor ( $y_1$ ), fração molar do 2-butanona, fase vapor ( $y_2$ ) e temperatura ( $T$ ). A Figura IV.1 mostra a estrutura neural utilizada representando as redes **R1** a **R4**.

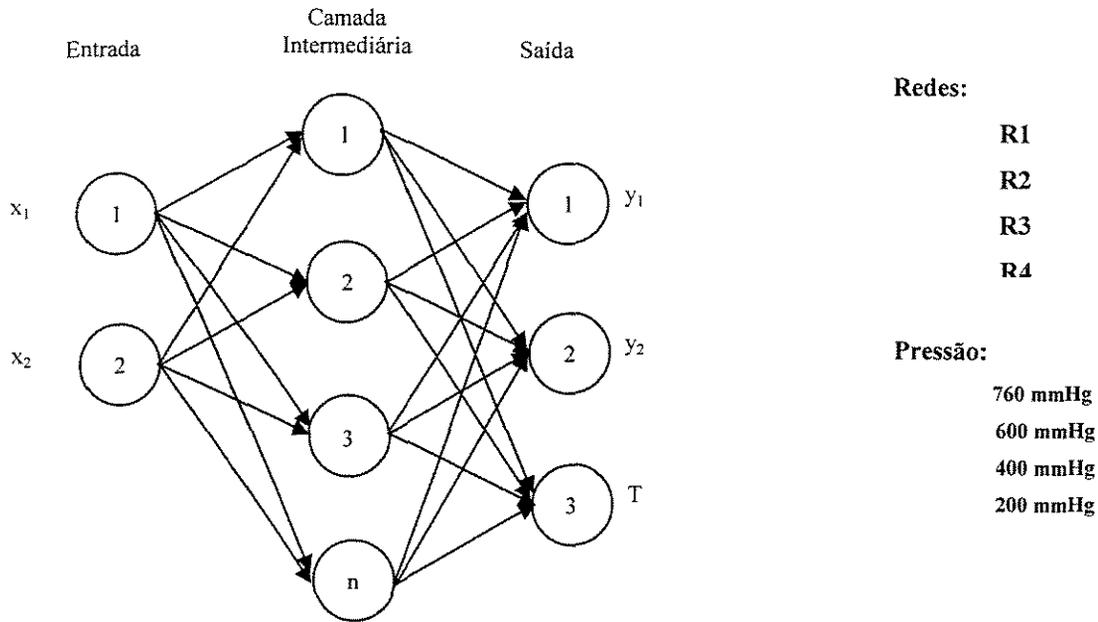


Figura IV. I.1 – Redes neurais empregadas no primeiro conjunto de treinamento redes **R1** a

As melhores condições dos modelos das redes neurais foram definidas com o intervalo de normalização entre (0,1; 0,9), funções de ativação sigmóide e linear para as camadas intermediárias e de saída, respectivamente e com o algoritmo de treinamento de *Levenberg-Marquardt* com Regularização Bayesiana.

### Legenda

SSE – Somatório do quadrado dos erros;

$$SSE_{y_1} = \sum_{i=1}^{NV} (y_{1\text{teste}} - y_{1\text{calculado}})^2 + SSE_{y_2} = \sum_{i=1}^{NV} (y_{2\text{teste}} - y_{2\text{calculado}})^2 + SSE_T = \sum_{i=1}^{NV} (T_{\text{teste}} - T_{\text{calculado}})^2$$

NV - Número de vetores usados para teste;

SSW – Somatório do quadrado dos pesos e *bias*;

- N – Número atual de parâmetros da rede neural artificial;
- $\gamma$  - Número de parâmetros efetivos da rede neural artificial;
- MSE – Média do somatório do quadrado do erro;

$$MSE = \frac{SSE}{NV * Pt};$$

- Pt - Número de pressões testadas.

#### IV. 2.1 – Topologia

O objetivo é verificar a topologia que forneça um valor mínimo no somatório do quadrado dos erros (SSE) e um desvio mínimo na média do somatório do quadrado do erro (MSE) para os conjuntos de dados das redes, realizando teste com uma camada intermediária na estrutura da rede. Com a estrutura dos vetores de entrada e saída averiguou-se a quantidade destes neurônios que resultam num valor pequeno do somatório do quadrado dos erros e um desvio mínimo na média do somatório do quadrado do erro. O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e os erros obtidos no conjunto de teste das redes neurais. Os resultados estão apresentados nas tabelas a seguir.

##### IV. 2.2.1 – Análise da rede R1:

**Tabela 4.2.** – Resultados dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo no erro dos resultados. A pressão utilizada para esta rede foi de 760 mmHg, sendo, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste.

Topologia	Resultado do Treinamento					Resultado do teste	
	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x2x3	0,4690	0,0168	41,63	15	12,20	4,7045	0,9409
2x3x3	0,4731	0,0169	48,81	21	13,80	3,0785	0,6157
2x4x3	0,4187	0,0150	54,64	27	14,90	1,6419	0,3284
<b>2x5x3</b>	<b>0,3984</b>	<b>0,0142</b>	<b>50,40</b>	<b>33</b>	<b>14,40</b>	<b>1,2598</b>	<b>0,2520</b>
2x6x3	0,4252	0,0152	51,08	39	14,80	1,5451	0,3090
2x7x3	0,4368	0,0156	51,29	45	14,30	1,6208	0,3242

Nas Figuras IV.1, IV.2 e IV.3 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R1**.

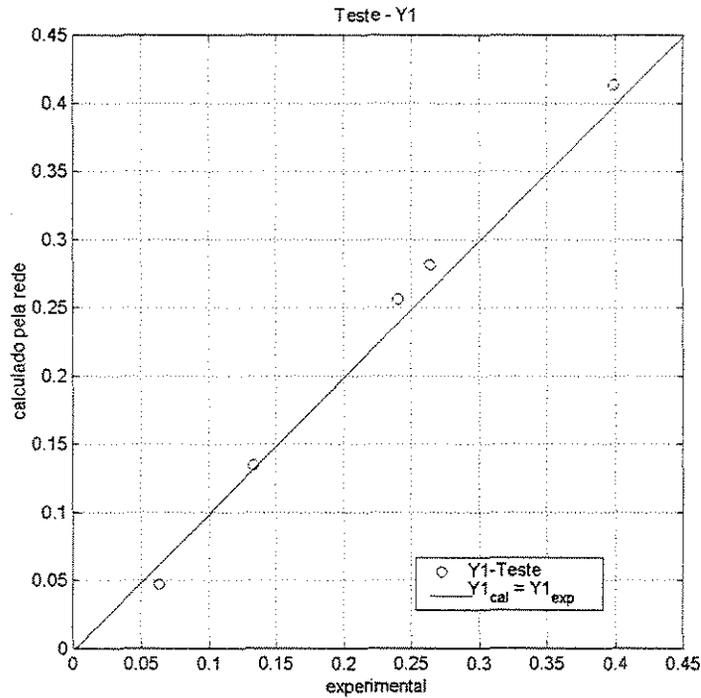


Figura IV.1 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R1**.

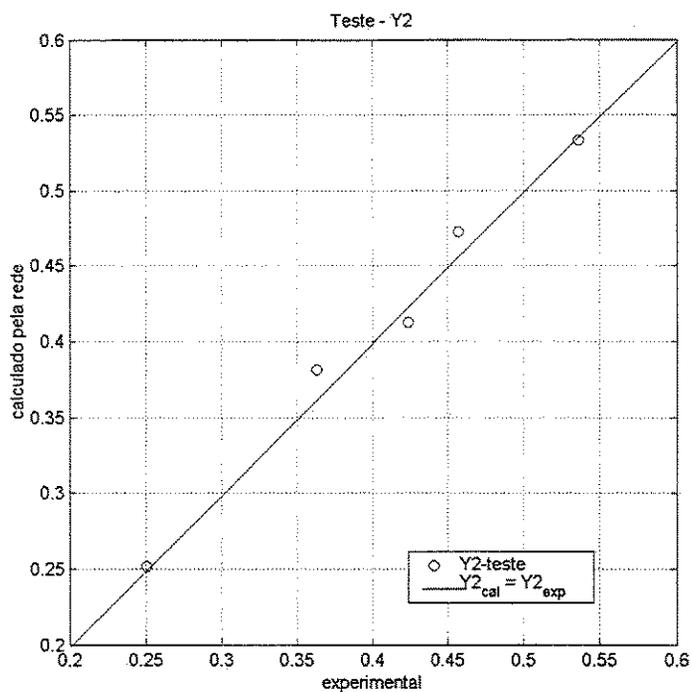


Figura IV.2 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R1.

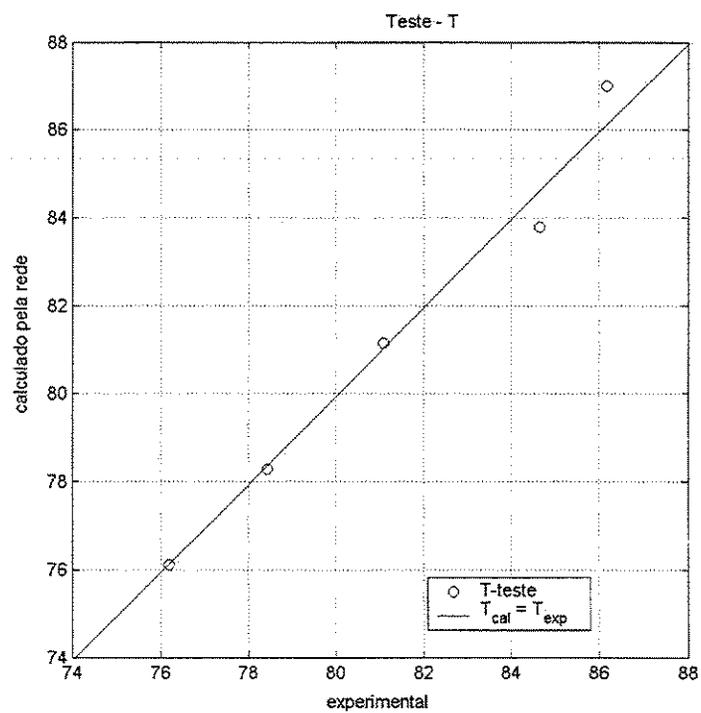


Figura IV.3 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R1.

Analisando as Figuras dos resultados obtidos no Conjunto 1, rede **R1**, pode-se notar a dispersão dos dados que houve um bom ajuste nos dados da rede, mostrando contudo uma boa concordância se compararmos os valores calculados pela rede com os dados experimentais.

Como o critério para avaliar o desempenho das redes é o somatório do quadrado dos erros (SSE) e a média do somatório do quadrado do erro (MSE), avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.2, é possível observar que para o Conjunto 1 representado como rede **R1**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para a rede **R1** é 2x5x3 com (SSE = 1,2598) e (MSE = 0,2520), no entanto, observando os critérios sugeridos por Hagan (1997), mencionados no Capítulo III, a melhor topologia seria a 2x4x3 com (SSE = 1,6419) e (MSE = 0,3284), pois os parâmetros efetivos da rede ( $\gamma$ ), começam a se tornar constantes com esta topologia. Esta observação é válida para todos os conjuntos de redes a seguir.

#### IV. 2.2.2 – Análise da rede **R2**:

**Tabela 4.3.** – Resultados dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo no erro dos resultados. A pressão utilizada foi de 600 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste, como rede **R2**.

Teste (Pressão 600 mmHg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	2x2x3	0,4265	0,0152	41,46	15	12,10	4,3501	0,8700
	2x3x3	0,4462	0,0159	56,89	21	15,00	2,7610	0,5522
	<b>2x4x3</b>	<b>0,3439</b>	<b>0,0123</b>	<b>63,76</b>	<b>27</b>	<b>15,50</b>	<b>1,6387</b>	<b>0,3277</b>
	2x5x3	0,5185	0,0185	60,41	33	15,40	2,7740	0,5548

Nas Figuras IV.4, IV.5 e IV.6 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor valor no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE), e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R2**.

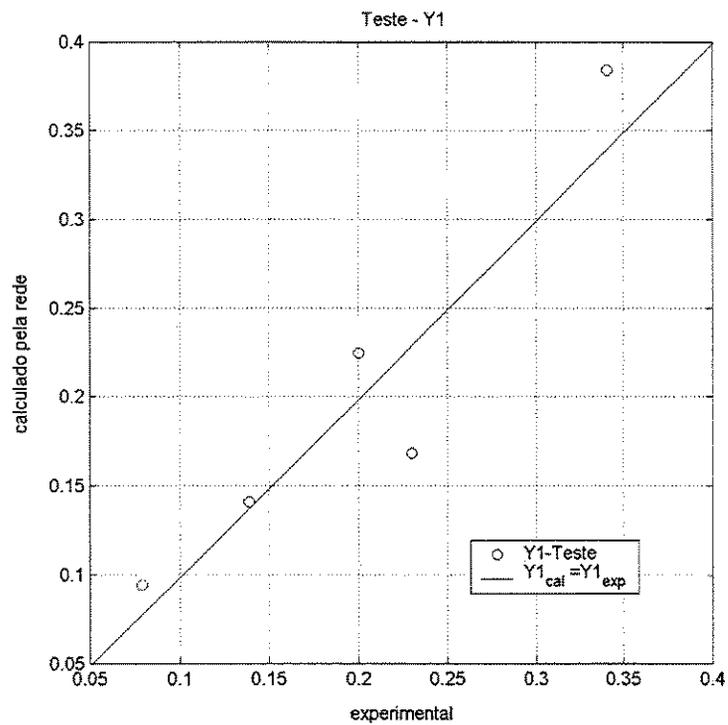


Figura IV.4– Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R2.

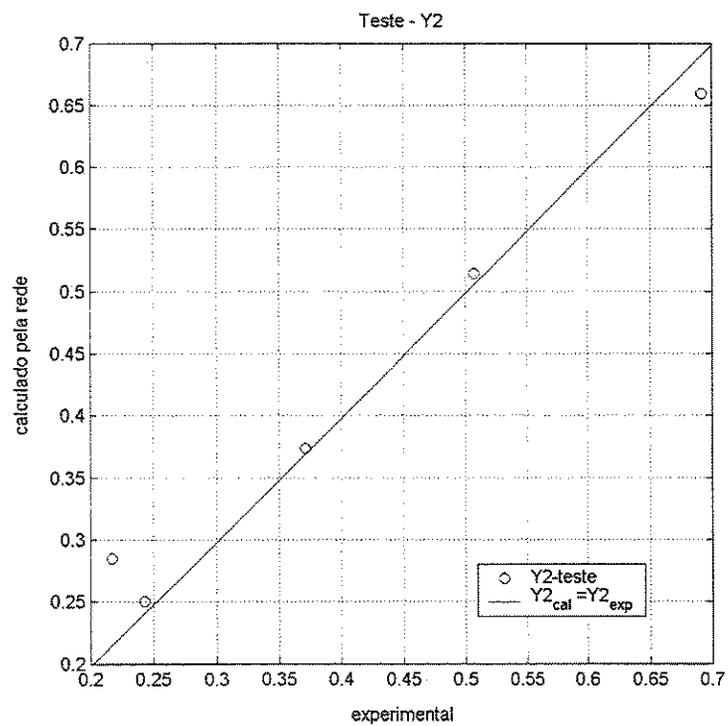


Figura IV.5– Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R2.

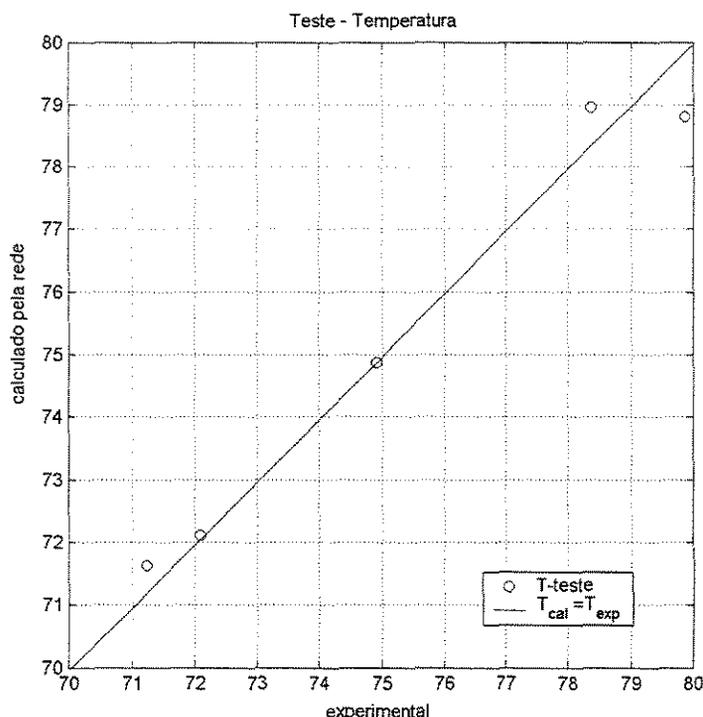


Figura IV.6– Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R2**.

Na análise dos resultados das Figuras obtidas no Conjunto 1, representado como rede **R2**, pode ser visto que também houve um bom ajuste nos dados da rede. Nota-se que o ajuste da Figura IV.1 rede **R1**, se mostrou melhor do que o da Figura IV.4, rede **R2**, pois comparando o ajuste de ambas as redes, verifica-se uma dispersão maior na comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol com os calculados pela rede da Figura IV.4.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.3, é possível observar que para o Conjunto 2 representado como rede **R2**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e no conjunto de teste), nota-se que a melhor topologia para a rede **R2** é 2x4x3 com (SSE = 1,6387), e (MSE = 0,3277), pois é onde se obteve o menor erro.

**IV. 2.2 3.– Análise da rede R3:**

**Tabela 4.4.** – Resultados dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo no erro dos resultados. A pressão utilizada foi de 400 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste, como redes **R3**.

Teste (Pressão 400 mmHg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x2x3	0,4101	0,0146	34,26	15	11,90	8,9015	1,7803
2x3x3	0,2330	0,0083	63,48	21	15,50	1,1345	0,2269
<b>2x4x3</b>	<b>0,3318</b>	<b>0,0118</b>	<b>65,34</b>	<b>27</b>	<b>16,50</b>	<b>1,0837</b>	<b>0,2167</b>
2x5x3	0,3076	0,0109	64,82	33	16,50	1,3521	0,2704
2x6x3	0,3526	0,0126	59,83	39	16,10	1,9421	0,3884

Nas Figuras IV.7, IV.8 e IV.9 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor valor no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE), e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R3**.

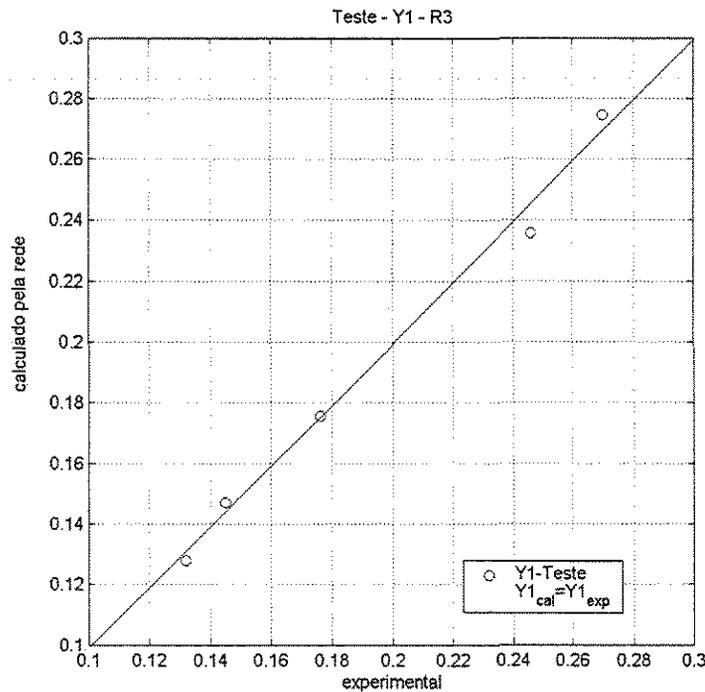


Figura IV.7– Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R3**.

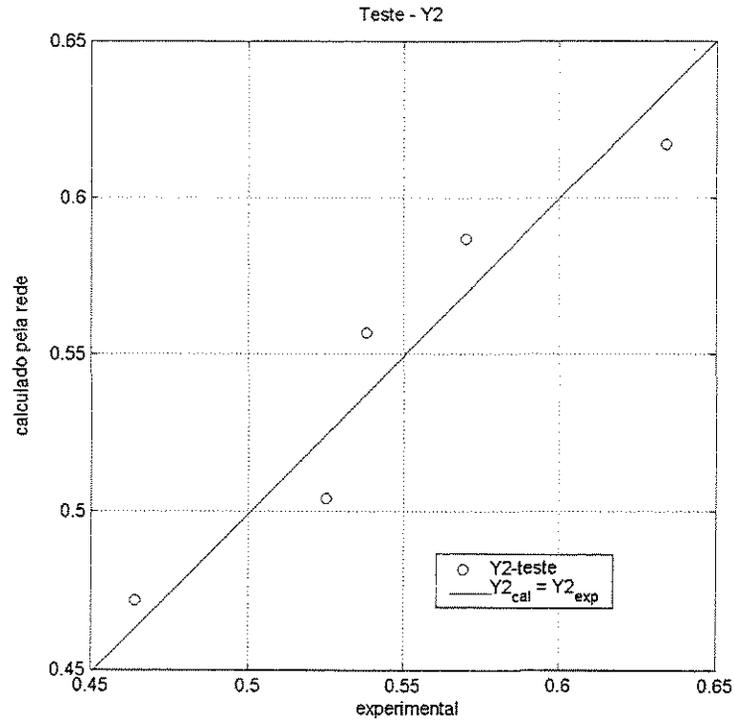


Figura IV.8– Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R3.

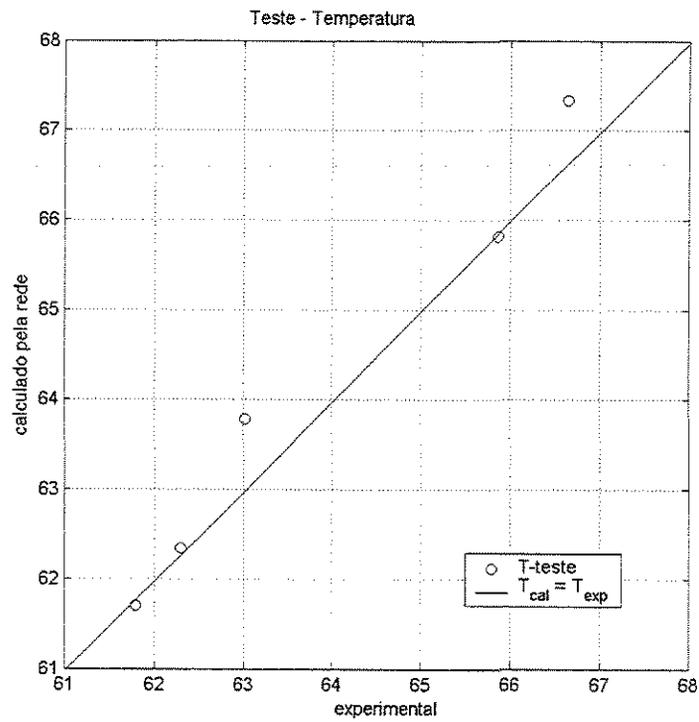


Figura IV.9– Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R3.

A análise dos resultados das Figuras obtidas no Conjunto 1, representados como rede **R3**, não mostram um bom ajuste nos dados se compararmos com as redes anteriores apesar destas redes apresentarem um valor maior no resultado de teste. Neste caso podemos notar que a Figura IV.8 da rede **R3** mostra um ajuste ruim se compararmos com o ajuste dos valores da fração molar do 2-butanona das redes **R1** e **R2**. Assim se comparamos os valores calculados pela rede com os dados experimentais das três redes, verifica-se uma dispersão maior na comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona com os calculados pela rede na Figura IV.8 da rede **R3**.

Com os resultados apresentados na Tabela 4.4, pode-se observar que para o Conjunto 1, representado como rede **R3**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e no conjunto de teste), a melhor topologia para esta rede é 2x4x3 com (SSE = 1,0837), e (MSE = 0,2167), pois é onde se obteve o menor erro.

#### IV. 2.2.4. – Análise da rede R4:

**Tabela 4.5.** – Resultados dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 200 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste, como redes **R4**.

Teste (Pressão 200 mmHg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	2x3x3	0,6825	0,0243	37,62	21	12,70	2,6981	0,5396
	2x4x3	0,4612	0,0165	44,00	27	13,90	1,9533	0,3907
	2x5x3	0,5588	0,0199	38,40	33	13,30	1,6145	0,3229
	<b>2x6x3</b>	<b>0,6664</b>	<b>0,0238</b>	<b>44,52</b>	<b>39</b>	<b>13,60</b>	<b>1,0822</b>	<b>0,2164</b>
	2x7x3	0,6003	0,0214	41,94	45	13,40	1,1688	0,2338
	2x8x3	0,4040	0,0144	60,97	51	15,80	1,7667	0,3533

Nas Figuras IV.10, IV.11 e IV.12 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor valor no somatório do quadrado do erro (SSE), na média do somatório do quadrado do erro (MSE), e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R4**.

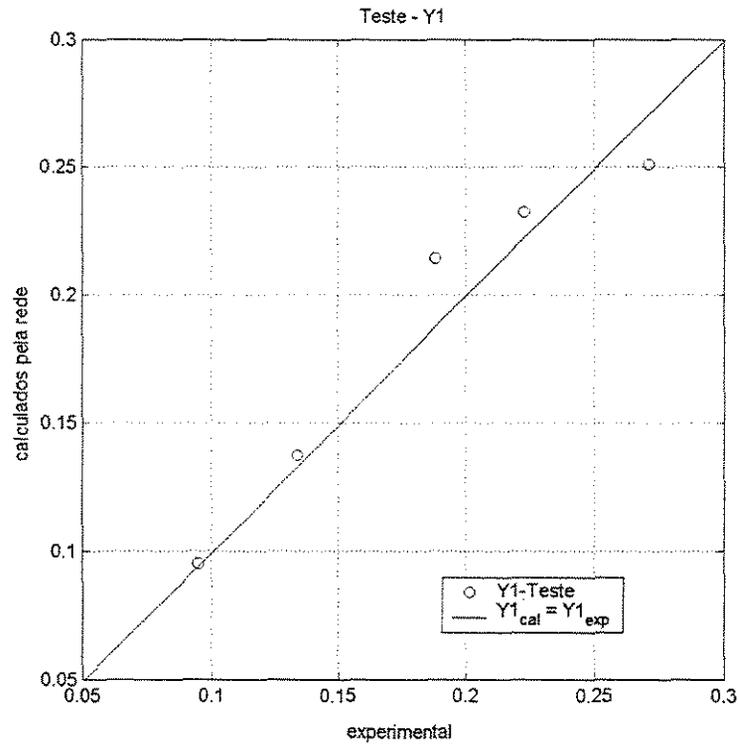


Figura IV.10– Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R4.

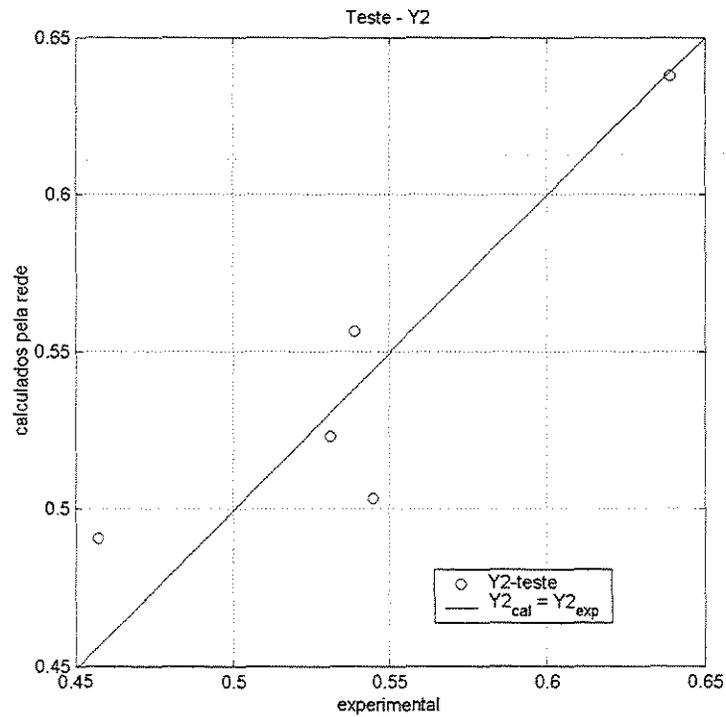


Figura 4.11– Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R4.

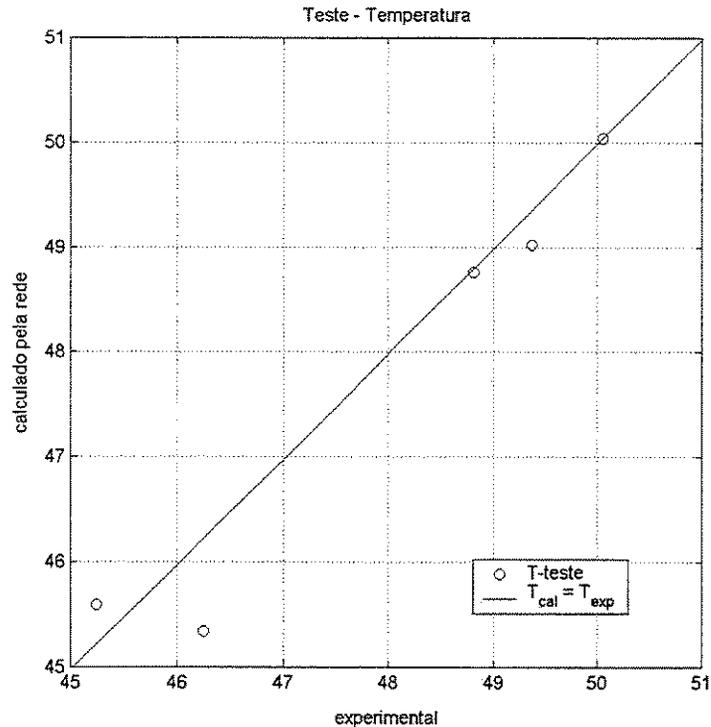


Figura IV.12– Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R4**.

Os resultados observados nas Figuras obtidas no Conjunto 1, rede **R4**, também não mostram um ajuste tão bom quanto às redes anteriores, redes **R1** e **R2**, principalmente se observarmos o comportamento da Figura IV.11 representando a fração molar do 2-butanona. Se compararmos os valores calculados pela rede com os dados experimentais, nota-se que os mesmos se mostram com os dados mais dispersos em relação às redes **R1** e **R2**, chegando mais próximo do comportamento da rede **R3**.

O critério para avaliar o desempenho desta rede foi o mesmo usado pelas redes anteriores, análise do (SSE) e (MSE). Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.5, pode-se notar que para o Conjunto 1 representado como rede **R4**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para a rede é 2x6x3 com (SSE = 1,0822), e (MSE = 0,2164).

Com o objetivo de obter o menor erro nos resultados e uma boa qualidade da predição de valores de equilíbrio-líquido vapor pelo uso das redes neurais artificiais. Pode-se verificar os resultados apresentados no Conjunto 1 referentes as redes **R1**, **R2**, **R3** e **R4**

indicando dois modelos neurais que apresentaram valores baixos no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE), são eles: na rede **R3**, com topologia 2x4x3 (SSE = 1,0837) e (MSE = 0,2167) e na rede **R4**, com topologia 2x6x3 com (SSE = 1,0822) e (MSE = 0,2164). Segundo Hagan e Foresse (1997), se o valor de N (número total de parâmetros da rede) for muito próximo ao valor de  $\gamma$  (número efetivo de parâmetros), então provavelmente a rede não é grande o bastante para representar bem a função verdadeira. Contudo, a rede selecionada para as considerações seguintes é a de topologia 2x6x3 com (SSE = 1,0822) e (MSE = 0,2164), pois a de topologia 2x4x3 com (SSE = 1,0837) e (MSE = 0,2167) apresenta valores próximos de N e  $\gamma$ . Portanto o melhor resultado apresentado no Conjunto 1 é o da rede **R4**.

### IV. 3 – Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 2

(GMEHLING & ONKEN, 1982)

Os dados para o segundo conjunto de treinamento, Conjunto 2, apresenta a estrutura do modelo neural para cada pressão representado como:

**Redes:** R5, R6, R7 e R8

**Conjunto de treinamento:** 4952 dados calculados, isobáricos

**Conjunto de teste:** 5 dados experimentais

Para este modelo foram definidas duas variáveis de entrada: ( $x_1$ ) e ( $x_2$ ), dados experimentais obtidos na literatura. As variáveis de saída foram, ( $y_1$ ) e ( $y_2$ ) ( $T$ ), ou seja, as mesmas variáveis do primeiro conjunto. A Figura IV.I.2 mostra a estrutura neural utilizada representando as redes R5 a R8.

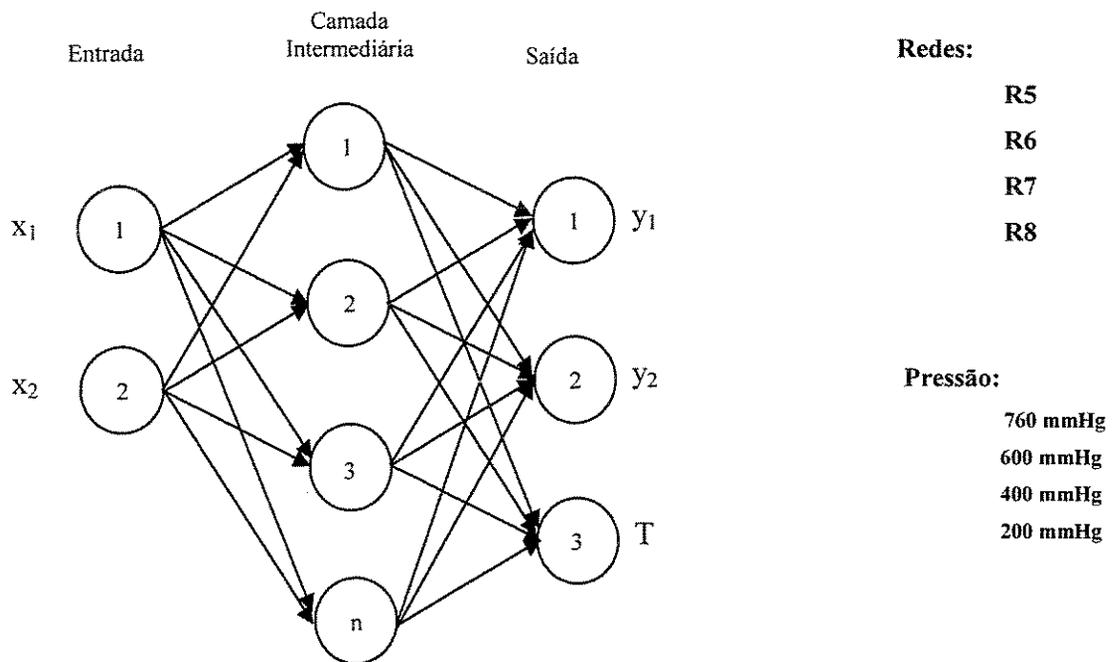


Figura IV.I. 2 – Redes neurais empregadas no segundo conjunto de treinamento redes R5 a R8.

Para as redes neurais de **R5** a **R8**, manteve-se o conjunto de teste com cinco vetores (dados experimentais). O conjunto de treinamento com 4952 vetores (dados calculados), para cada pressão para comparação direta com os resultados de **R1** a **R4**. O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.6.

#### IV. 3.3.1. – Análise da rede R5:

**Tabela 4.6.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 760 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste, como rede **R5**.

Teste (Pressão 760 mmHg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	2x7x3	0,1654	3,34E-5	22184,1	45	40,30	0,9333	0,1867
	2x8x3	0,0848	1,71E-5	2499,03	51	50,20	0,8879	0,1776
	<b>2x9x3</b>	<b>0,0411</b>	<b>8,30E-6</b>	<b>149304,00</b>	<b>57</b>	<b>50,10</b>	<b>0,8551</b>	<b>0,1710</b>
	2x10x3	0,2476	5,00E-5	2337,47	63	57,20	0,8572	0,1714

Nas Figuras IV.13, IV.14 e IV.15 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R5**.

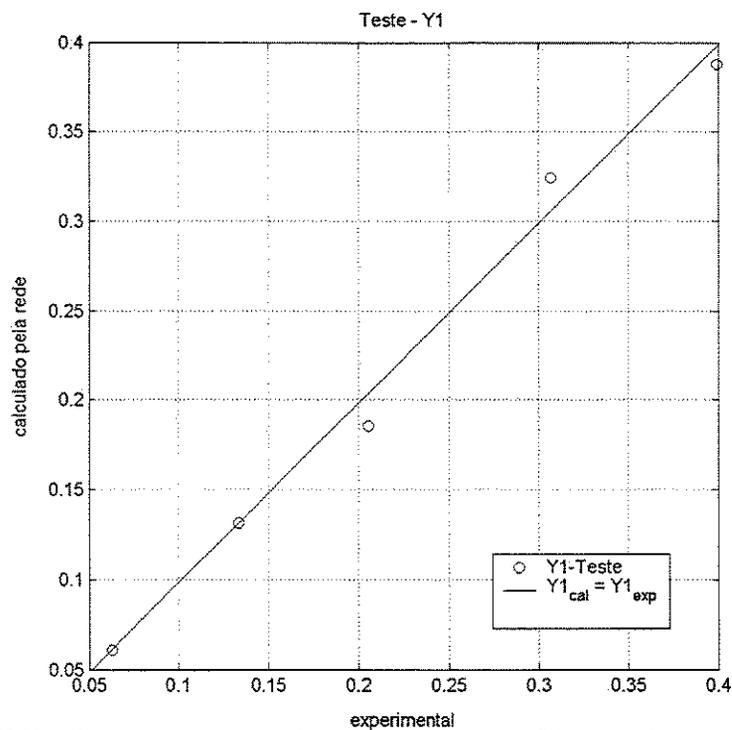


Figura IV.13 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5.

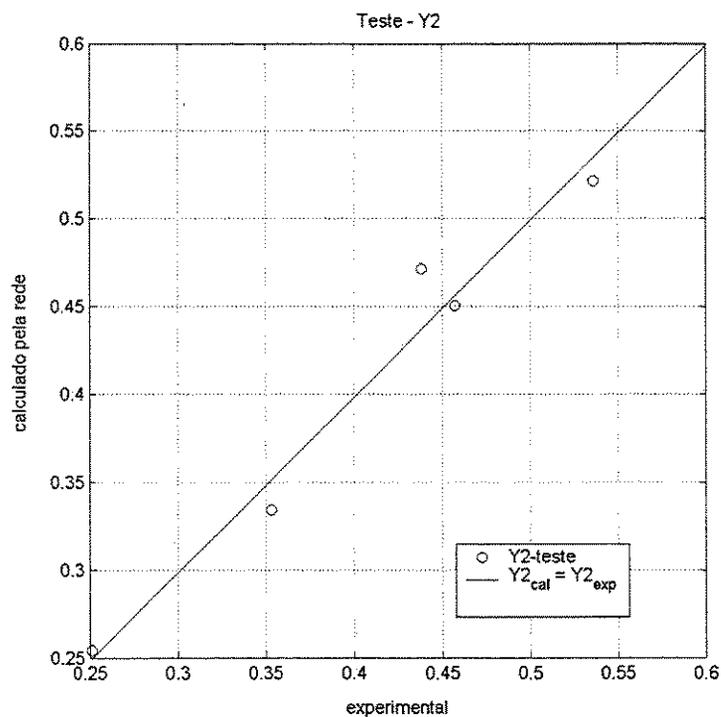


Figura IV.14 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5.

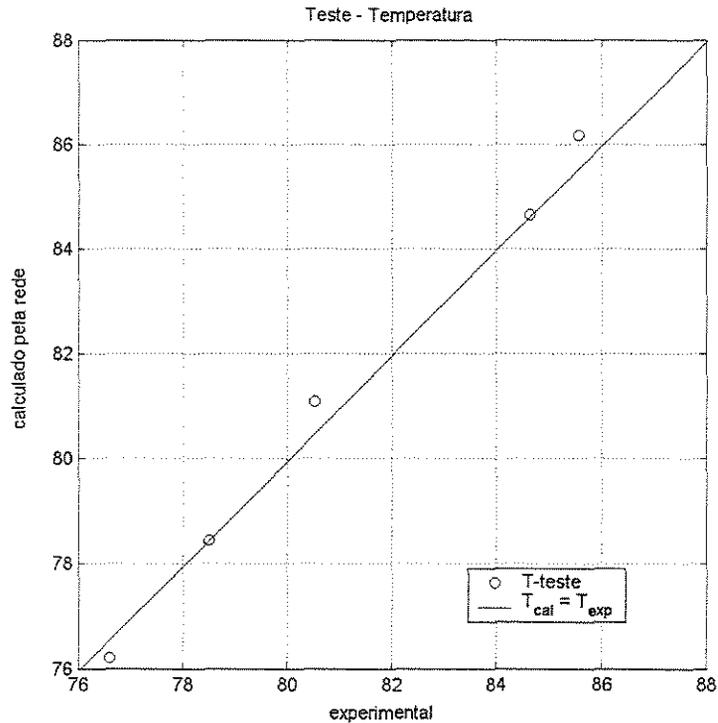


Figura IV.15 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R5**.

Analisando as Figuras dos resultados obtidos no Conjunto 2, rede **R5**, pode-se notar pela dispersão dos dados que houve um bom ajuste dos dados na rede, mostrando contudo uma boa concordância se compararmos os valores calculados pela rede com os dados experimentais.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4.6, é possível observar que para o Conjunto 2 representado como rede **R5**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para a rede **R5** é 2x9x3 com (SSE = 0,8551), e (MSE = 0,1710).

### IV. 3.3.2. – Análise da rede R6:

**Tabela 4.7.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 600 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimental no conjunto de teste, como redes **R6**.

Teste (Pressão 600 mmHg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x7x3	0,1462	2,90E-5	9299,14	45	42,00	1,7276	0,3455
<b>2x8x3</b>	<b>0,1864</b>	<b>3,76E-5</b>	<b>2554,56</b>	<b>51</b>	<b>50,00</b>	<b>1,5755</b>	<b>0,3151</b>
2x9x3	0,0554	1,12E-5	36419,80	57	50,80	1,6407	0,3281
2x10x3	0,1082	2,18E-5	2883,38	63	60,60	1,6336	0,3267

Nas Figuras IV.16, IV.17 e IV.18 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R6**.

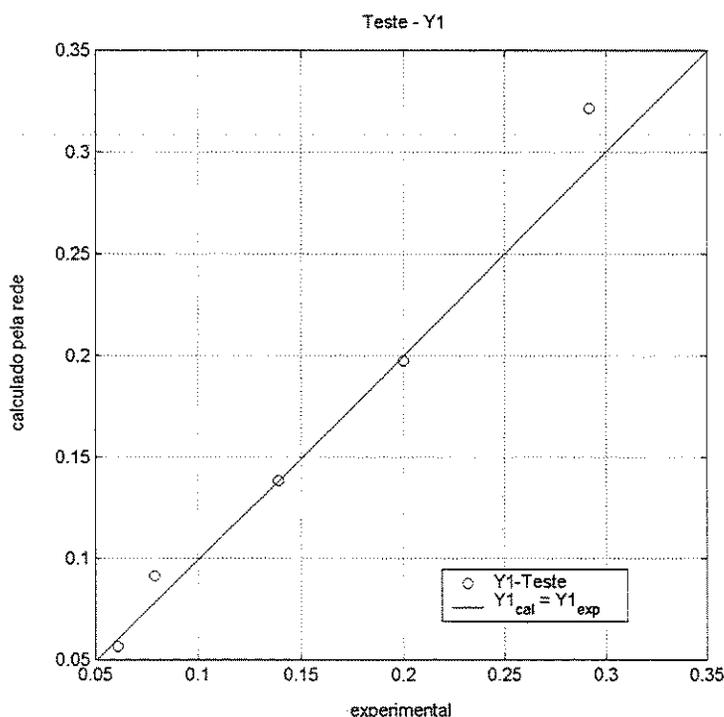


Figura IV.16 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6.

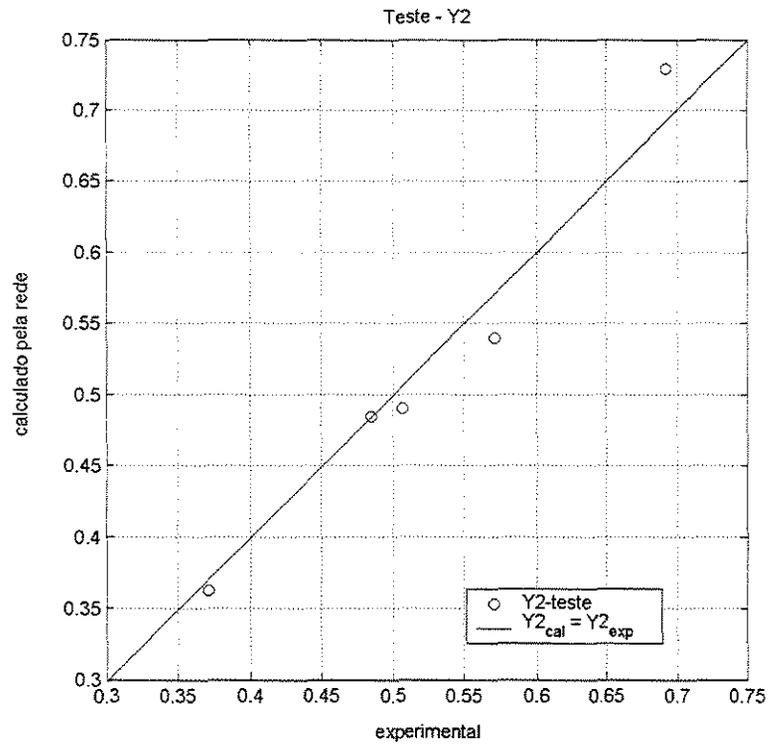


Figura IV.17 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6.

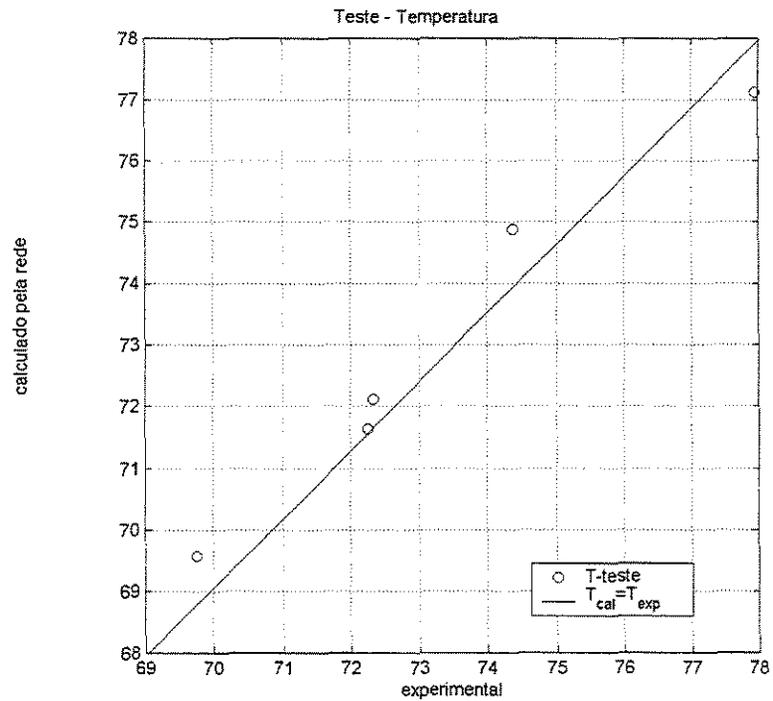


Figura IV.18 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6.

IV. 3.3.3. – Análise da rede R7:

**Tabela 4.8.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 400 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimental no conjunto de teste, como redes **R7**.

Teste (Pressão 400 mmHg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x7x3	0,1941	3,92E-5	3046,32	45	42,80	0,4422	0,0884
2x8x3	0,1390	2,81E-5	2979,36	51	50,40	0,4139	0,0828
<b>2x9x3</b>	<b>0,0323</b>	<b>6,52E-6</b>	<b>390307,00</b>	<b>57</b>	<b>50,90</b>	<b>0,3647</b>	<b>0,0729</b>
2x10x3	0,0296	5,98E-6	6987,33	63	59,50	0,3760	0,0752
2x11x3	0,0168	3,39E-6	126212,00	69	60,80	0,4115	0,0823

Nas Figuras IV.19, IV.20 e IV.21 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R7**.

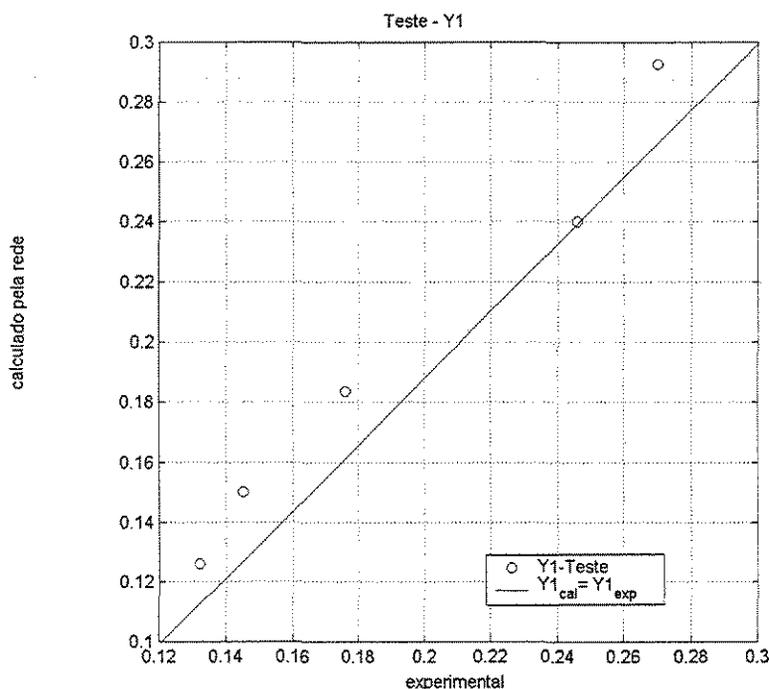


Figura IV.19 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R7**.

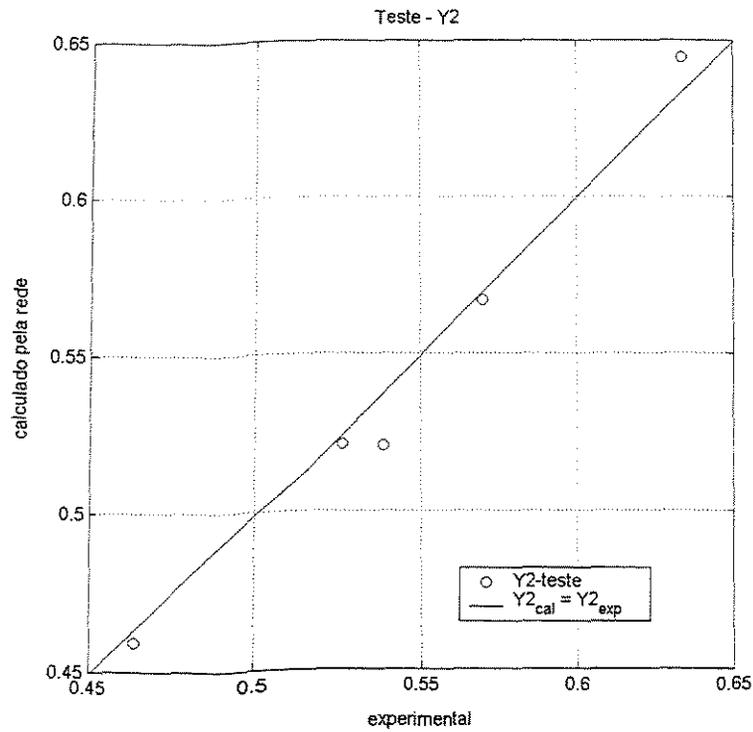


Figura IV.20 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7.

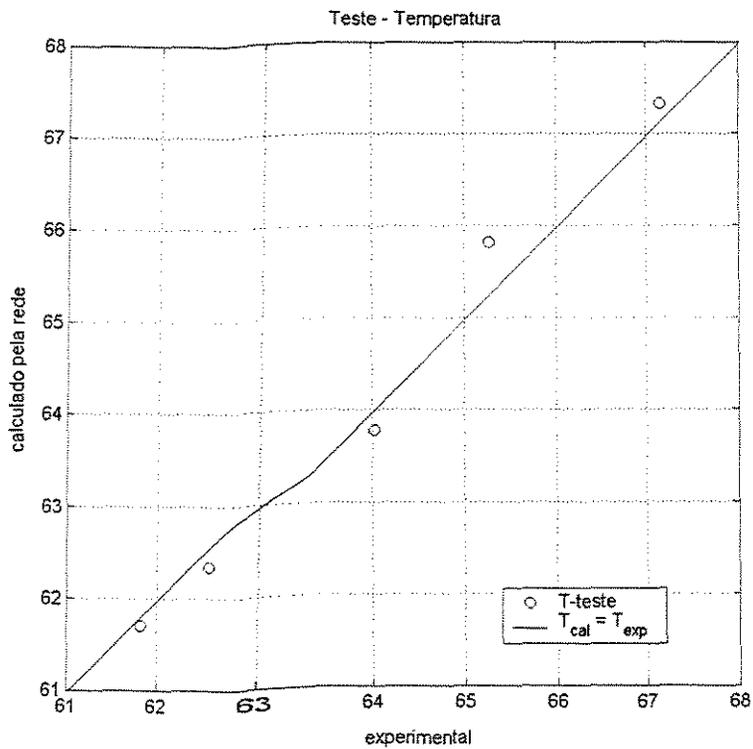


Figura IV.21 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7.

A análise dos resultados das Figuras obtidas no Conjunto 2, representado como rede **R7**, não mostra um bom ajuste nos dados da rede. Neste caso podemos notar que os dados desta rede têm um comportamento parecido com as redes anteriores, redes **R5** e **R6**, diferindo um pouco do comportamento da rede **R8**, onde podemos notar uma maior dispersão nos dados da rede **R8**, Figura IV.23.

Com os resultados apresentados na Tabela 4.8, pode-se observar que para o Conjunto 2, representado como rede **R7**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), verifica-se a melhor topologia para a rede **R7** sendo 2x9x3 com (SSE = 0,3647) e (MSE = 0,0729).

#### IV. 3.3.4. – Análise da rede **R8**:

**Tabela 4.9.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 200 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimental no conjunto de teste, como redes **R8**.

Teste (Pressão 200mmHg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x7x3	0,2069	4,18E-5	410405,00	45	40,30	0,9794	0,1959
<b>2x8x3</b>	<b>0,1374</b>	<b>2,77E-5</b>	<b>3328,37</b>	<b>51</b>	<b>50,40</b>	<b>0,7468</b>	<b>0,1494</b>
2x9x3	0,0442	8,92E-6	27559,20	57	50,50	0,9781	0,1956
2x10x3	0,0274	5,53E-6	80497,90	63	55,40	0,9124	0,1825

Nas Figuras IV.22, IV.23 e IV.24 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R8**.

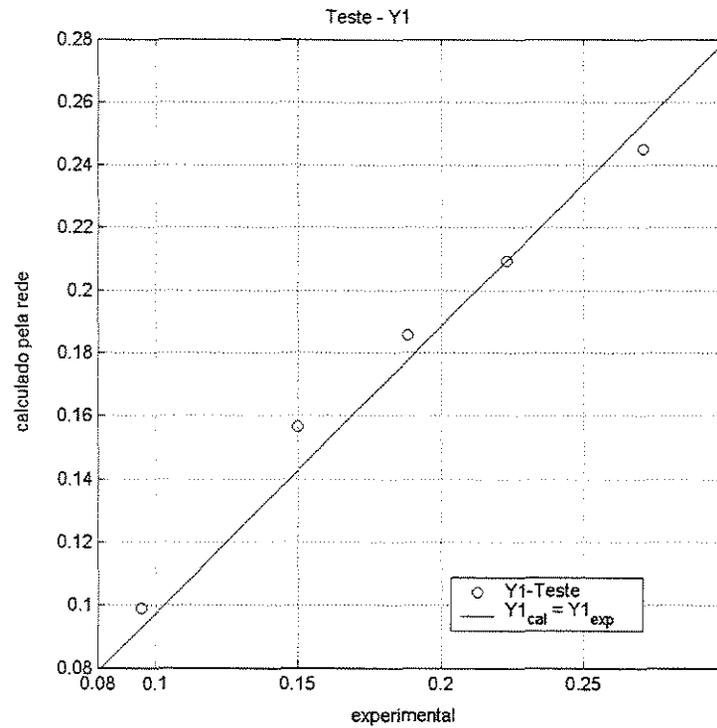


Figura IV.22 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8.

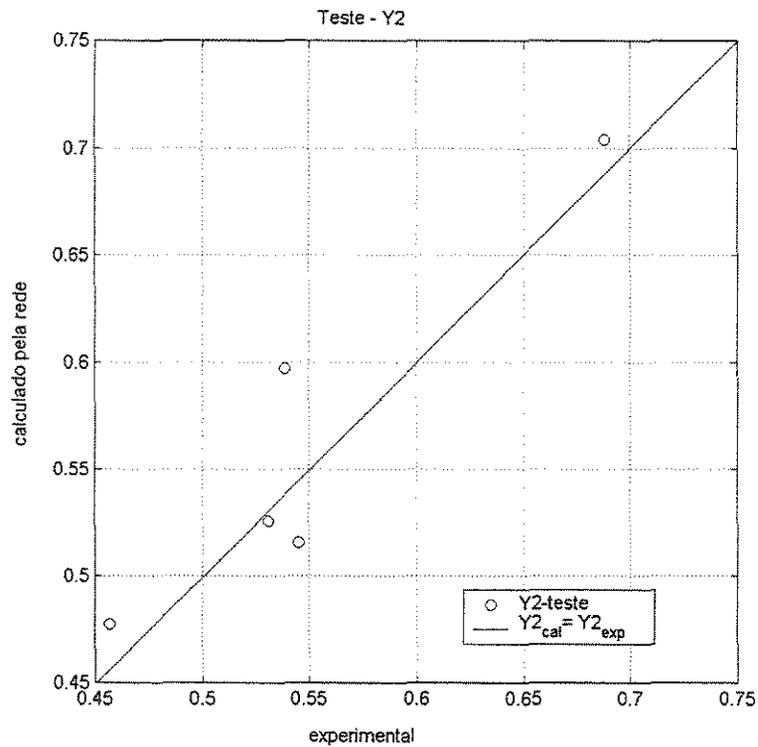


Figura IV.23 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8.

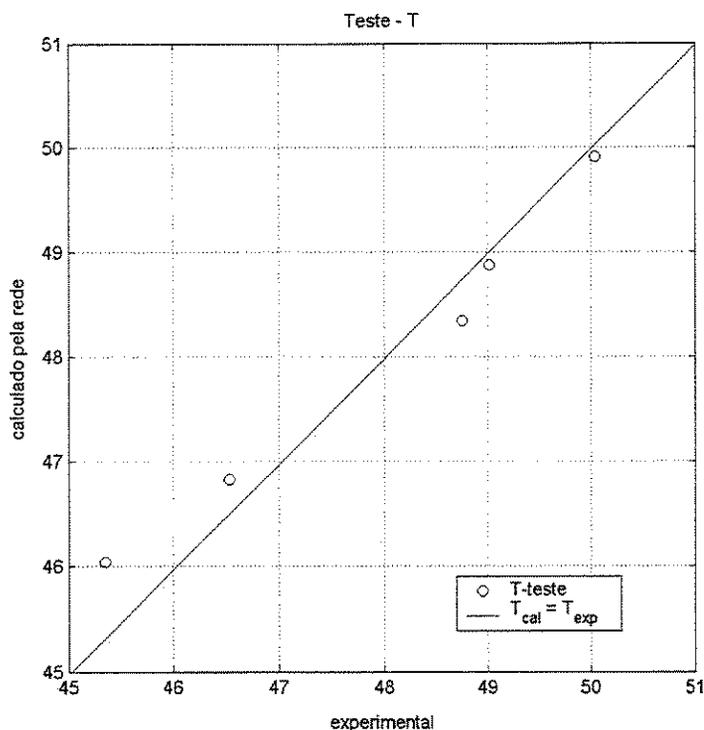


Figura IV.24 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R8**.

Analisando as Figuras, se fizermos uma comparação direta com os resultados das redes **R1** a **R4** com as redes **R5** a **R8**, podemos observar que a qualidade da predição de valores de equilíbrios líquido-vapor foi melhor nos dados das redes **R5** a **R8**. Analisando agora os resultados das tabelas referentes ao primeiro e segundo conjuntos de treinamento pode-se observar que os valores do somatório do quadrado do erro (SSE) e da média do somatório do quadrado do erro (MSE) do segundo conjunto de treinamento, redes **R5**, **R6**, **R7** e **R8**, foram menores do que os do primeiro conjunto, redes **R1**, **R2**, **R3** e **R4**. Tem-se como exemplo a comparação das redes **R1** com **R5**, neste caso os valores do somatório do quadrado do erro é menor para a rede **R5**, isto se deve ao fato de que os resultados do teste tende a diminuir com o aumento da quantidade de vetores no conjunto de treinamento. A melhor topologia para este conjunto de treinamento foi  $2 \times 9 \times 3$  com (SSE = 0,3647) e (MSE = 0,0730), foi onde se obteve o menor erro no (SSE) e (MSE), Tabela 4.8, rede **R7**. Portanto, o melhor resultado apresentado no Conjunto 2 é o da rede **R7**.

#### IV. 4 – Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 3.

(GMEHLING & ONKEN, 1982)

Para as redes de **R5** a **R8**, manteve-se o conjunto de teste com cinco vetores experimentais para comparação direta com os resultados das redes **R1** a **R4**, no entanto, com o objetivo de tornar o teste mais robusto, passou-se a utilizar todos os vetores de dados experimentais disponíveis para cada pressão (33 dados) aumentando assim a faixa de teste, os resultados são reportados nos modelos **R5'** a **R8'**. Este conjunto de treinamento, Conjunto 3, apresenta a estrutura do modelo neural para cada pressão representado como:

**Redes:** **R5', R6', R7' e R8'**

**Conjunto de treinamento:** 4952 dados calculados, isobáricos

**Conjunto de teste:** 33 dados experimentais

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram:  $(x_1)$   $(x_2)$ , dados experimentais obtidos na literatura,  $(y_1)$   $(y_2)$  e  $(T)$  respectivamente, ou seja, as mesmas variáveis dos conjuntos anteriores. A Figura IV.I.3 mostra a estrutura neural utilizada representando as redes **R5'** a **R8'**.

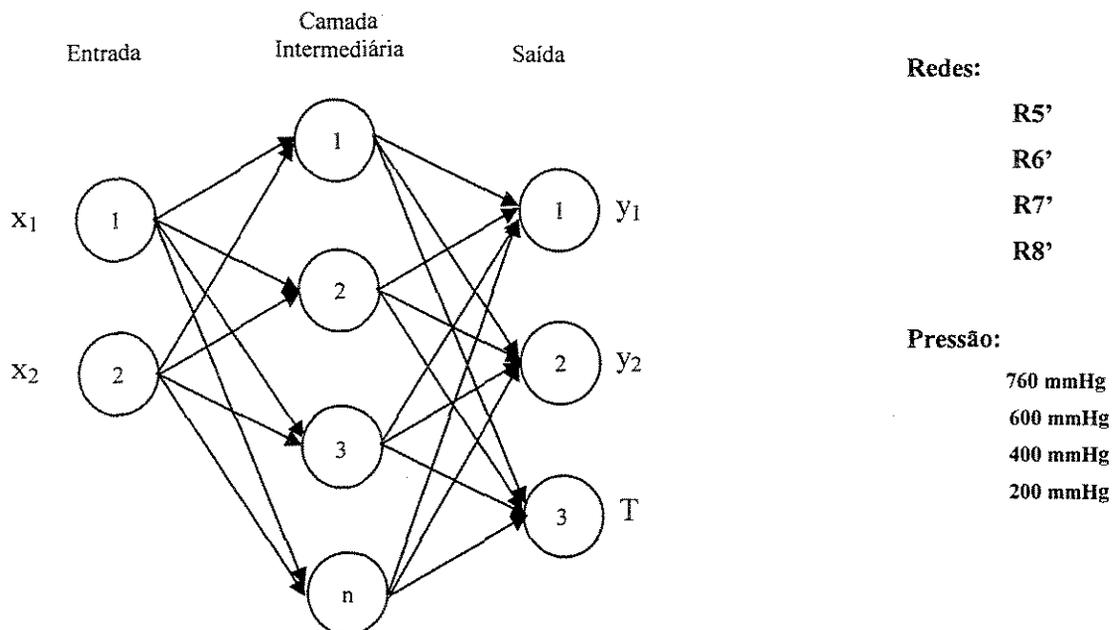


Figura IV.I. 3 – Redes neurais empregadas no terceiro conjunto de treinamento redes **R5'** a

O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.10. Em seguida pode ser observada a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.25 a IV.27.

**IV. 4.4.1. – Análise da rede R5’:**

**Tabela 4.10.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 760 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste, como rede R5’

Topologia	Resultado do Treinamento					Resultado do teste	
	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x8x3	0,2092	4,22E-5	4789,01	51	47,00	17,1271	0,5190
2x9x3	0,1543	3,11E-5	3805,65	57	54,50	17,4029	0,5274
<b>2x10x3</b>	<b>0,1983</b>	<b>4,00E-5</b>	<b>14273,30</b>	<b>63</b>	<b>54,30</b>	<b>17,0340</b>	<b>0,5162</b>
2x11x3	0,0880	1,78E-5	8339,98	69	61,60	18,5525	0,5622
2x12x3	0,1083	2,19E-5	3812,75	75	67,30	18,3440	0,5559

Nas Figuras IV.25, IV.26 e IV.27 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede R5’.

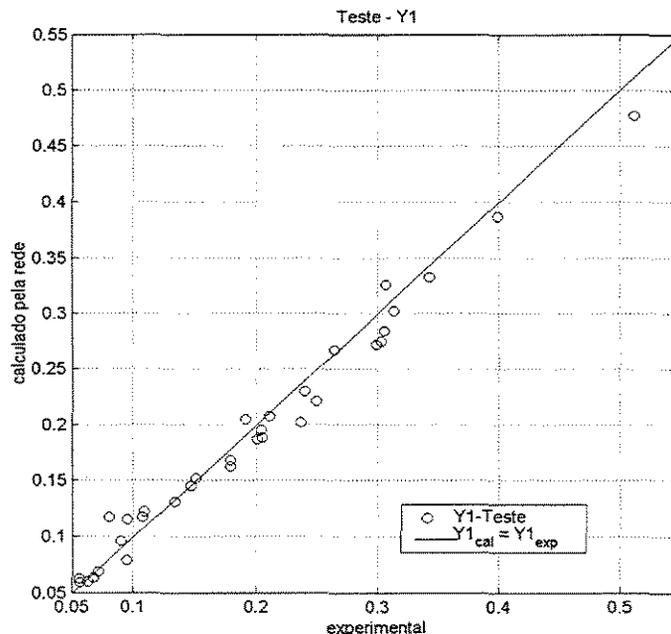


Figura IV.25 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5’.

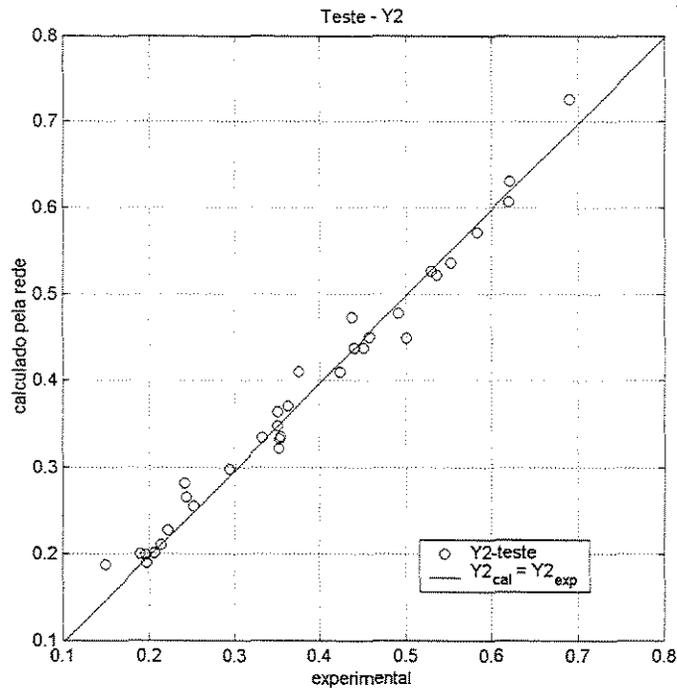


Figura IV.26 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5'.

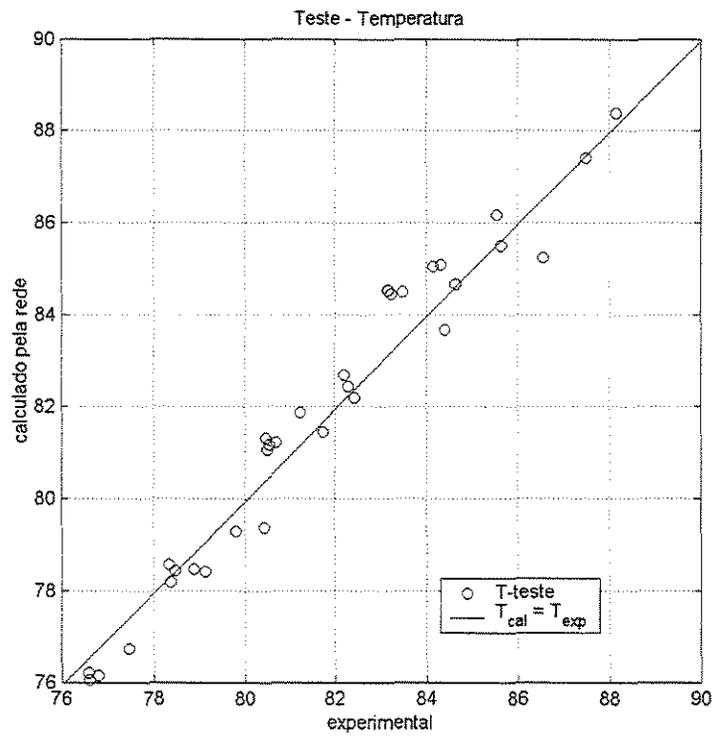


Figura IV.27 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R5'.

Analisando as Figuras dos resultados obtidos no Conjunto 3, rede **R5'**, pode-se notar pela dispersão dos dados que ocorreu um bom ajuste dos dados, mostrando contudo uma boa concordância se compararmos os valores calculados pela rede com os dados experimentais. Nota-se que apesar do aumento no conjunto de teste, a rede não apresentou uma qualidade muito diferente do comportamento das redes apresentadas anteriormente.

O critério para avaliar o desempenho das redes é o mesmo usado nos conjuntos anteriores. Ao avaliar os resultados apresentados na Tabela 4.10, é possível observar que para o Conjunto 3 representado como rede **R5'**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), observa-se que a melhor topologia para a rede **R5'** é 2x10x3 com (SSE = 17,0340), e (MSE = 0,5162).

#### IV. 4.4.2. – Análise da rede **R6'**:

**Tabela 4.11.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 600 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimental no conjunto de teste, como redes **R6'**.

Topologia	Resultado do Treinamento					Resultado do teste	
	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x7x3	0,1662	3,36E-5	29555,1	45	41,30	22,8993	0,6939
2x8x3	0,1866	3,77E-5	2863,8	51	50,10	20,1052	0,6092
<b>2x9x3</b>	<b>0,0874</b>	<b>1,76E-5</b>	<b>16474,1</b>	<b>57</b>	<b>50,50</b>	<b>19,2418</b>	<b>0,5831</b>
2x10x3	0,0483	9,75E-5	597080,0	63	56,20	19,5424	0,5922
2x11x3	0,0364	7,35E-5	27886,8	69	61,30	20,8749	0,6325

Nas Figuras IV.28, IV.29 e IV.30 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R6'**.

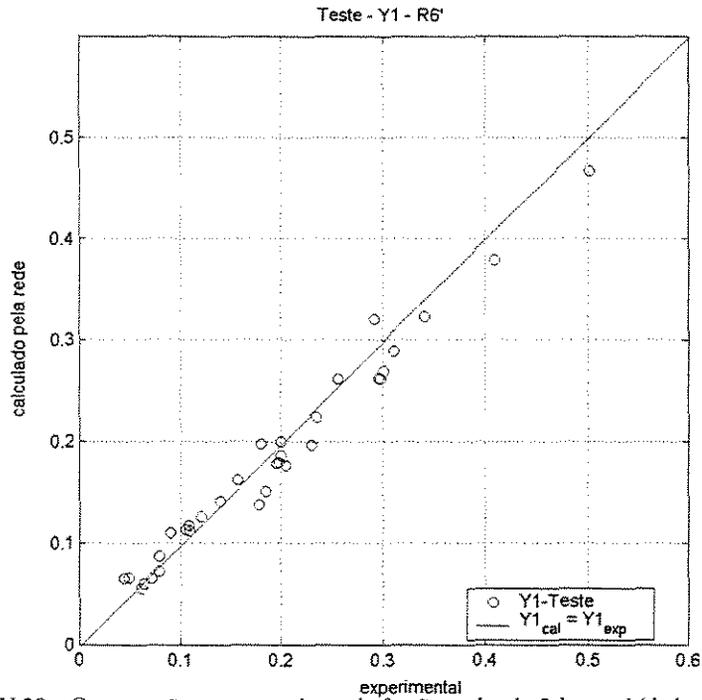


Figura IV.28 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6'.

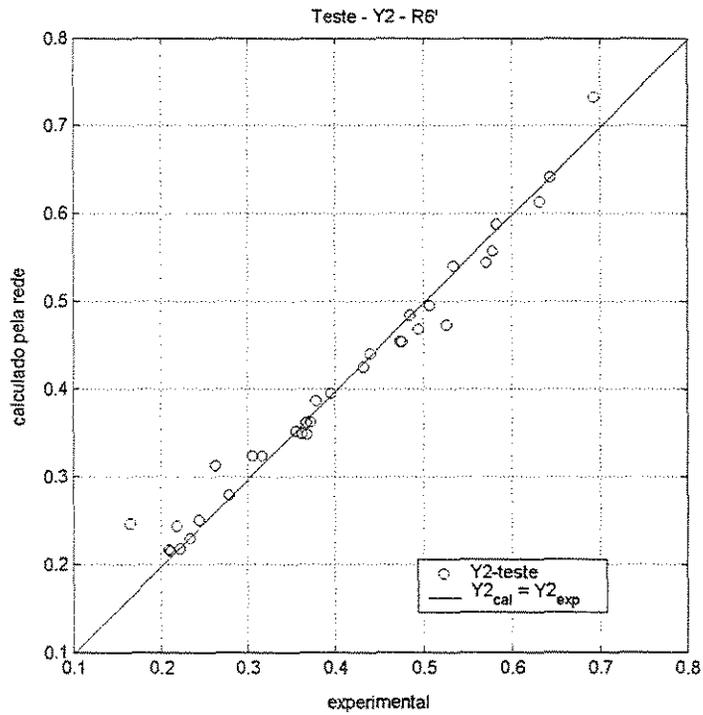


Figura IV.29 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6'.

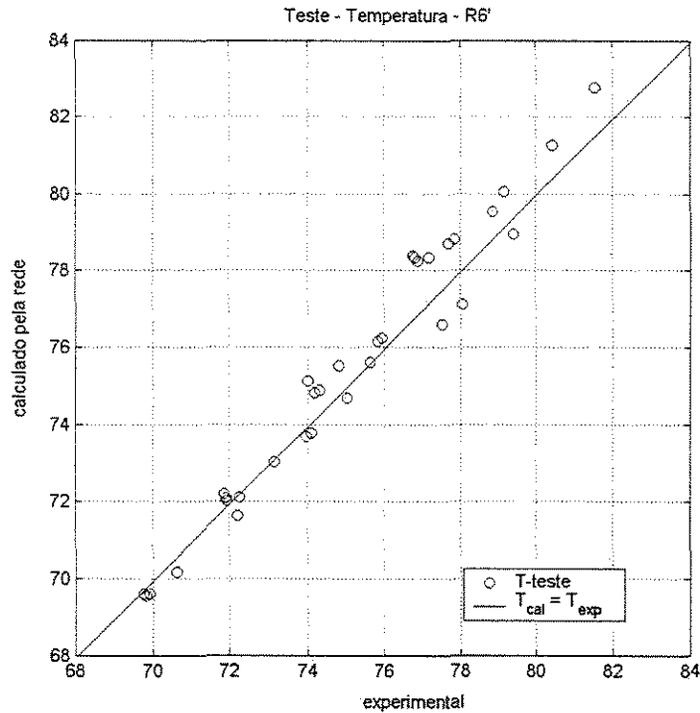


Figura IV.30 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R6'.

Analisando os resultados obtidos no Conjunto 3, rede R6', nota-se pelo comportamento dos dados que ocorreu um bom ajuste, mostrando contudo uma boa concordância entre os valores das frações molares e temperatura, com os calculados pela rede neural.

Observando os resultados apresentados na Tabela 4.11, é possível ver que para o Conjunto 3 representado como rede R6', (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para a rede R6' é 2x9x3 com (SSE = 19,2418), e (MSE = 0,5831).

IV. 4.4.3 – Análise da rede R7’:

Tabela 4.12. – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 400 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimental no conjunto de teste, como redes R7’.

Teste (Pressão 400 mmHg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x12x3	0,0345	6,97E-6	12081,0	75	68,70	27,7411	0,8406
2x13x3	0,0330	6,66E-6	8907,7	81	76,80	23,7484	0,7196
<b>2x14x3</b>	<b>0,0335</b>	<b>6,76E-6</b>	<b>8779,4</b>	<b>87</b>	<b>83,50</b>	<b>23,5448</b>	<b>0,7135</b>
2x15x3	0,0300	6,06E-6	30346,2	93	83,20	25,2817	0,7661

Nas Figuras IV.31, IV.32 e IV.33 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede R7’.

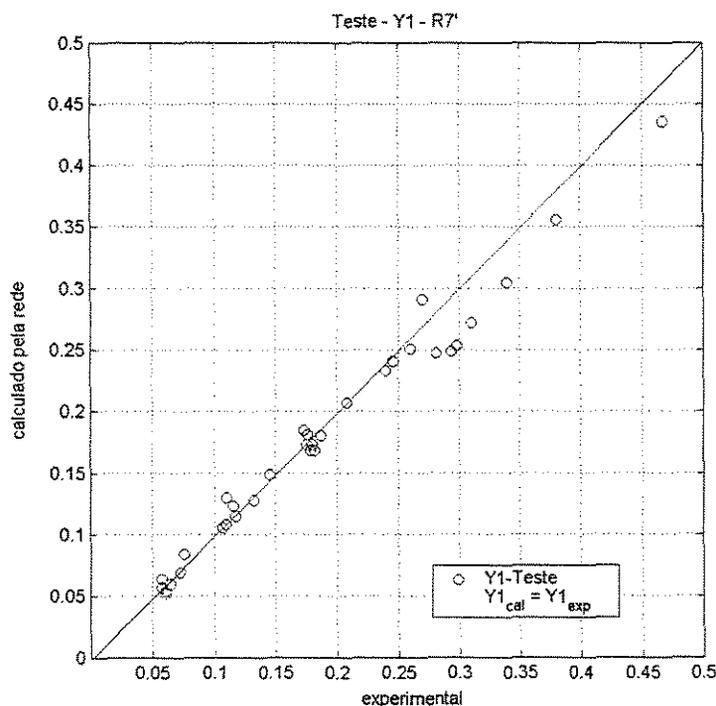


Figura IV.31 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7’.

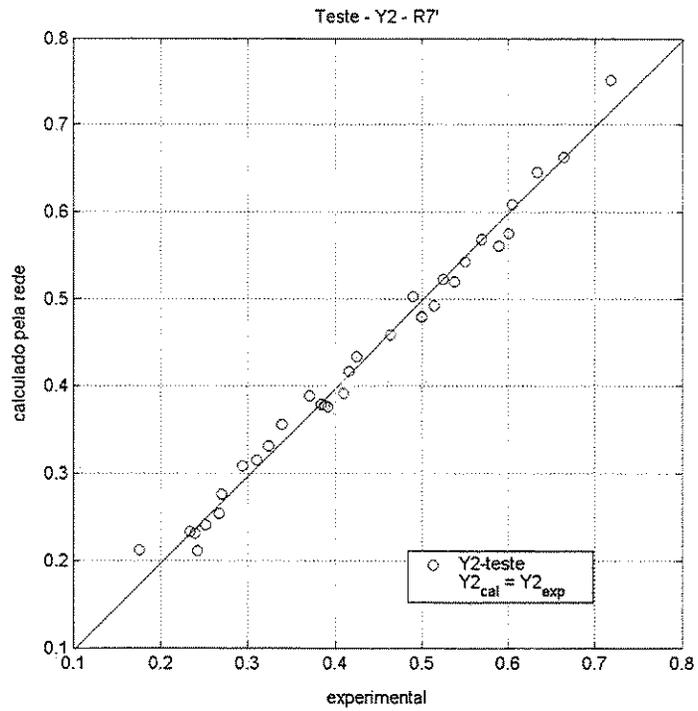


Figura IV.32 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7'.

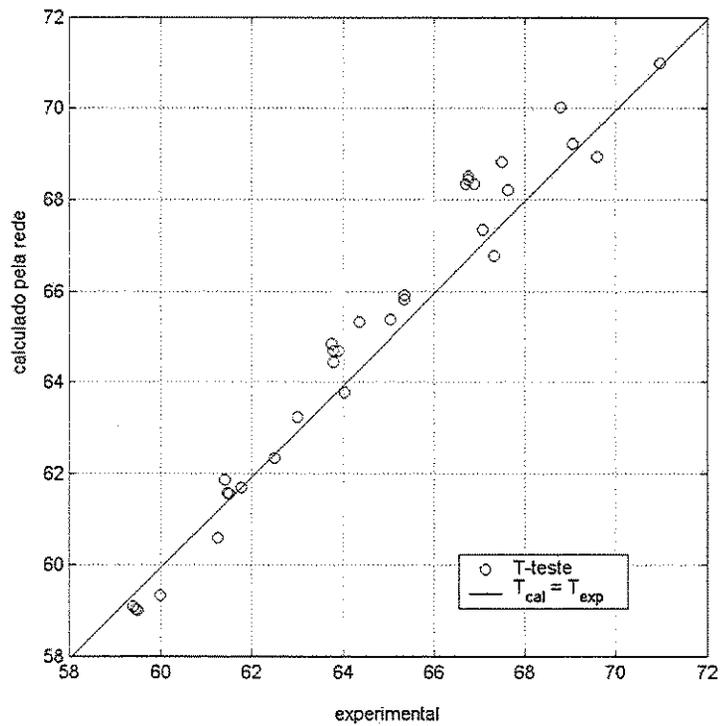


Figura IV.33 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R7'.

Analisando os resultados obtidos no Conjunto 3, rede **R7'**, nota-se também que, pelo resultado no comportamento dos dados ocorreu um bom ajuste na comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol com os calculados pela rede neural. O comportamento dos dados desta rede se mostra com a mesma qualidade no ajuste em relação as redes anteriores, redes **R5'** e **R6'**.

O critério para avaliar o desempenho das redes é o mesmo usado nos conjuntos anteriores. Observando os resultados apresentados na Tabela 4.12, nota-se que para o Conjunto 3 representado como rede **R7'**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), a melhor topologia para a rede **R7'** é 2x14x3 com (SSE = 23,5448), e (MSE = 0,7135).

#### IV. 4.4.4 – Análise da rede **R8'**:

**Tabela 4.13.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. A pressão utilizada foi de 200 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimental no conjunto de teste, como redes **R8'**.

Teste (Pressão 200 mmHg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x10x3	0,0853	1,72E-5	4485,29	63	61,50	29,07	0,8809
2x11x3	0,0597	1,20E-5	66596,80	69	63,00	27,96	0,8473
2x12x3	0,0474	9,57E-6	21137,00	75	68,60	27,65	0,8379
<b>2x13x3</b>	<b>0,0638</b>	<b>1,29E-5</b>	<b>5490,87</b>	<b>81</b>	<b>77,00</b>	<b>25,96</b>	<b>0,7867</b>
2x14x3	0,0405	8,18E-6	23921,90	87	77,50	28,26	0,8564

Nas Figuras IV.34, IV.35 e IV.36 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R8'**.

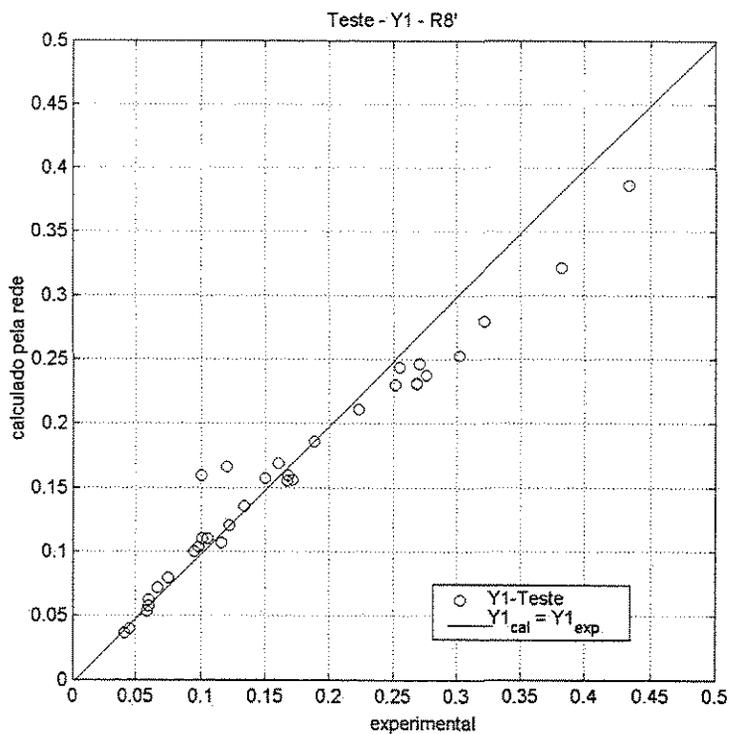


Figura IV.34 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8'.

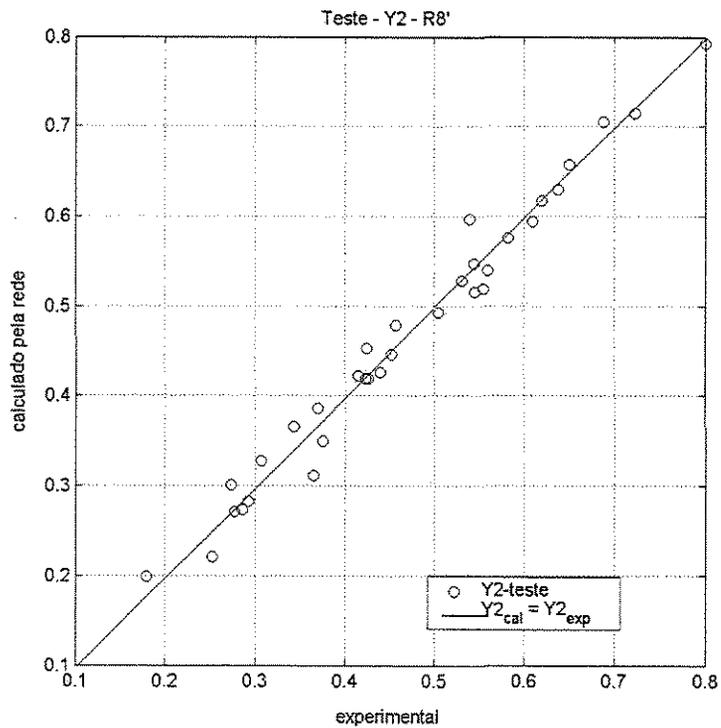


Figura IV.35 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R8'.

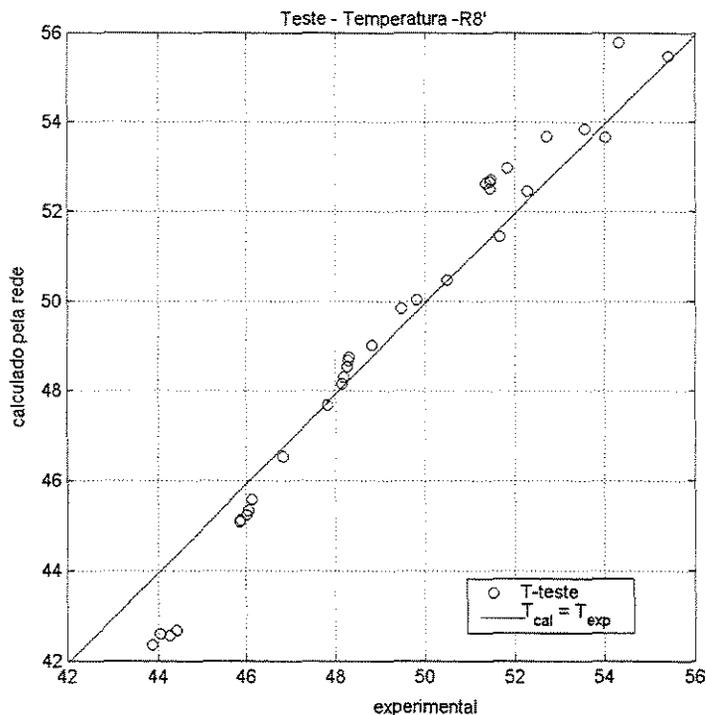


Figura IV.36 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R8'**.

Se fizermos uma comparação direta com os resultados das redes **R5** a **R8** com as redes **R5'** a **R8'**, podemos observar que a qualidade na predição de equilíbrio líquido-vapor das redes **R5'** a **R8'** foram parecida com o comportamento nos dados das redes **R5** a **R8**. A melhor topologia para este conjunto foi no treinamento da rede **R5'** com topologia 2x10x3 (SSE = 17,0340) e (MSE = 0,5162), pois foi com esta topologia que se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro e na média do somatório do quadrado do erro se compararmos com as redes **R6'** a **R8'**.

Neste conjunto de treinamento esperava-se que os valores nos resultados de (MSE) fosse menor do que os resultados das redes do Conjunto 2 pelo motivo do aumento de dados no conjunto de teste. No entanto, o (MSE), foi maior do que os das redes **R5**, **R6**, **R7** e **R8**, que contém apenas cinco vetores no conjunto de teste. Esta diferença nas respostas, contudo, não alterou a qualidade no ajuste das redes podendo ser observado entre os valores das frações molares e temperatura com os calculados pela rede neural artificial, isto pode ser visto nas Figuras IV.25 a IV.36.

#### IV. 5 – Estrutura do Modelo – Treinamento Conjunto 4.

(GMEHLING & ONKEN, 1982)

As redes neurais a seguir diferem das demais escritas acima, no acréscimo de mais uma variável na camada de entrada, a P (pressão). No conjunto de entrada das redes as quatro pressões fazem parte do treinamento para o caso das redes **R9** e **R10**. No conjunto de treinamento da rede **R9** foram usados dados calculados, já no conjunto de teste foram usados os mesmos vetores do primeiro conjunto, ou seja, 20 vetores experimentais referentes as quatro pressões. A rede **R10** difere da rede **R9** apenas no conjunto de treinamento, que para este caso são dados experimentais referente as quatro pressões. Nas redes **R11** a **R13** usa-se as pressões dos extremos (760 - 200 mmHg) para o treinamento (dados calculados) e no conjunto de teste (dados experimentais), ou seja, 33 vetores relacionados a pressão de 400 mmHg e 33 vetores relacionados a pressão de 600 mmHg, totalizando 66 vetores para a rede **R11**, 33 vetores relacionado aos dados da pressão de 400 mmHg para a rede **R12** e 33 vetores relacionados aos dados da pressão de 600 mmHg para a rede **R13**. Nas redes representadas com **R14** e **R15**, também usam os dados das pressões dos extremos no conjunto de treinamento, só que para estas duas redes, tanto o conjunto de treinamento como o conjunto de teste, são usados dados experimentais. Já para as redes **R16** e **R17** são usados valores de 3 pressões no conjunto de treinamento da rede e 1 pressão no conjunto de teste. Para a rede **R16** o conjunto de treinamento é composto pelas pressões 760-200-400 mmHg e no conjunto de teste pressão de 600 mmHg. A rede **R17** é composta de 760-200-600 mmHg no treinamento e 400 mmHg no conjunto de teste.

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as quatro pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R9</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>4952 dados calculados</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>4 conjuntos de 5 valores (dados experimentais), totalizando 20 vetores representando as 4 pressões.</b>

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram: a fração molar do 2-butanol fase líquida ( $x_1$ ), a fração molar do 2-butanona fase líquida ( $x_2$ ), e pressão (P), dados experimentais obtidos na literatura, fração molar do 2-butanol fase vapor ( $y_1$ ), fração molar do 2-butanona fase vapor ( $y_2$ ) e temperatura (T) respectivamente, ou seja, as mesmas variáveis dos conjuntos anteriores acrescentando a pressão. A Figura IV.I. 4 mostra a estrutura neural utilizada representando as redes R9 a R17.

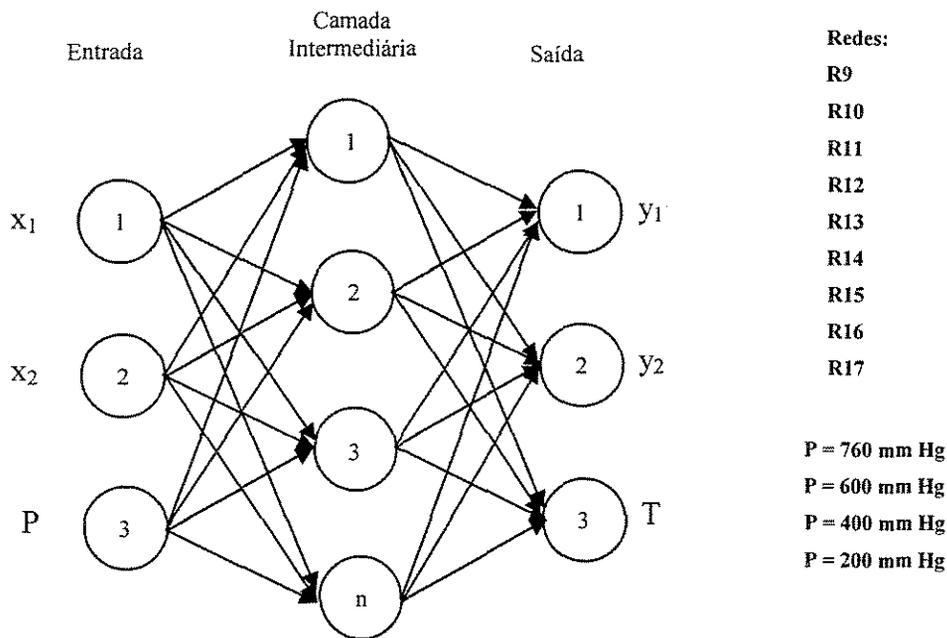


Figura IV.I. 4 – Rede neural empregada com uma nova variável de entrada, redes R9 a R17.

O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.14. Em seguida pode-se observar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.37 a IV.39.

**Tabela 4.14.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram as de 760, 600, 400, e 200 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste, como rede R9.

**IV. 5.5.1. – Análise da rede R9:**

Topologia	Resultado do Treinamento					Resultado do teste	
	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
3x10x3	0,8364	1,689E-04	4244,02	73	69,40	93,5041	4,6752
3x11x3	0,3164	6,390E-05	8991,84	80	73,80	86,4249	4,3212
3x12x3	0,2440	4,927E-05	22088,00	87	79,30	86,2565	4,3128
<b>3x13x3</b>	<b>0,4107</b>	<b>8,293E-05</b>	<b>1686,91</b>	<b>94</b>	<b>92,30</b>	<b>79,7940</b>	<b>3,9897</b>
3x14x3	0,1897	3,832E-05	16907,00	101	92,30	94,2526	4,7126

Nas Figuras IV.37, IV.38 e IV.39 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R9**.

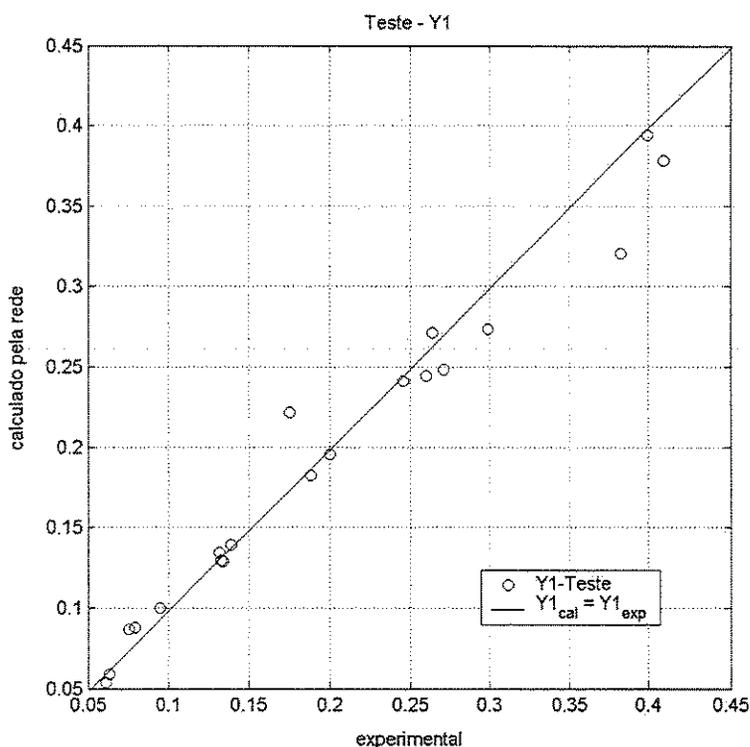


Figura IV.37 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R9**.

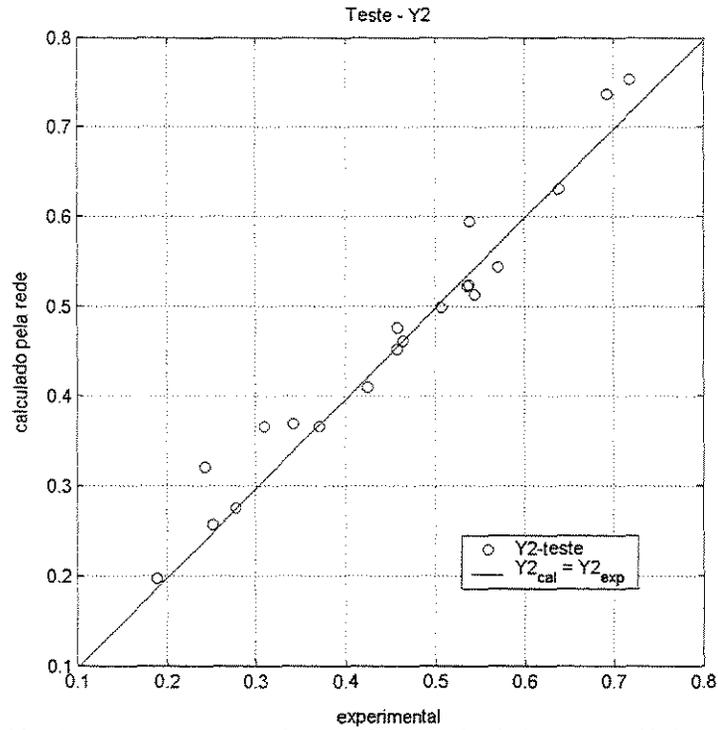


Figura IV.38 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R9.

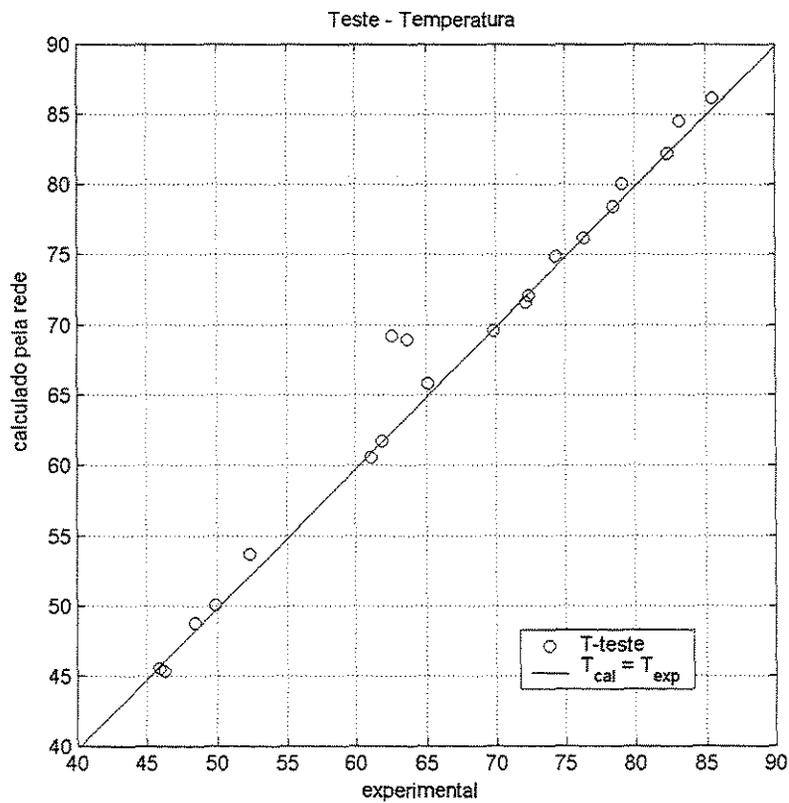


Figura IV.39 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R9.

Na análise dos resultados obtidos no Conjunto 4, rede **R9**, pode-se notar através das figuras que houve um bom ajuste, principalmente se observarmos a comparação entre os valores da temperatura com os calculados pela rede, Figura IV.39.

Como o critério para avaliar o desempenho das redes é o somatório do quadrado dos erros (SSE) e a média do somatório do quadrado do erro (MSE), observando os resultados apresentados na Tabela 4.14, é possível ver que para o Conjunto 4 representado como rede **R9**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste) verifica-se que a melhor topologia para a rede **R9** é  $3 \times 13 \times 3$  com (SSE = 79.7940), e (MSE = 3.9897).

Com o acréscimo de mais uma variável na camada de entrada da rede, a pressão, pode-se notar que não ocorreu modificação no comportamento do ajuste da rede. Isso mostra a boa eficiência do uso das redes neurais na predição de valores de equilíbrio líquido-vapor. Os valores dos erros nos resultados das redes foram satisfatórios se compararmos com o comportamento dos erros das redes anteriores onde a pressão não fazia parte do conjunto de entrada.

#### **IV. 6 – Análise da rede R10:**

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as quatro pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R10</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>132 dados experimentais, referente o total de dados das 4 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>4 conjuntos de 5 valores (dados experimentais), totalizando 20 vetores representando as 4 pressões.</b>

A rede **R10** difere da **R9** somente no conjunto de treinamento, pois a mesma é constituída de 132 vetores (dados experimentais). Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9**. O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto

de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.15. Em seguida pode-se avaliar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.40 a IV.42.

**Tabela 4.15.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760, 600, 400, e 200 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e no conjunto de teste, como redes **R10**.

Teste (As 4 pressões)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
3x8x3	14,2232	1,078E-01	83,80	59	35,30	37,1333	1,8567
3x9x3	4,1820	3,168E-02	910,49	66	58,00	23,0656	1,1533
3x10x3	3,7391	2,833E-02	761,11	73	60,70	15,4103	0,7705
<b>3x11x3</b>	<b>1,1101</b>	<b>8,410E-03</b>	<b>2026,15</b>	<b>80</b>	<b>73,00</b>	<b>11,1646</b>	<b>0,5582</b>
3x12x3	4,3872	3,324E-02	1083,27	87	73,10	17,0693	0,8535

Nas Figuras IV.40, IV.41 e IV.42 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R10**.

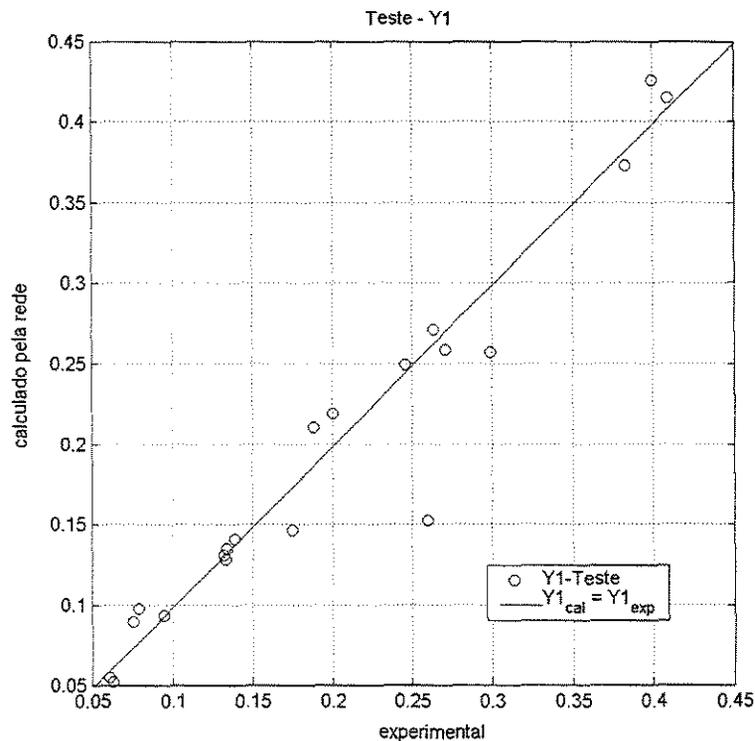


Figura IV.40 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R10**.

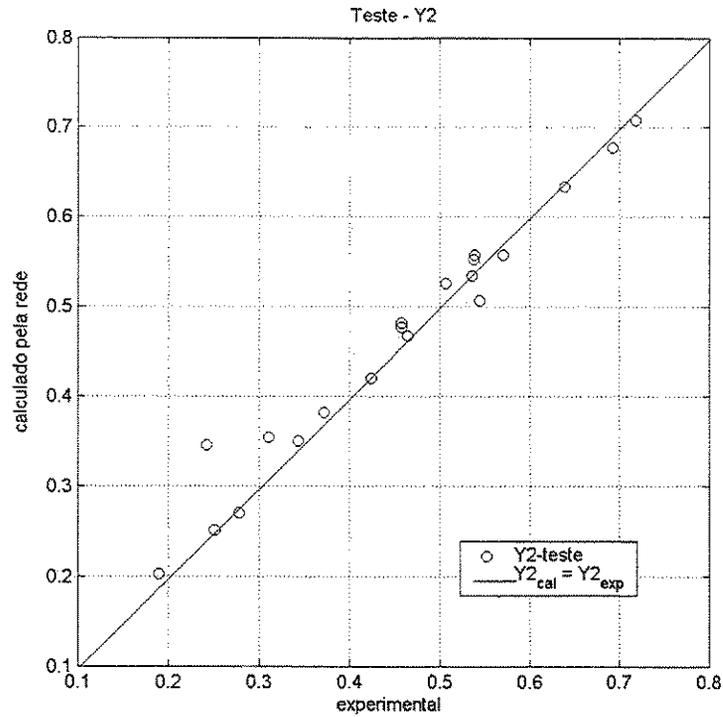


Figura IV.41 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R10.

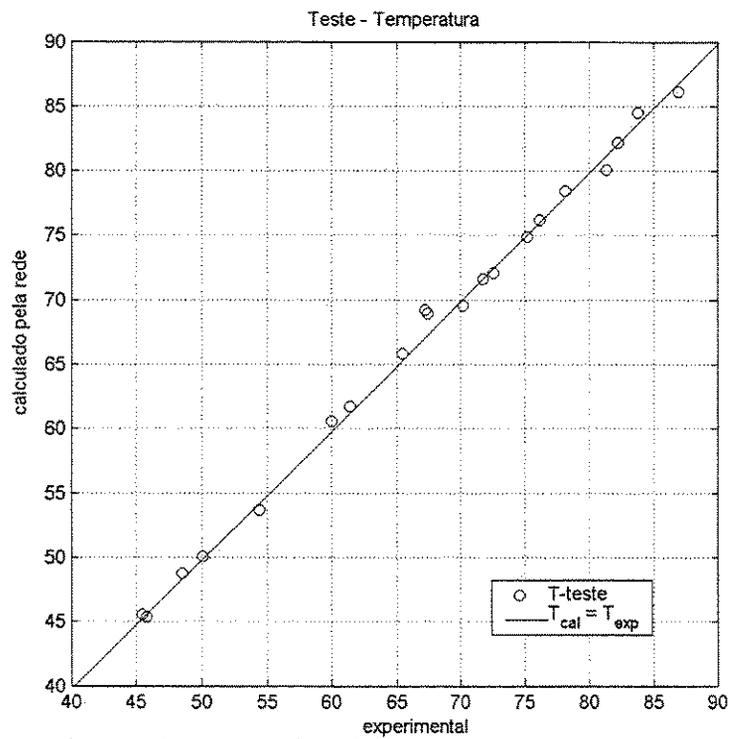


Figura IV.42 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R10.

Analisando os resultados obtidos no Conjunto 4, rede **R10**, nota-se através das figuras que houve um bom ajuste dos dados pela rede neural. Se observarmos a comparação entre os valores da temperatura com os calculados pela rede neural da Figura IV.42, nota-se que o mesmo não se comportou diferente da rede anterior, mas de forma geral o ajuste da rede **R10** foi melhor do que a rede **R9**, podendo ser visualizado nas figuras que os representa.

O critério para avaliar o desempenho das redes é o somatório do quadrado dos erros (SSE), a média do somatório do quadrado do erro (MSE) e a qualidade no ajuste da rede. Observando os resultados apresentados na Tabela 4.15, é possível ver que para o Conjunto 4 representado como rede **R10**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para esta rede é 3x11x3 com (SSE = 11,1646), e (MSE = 0,5582). Os valores dos erros nos resultados das redes foram satisfatórios se compararmos com o comportamento dos erros dos primeiros conjuntos de redes.

#### **IV. 7 – Análise da rede R11:**

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as duas pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R11</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>4850 dados calculados, referente o total de dados das 2 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>2 conjuntos de 33 valores (dados experimentais), totalizando 66 vetores representando as 2 pressões.</b>

A rede **R11** é constituída de 4850 vetores (dados calculados) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760 e 200 mmHg. Já no conjunto de teste é composto

de dados experimentais, 33 vetores referente à pressão de 400 mmHg e 33 vetores referente a pressão de 600 mmHg, totalizando 66 vetores.

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R10**. O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.16. Em seguida pode-se observar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.43 a IV.45.

**Tabela 4.16.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 e 200 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste, como redes **R11**.

Teste (760 - 200mm Hg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
3x15x3	0,0100	3,991E-06	3375,77	108	102,00	1,684E+04	255,1136
3x16x3	0,0067	2,671E-06	4328,88	115	110,00	1,522E+04	230,6244
3x17x3	0,0142	5,676E-06	2561,70	122	120,00	1,058E+04	160,3235
<b>3x18x3</b>	<b>0,0189</b>	<b>7,547E-06</b>	<b>1738,32</b>	<b>129</b>	<b>124,00</b>	<b>1,017E+04</b>	<b>154,0537</b>
3x19x3	0,0039	1,566E-06	6563,05	136	124,00	1,468E+04	222,4185

Nas Figuras IV.43, 4 IV.44 e IV.45 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R11**.

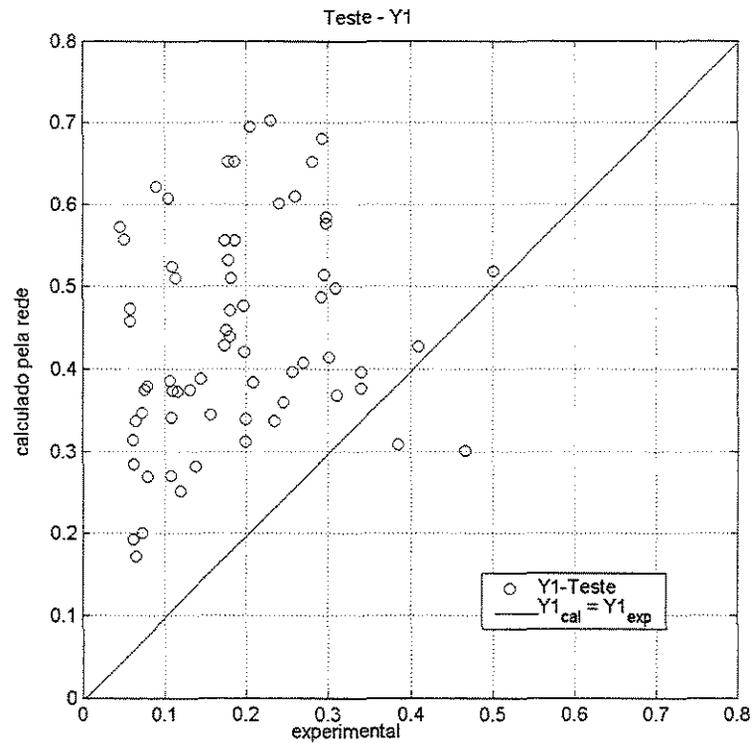


Figura IV.43 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R11.

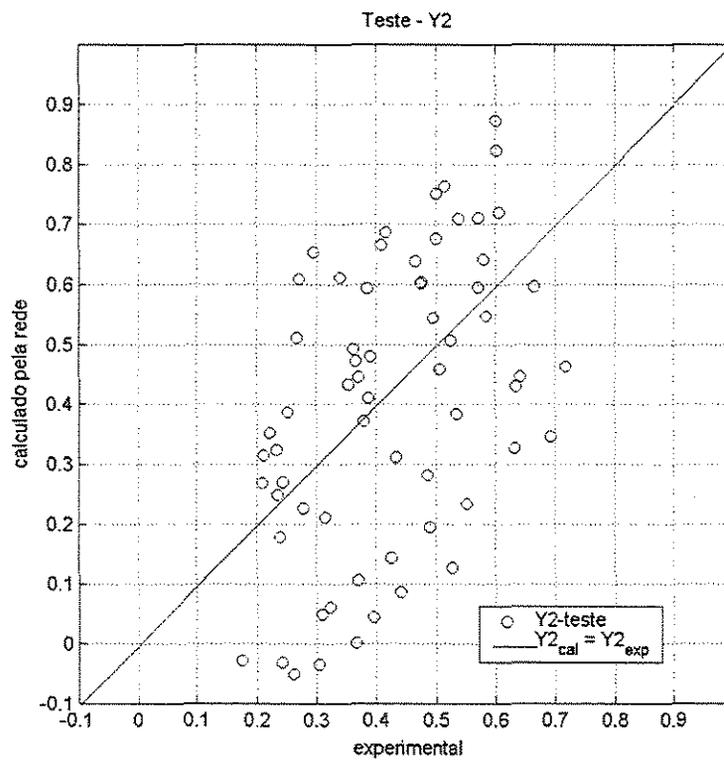


Figura IV.44 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R11.

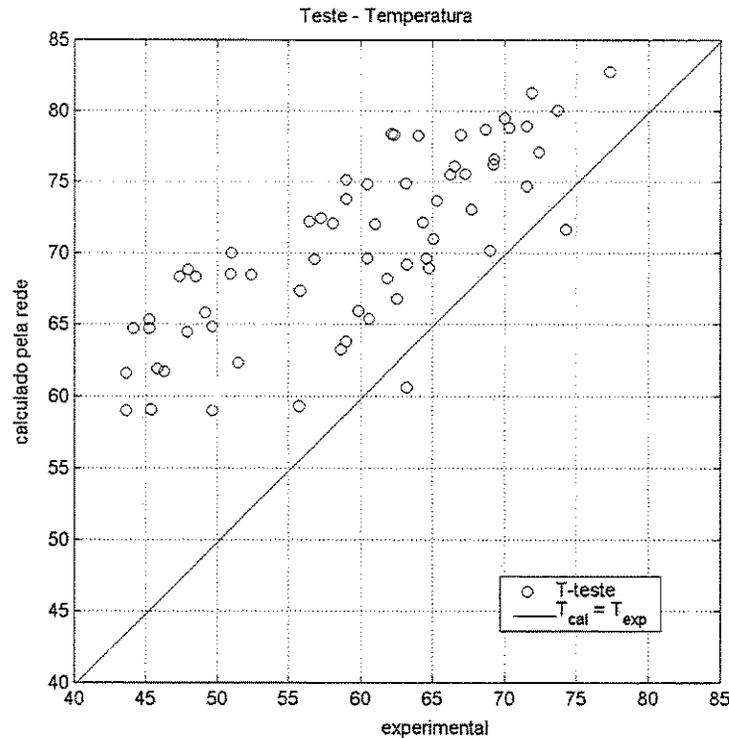


Figura IV.45 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R11.

Analisando os resultados obtidos no Conjunto 4, rede **R11**, observa-se através das figuras que o ajuste da rede foi ruim podendo ser visto pela dispersão dos dados, ou seja, os valores nos resultados dos erros dos testes mostram valores muito altos tornando inútil o uso desta rede se comparamos com resultados de outras redes que obtiveram melhores respostas no (SSE), (MSE) e no ajuste dos valores calculados.

Observando os resultados apresentados na Tabela 4.16, é possível ver que para o Conjunto 4 representado como rede **R11**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste) verifica-se que a melhor topologia para esta rede é 3x18x3 com (SSE = 1,017E+4), e (MSE = 154,0537).

#### IV. 8 – Análise da rede R12:

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as duas pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R12</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>4850 dados calculados, referente o total de dados das 2 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>1 conjunto de 33 valores (dados experimentais), representando pressão de 400 mmHg.</b>

A rede **R12** é constituída de 4850 vetores (dados calculados) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760 e 200 mmHg. Já no conjunto de teste é composto de dados experimentais, 33 vetores referente à pressão de 400 mmHg.

Para este modelo neural as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9** a **R11**. O desempenho das redes pode ser observado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 - 200 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste, como redes **R12**.

Teste (Pressão 760 - 200 mm Hg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	3x11x3	7,43E-03	2,971E-06	17971,50	80	75,20	6,689E+03	202,6935
	3x12x3	3,34E-03	1,335E-06	42956,40	87	82,10	4,500E+03	136,3656
	<b>3x13x3</b>	<b>1,91E-02</b>	<b>7,644E-06</b>	<b>1057,00</b>	<b>94</b>	<b>91,30</b>	<b>3,917E+03</b>	<b>118,6888</b>
	3x14x3	2,63E-03	1,050E-06	20394,80	101	91,80	4,165E+03	126,2245
	3x15x3	2,48E-03	9,932E-07	4621,65	108	103,00	7,526E+03	228,0542

Avaliando o desempenho das redes e observando os resultados apresentados na Tabela 4.17, é possível ver que para o Conjunto 4 representado como rede **R12**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para esta rede é 3x13x3 com (SSE = 3.917E+3), e (MSE = 118,6888). No entanto, A rede **R12** está mostrando valores muito altos nos valores dos erros da média dos testes da rede, isso torna inútil a utilização da mesma, pois pode não estar predizendo valores corretos das composições molares e temperaturas do sistema 2-butanol-2butanona-água.

#### **IV. 9 – Análise da rede R13:**

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as duas pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R13</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>4850 dados calculados, referente o total de dados das 2 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>1 conjunto de 33 valores (dados experimentais), representando pressão de 600 mmHg.</b>

A rede **R13** é constituída de 4850 vetores (dados calculados) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760 e 200 mmHg. Já no conjunto de teste é composto de dados experimentais, 33 vetores referente à pressão de 600 mmHg.

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9** a **R12**. O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.18.

**Tabela 4.18.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 - 200 mmHg, dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste, como redes **R13**.

Teste (Pressão 760 - 200 mm Hg)		Resultado do Treinamento				Resultado do teste	
Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
3x12x3	0,0151	6,059E-06	49747,20	87	79,20	6,713E+03	203,4211
3x13x3	0,0167	6,691E-06	2173,39	94	91,85	6,571E+03	199,1213
<b>3x14x3</b>	<b>0,0119</b>	<b>4,760E-06</b>	<b>3522,15</b>	<b>101</b>	<b>99,10</b>	<b>4,422E+03</b>	<b>133,9898</b>
3x15x3	0,0091	3,659E-06	34507,60	108	99,50	6,048E+03	183,2641
3x16x3	0,0490	1,960E-05	1208,35	115	111,00	5,572E+03	168,8567

Avaliando o desempenho das redes e observando os resultados apresentados na Tabela 4.18, nota-se que para o Conjunto 4 representado como rede **R13**, (dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para esta rede é 3x14x3 com (SSE = 4,422E+3), e (MSE = 133,9898). A rede **R13** também mostra valores muito altos nos erros da média dos testes da rede tornando inútil a utilização da mesma, pois pode não estar predizendo valores corretos das composições molares e temperaturas do sistema em estudo.

#### IV. 10 – Análise da rede R14:

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as duas pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R14</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>66 dados experimentais, referente o total de dados das 2 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>1 conjunto de 33 valores (dados experimentais), representando pressão de 600 mmHg.</b>

A rede **R14** é constituída de 66 vetores (dados experimentais) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760 e 200 mmHg. Já o conjunto de teste é composto de dados experimentais com 33 vetores referentes à pressão de 600 mmHg.

Para este modelo neural as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9** a **R13**. O desempenho das redes pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.19. Em seguida pode-se avaliar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.52 a IV.54.

**Tabela 4.19.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 - 200 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste, representando a rede **R14**.

Teste (Pressão 760 - 200 mm Hg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	3x10x3	0,0884	1,339E-03	1473,26	73	62,90	5,758E+02	17,4477
	3x11x3	0,1340	2,030E-03	1196,43	80	65,60	5,307E+02	16,0810
	<b>3x12x3</b>	<b>0,0749</b>	<b>1,134E-03</b>	<b>1255,34</b>	<b>87</b>	<b>73,10</b>	<b>5,299E+02</b>	<b>16,0571</b>
	3x13x3	0,1318	1,997E-03	1188,92	94	73,90	6,648E+02	20,1455
	3x14x3	0,1373	2,081E-03	832,10	101	73,20	9,769E+02	29,6036

Nas Figuras IV.52, IV.53 e IV.54 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R14**.

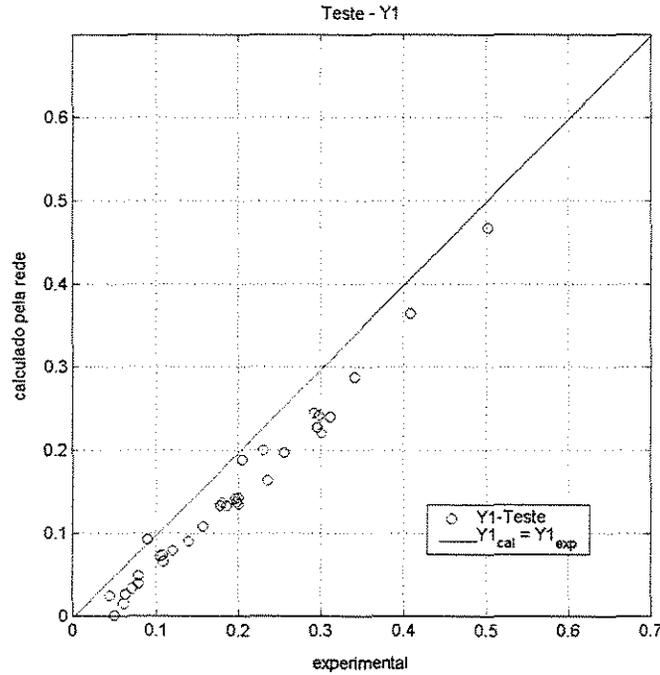


Figura IV.52 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R14**.

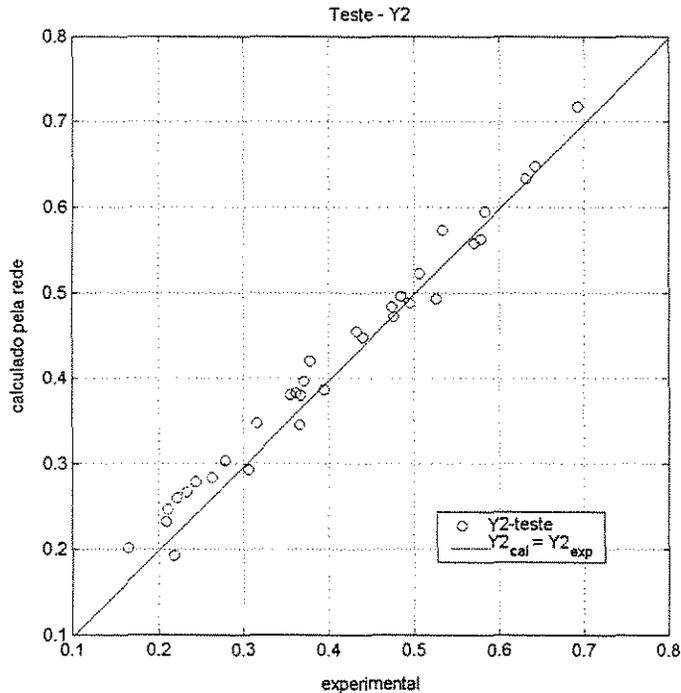


Figura IV.53 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R14**.

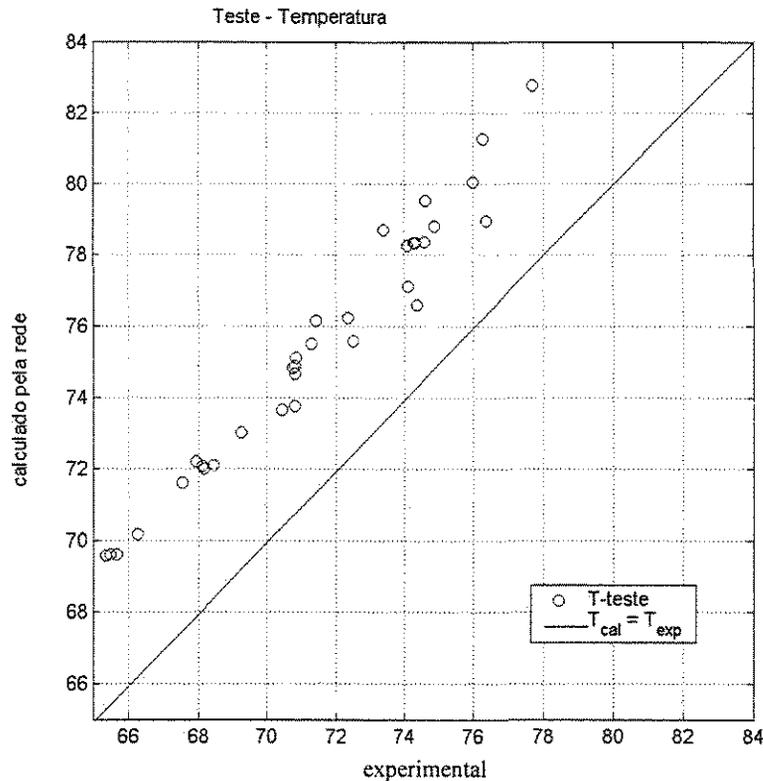


Figura IV.54 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R14**.

Avaliando o desempenho das redes, os resultados apresentados na Tabela 4.18, e o ajuste através das figuras, nota-se que para o Conjunto 4 representado como rede **R14**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e no conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para esta rede é  $3 \times 12 \times 3$  com ( $SSE = 5.299E+02$ ), e ( $MSE = 16.0571$ ). A rede **R14** mostra um desvio sistemático no ajuste dos valores da temperatura e nos valores da fração molar do 2-butanol, no entanto os valores nos resultados dos testes da rede foram melhores se comparados com os das redes **R11** a **R13**.

#### IV. 11 – Análise da rede R15:

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para as duas pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R15</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>66 dados experimentais, referente o total de dados das 2 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>1 conjunto de 33 valores (dados experimentais), representando pressão de 400 mmHg.</b>

A rede **R15** é constituída de 66 vetores (dados experimentais) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760 e 200 mmHg. Já o conjunto de teste é composto de dados experimentais com 33 vetores referente à pressão de 400 mmHg.

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9** a **R14**. O desempenho das redes ainda pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.20 e em seguida pode-se avaliar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.55 a IV.57.

**Tabela 4.20.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 - 200 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste com pressão de 400 mmHg, representando a rede **R15**.

Teste (Pressão 760 - 200 mm Hg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	3x11x3	1,291E-01	1,956E-03	827,42	80	66,70	2,638E+03	79,9401
	3x12x3	1,104E-01	1,673E-03	919,58	87	72,50	2,525E+03	76,5203
	3x13x3	8,137E-02	1,233E-03	1350,23	94	79,10	1,400E+03	42,4341
	<b>3x14x3</b>	<b>6,540E-02</b>	<b>9,909E-04</b>	<b>1323,17</b>	<b>101</b>	<b>82,20</b>	<b>6,935E+02</b>	<b>21,0145</b>
	3x15x3	9,777E-02	1,481E-03	1105,10	108	82,50	1,371E+03	41,5410

Nas Figuras IV.55, IV.56 e IV.57 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R15**.

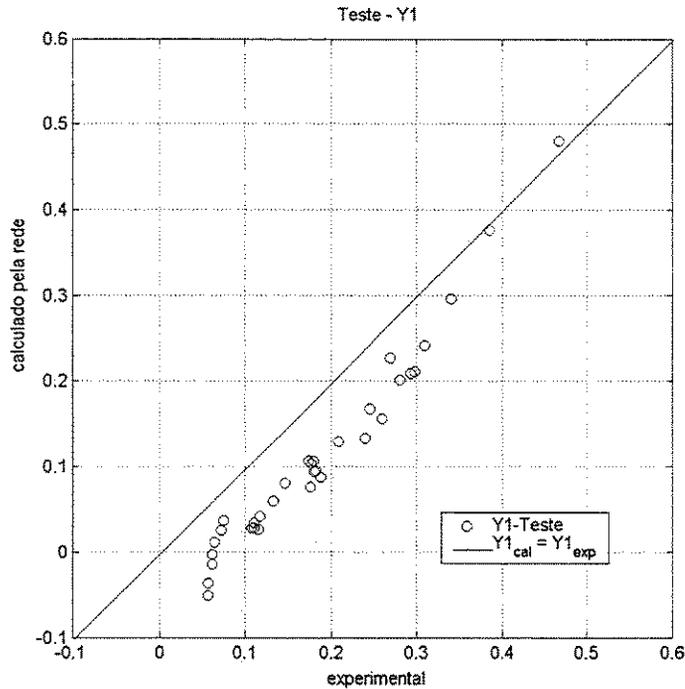


Figura IV.55 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R15**.

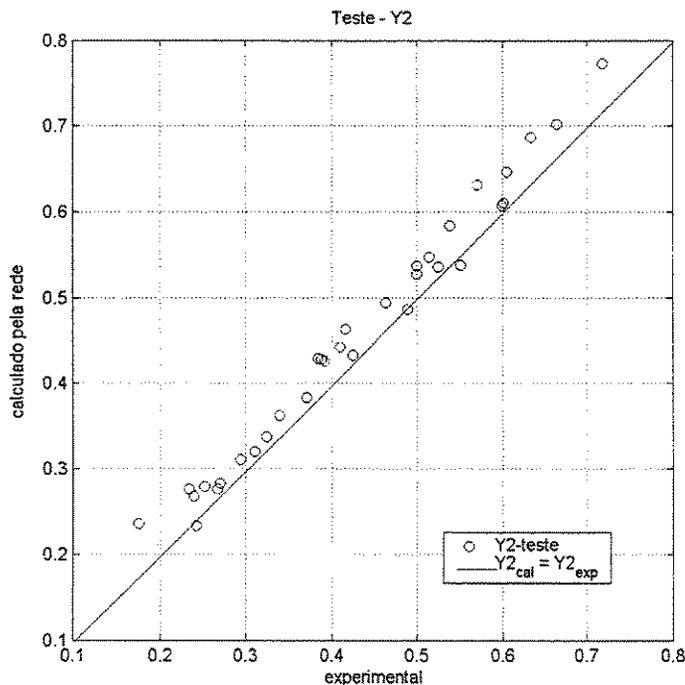


Figura IV.56 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R15**.

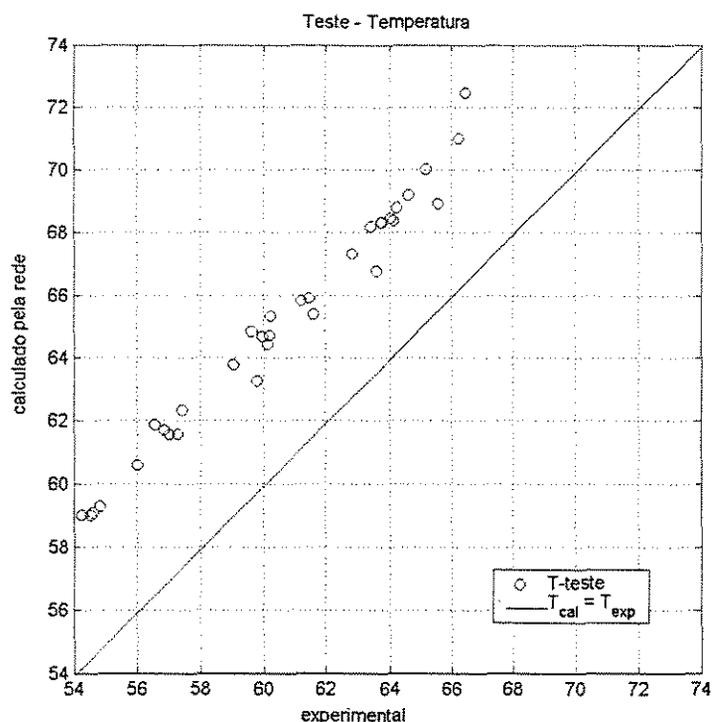


Figura IV.57 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R15.

Na análise dos resultados obtidos no Conjunto 4, rede R15, pode-se notar através dos valores dos erros obtidos (SSE) e (MSE) que os valores nos resultados dos testes da rede foram melhores se comparados com os das redes R11 a R13. O resultado do ajuste desta rede também mostra um desvio sistemático no ajuste dos valores da temperatura e nos valores da fração molar do 2-butanol. Os resultados do ajuste desta rede mostrou-se parecido com os da rede R14, ou seja, a diferença entre as redes R14 e R15 está apenas no conjunto de teste onde para rede R14 usou-se a pressão de 600 mmHg e rede R15 pressão de 400mmHg. Os resultados apresentados na Tabela 4.20, mostra que para o Conjunto 4 representado como rede R15, (dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste) verifica-se que a melhor topologia para esta rede é 3x14x3 com (SSE = 6,935E+02), e (MSE = 21,0145).

#### IV. 12 – Análise da rede R16:

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para três pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R16</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>99 dados experimentais, referente o total de dados das 3 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>1 conjunto de 33 valores (dados experimentais), representando pressão de 600 mmHg.</b>

A rede **R16** é constituída de 99 vetores (dados experimentais) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760, 200 e 400 mmHg. Já o conjunto de teste é composto de dados experimentais com 33 vetores referente à pressão de 600 mmHg.

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9** a **R15**. O desempenho das redes ainda pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.21 e em seguida pode-se avaliar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.58 a IV.60.

**Tabela 4.21.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 – 200 - 400 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste com 600 mmHg, representando a rede **R16**.

Teste (Pressão 760–200–400 mm Hg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	3x12x3	0,07460	7,5353E-04	1296,64	101	84,60	89,5966	2,7150

Nas Figuras IV.58, IV.59 e IV.60 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R16**.

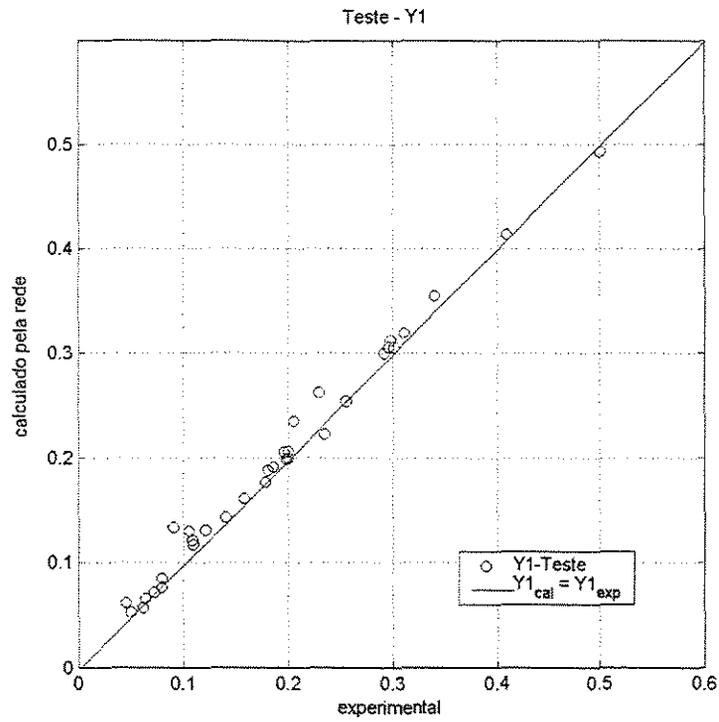


Figura IV.58 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R16.

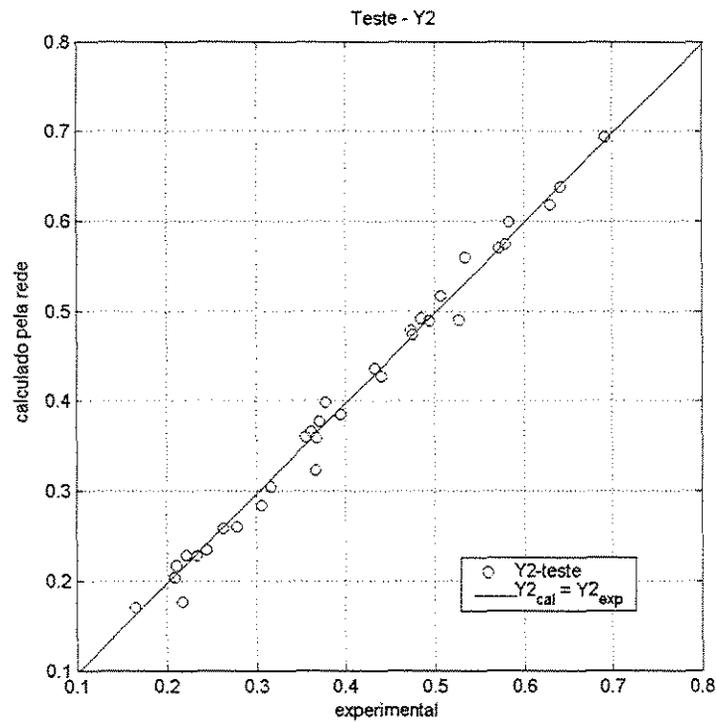


Figura IV.59 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R16.

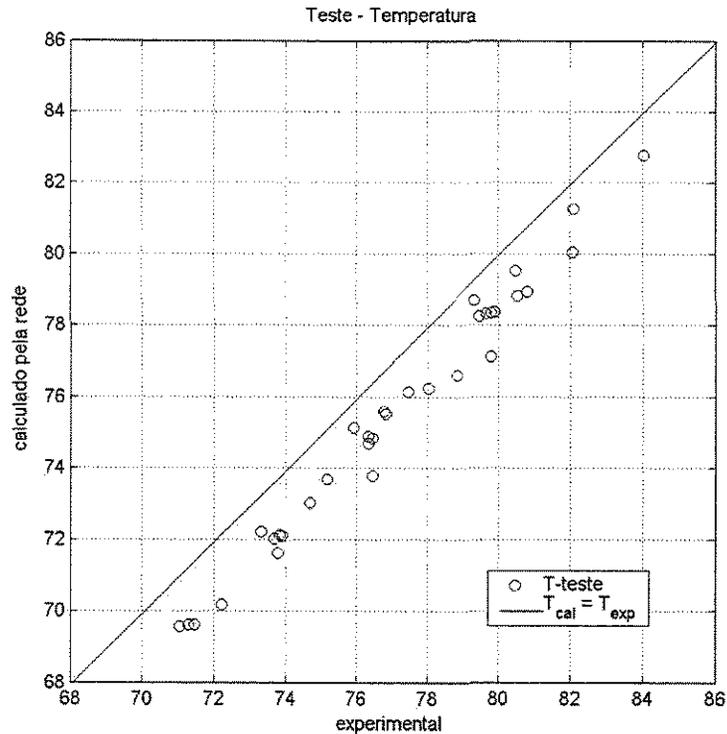


Figura IV.60 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial **R16**.

Analisando os resultados obtidos no Conjunto 4, rede **R16**, observa-se através das figuras que houve uma melhora significativa no comportamento do ajuste da rede neural em comparação com as redes **R14** e **R15**. Neste caso, tanto o ajuste da rede como o erro e a média no somatório do quadrado do erro foram melhores, no entanto ainda ocorre um erro sistemático no ajuste dos valores da temperatura.

Avaliando o desempenho das redes e observando os resultados apresentados na Tabela 4.21, é possível ver que para o Conjunto 4 representado como rede **R16**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para esta rede é  $3 \times 12 \times 3$  com ( $SSE = 89,5966$ ), e ( $MSE = 2,7150$ ).

#### IV. 13 – Análise da rede R17:

Este conjunto de treinamento, Conjunto 4, apresenta a estrutura do modelo neural para três pressões representado como:

<b>Rede:</b>	<b>R17</b>
<b>Conjunto de treinamento:</b>	<b>99 dados experimentais, referente o total de dados das 3 pressões.</b>
<b>Conjunto de teste:</b>	<b>1 conjunto de 33 valores (dados experimentais), representando pressão de 400 mmHg.</b>

A rede **R17** é constituída de 99 vetores (dados experimentais) no conjunto de treinamento referente às pressões de 760, 200 e 600 mmHg. Já o conjunto de teste é composto de dados experimentais com 33 vetores referente à pressão de 400 mmHg.

Para este modelo as variáveis de entrada e as variáveis de saída foram às mesmas da rede **R9** a **R16**. O desempenho das redes ainda pode ser avaliado por meio dos erros obtidos no conjunto de treinamento e erros obtidos no conjunto de teste. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.22 e em seguida pode-se avaliar a qualidade do ajuste da rede por meio das Figuras IV.61 a IV.63.

**Tabela 4.22.** – Resultado dos treinamentos e testes para verificar a melhor topologia para a rede neural mostrando um valor mínimo nos resultados. As pressões utilizadas foram de 760 – 200 - 600 mmHg, dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste com 400 mmHg, representando a rede **R17**.

Teste (Pressão 760–200-600 mm Hg)	Resultado do Treinamento					Resultado do teste		
	Topologia	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
	3x14x3	0,07861	7,9404E-04	1305,64	87	74,80	103,0193	3,1218

Nas Figuras IV.61, IV.62 e IV.63 são comparados os valores calculados pelas redes usando a topologia onde se obteve o menor erro no somatório do quadrado do erro (SSE) e na média do somatório do quadrado do erro (MSE) e aqueles obtidos pelos dados experimentais para o conjunto de padrões usados nos testes da rede **R17**.

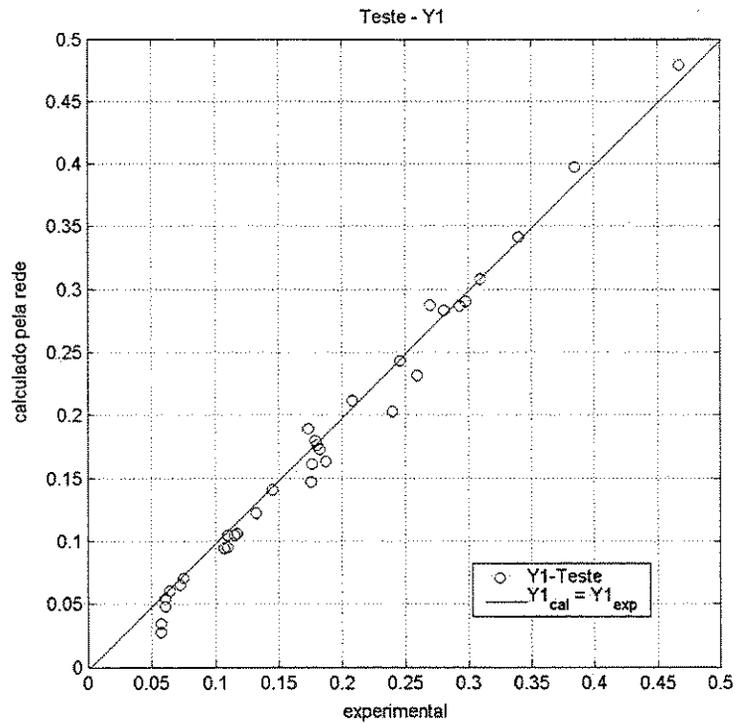


Figura IV.61 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanol (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R17.

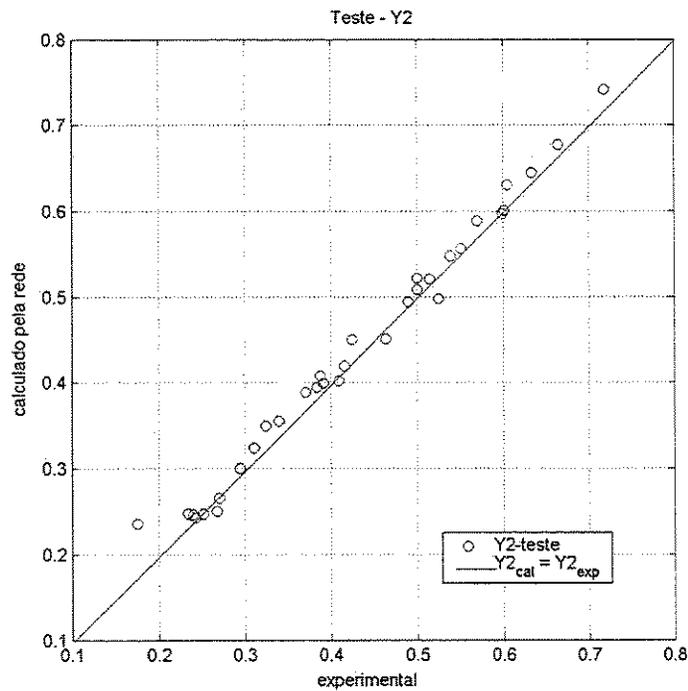


Figura IV.62 – Comparação entre os valores da fração molar do 2-butanona (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R17.

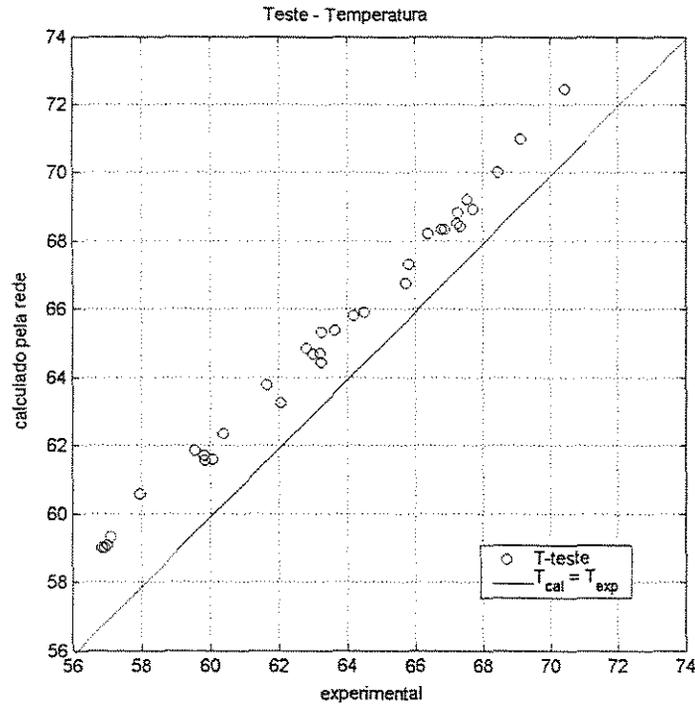


Figura IV.63 – Comparação entre os valores da temperatura (dados experimentais) com os calculados pela rede neural artificial R17.

Na análise dos resultados obtidos no Conjunto 4, rede **R17**, pode-se notar através das figuras que também houve um bom ajuste das redes neurais se compararmos com as redes **R14** a **R15**. O resultado do ajuste desta rede não se mostrou melhor do que os da rede **R16**. Sendo que a diferença entre as redes **R16** e **R17** está tanto no conjunto de treinamento como no conjunto de teste, ou seja, para a rede **R16** usou-se os valores da pressão de 600 mmHg no conjunto de teste e as pressões de 760, 200 e 400 mmHg no conjunto de treinamento, já para a rede **R17** a pressão de 400 mmHg no conjunto de teste e as pressões de 760, 200 e 600 no conjunto de treinamento. Para esta rede também ocorreu um erro sistemático no ajuste dos valores da temperatura.

Os resultados apresentados na Tabela 4.22, nota-se que para o Conjunto 4 representado como rede **R17**, (dados experimentais no conjunto de treinamento e conjunto de teste), verifica-se que a melhor topologia para esta rede é 3x14x3 com (SSE = 103,0193), e (MSE = 3,1218).

Ainda analisando os resultados das tabelas 4.2 a 4.22, é possível verificar que com um baixo número de neurônios na camada intermediária o valor de  $N$  (número total de parâmetros da rede) e  $\gamma$  (número de parâmetros efetivos da rede) se apresentam muito próximos. De forma que o número de neurônios da camada intermediária vai aumentando, a diferença entre  $N$  e  $\gamma$  também aumenta até que o valor de  $\gamma$  permaneça constante. Assim, as maiores consistências nos resultados para o primeiro conjunto de redes foram às topologias 2x5x3 com (SSE = 1,2598) e (MSE = 0,2520, rede **R1**), topologia 2x4x3 com (SSE = 1,6387) e (MSE = 0,3277, rede **R2**), topologia 2x4x3 com (SSE = 1,0837) e (MSE = 0,2167, rede **R3**) e topologia 2x6x3 com (SSE = 1,0822) e (MSE = 0,2164 rede **R4**). Estas topologias apresentaram os menores valores do somatório do quadrado dos erros e na média do somatório do quadrado do erro.

Para o segundo conjunto de redes os melhores resultados foram obtidos usando as topologias 2x9x3 com (SSE = 0,8551) e (MSE = 0,1710, rede **R5**), topologia 2x8x3 com (SSE = 1,5755) e (MSE = 0,3151, rede **R6**), topologia 2x9x3, com (SSE = 0,3647) e (MSE = 0,0729, rede **R7**) e topologia 2x8x3 com (SSE = 0,7468) e (MSE = 0,1494, rede **R8**). Fazendo uma comparação direta com os resultados das redes **R1** a **R4** com as redes **R5** a **R8**, pode-se observar que a qualidade na predição de valores de equilíbrio líquido-vapor foi melhor nas redes representadas como **R5** a **R8**, isto se deve ao fato de que os resultados do teste tende a diminuir com o aumento na quantidade de vetores no conjunto de treinamento das redes neurais artificiais.

Para o terceiro conjunto de redes os melhores resultados foram obtidos usando as topologias 2x10x3 com (SSE = 17,0340) e (MSE = 0,5162, rede **R5'**) topologia 2x9x3 com, (SSE = 19,2418) e (MSE = 0,5831, rede **R6'**), topologia 2x14x3 com (SSE = 23,5448) e (MSE = 0,7135, rede **R7'**) e topologia 2x13x3 com (SSE = 25,9600) e (MSE = 0,7867, rede **R8'**).

No quarto conjunto representando a rede **R9**, mostra o melhor resultado com a topologia 3x13x3 (SSE = 79,7940) e (MSE = 3,9897).

No quarto conjunto representando a rede **R10**, a topologia que apresenta o melhor resultado é 3x11x3 (SSE = 11,1646) e (MSE = 0,5582).

No quarto conjunto representando a rede **R11**, a topologia 3x18x3 com (SSE = 1,017E+04) e (MSE = 154,0537) mostra a melhor resposta.

No quarto conjunto representando a rede **R12**, o melhor resultado está representado como a topologia 3x14x3 (SSE = 3,917E+03) e (MSE = 118,6888).

No quarto conjunto representando a rede **R13**, a topologia que apresenta o melhor resultado é 3x14x3 (SSE = 4,422E+03) e (MSE = 133,9898). Já para os conjuntos de redes **R14** e **R15** as melhores topologias foram 3x12x3 com (SSE = 5,299E+02) e (MSE = 16,0571) e 3x14x3 com (SSE = 6,935E+02) e (MSE = 21,0145), respectivamente.

No quarto conjunto representando a rede **R16**, a topologia que apresenta o melhor resultado é 3x12x3 (SSE = 89,5966) e (MSE = 2,7150). Para a rede **R17**, a topologia que apresenta o melhor resultado é 3x14x3 (SSE = 103,0193) e (MSE = 3,1218).

Observando os critérios sugeridos por Hagan (1997), mencionado no capítulo III, estas são as melhores topologias das redes, pois é com esta topologia que os  $\gamma$  (parâmetros efetivos da rede), começam a se tornar constantes. Ainda seguindo os critérios de Hagan, estas redes são as que generalizam melhor pelo motivo dos valores de  $\gamma$  se tornarem constantes coincidindo com os valores mínimos do somatório do quadrado dos erros.



## **CAPÍTULO V – Análise e Conclusões**

A proposta deste trabalho é desenvolver modelos neurais capaz de prever valores de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário em estudo 2-butanol-2-butanona-água.

Este capítulo apresenta as análises e conclusões finais deste trabalho diante dos resultados que foram apresentados nos capítulos anteriores.

Esta dissertação mostra a eficiência do uso de redes neurais artificiais na estimativa do comportamento valores de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água. Para este sistema as pressões utilizadas foram de 760, 600, 400, e 200 mmHg. Os dados de equilíbrio líquido-vapor foram computados por um procedimento de cálculos do ponto de bolha T para cada pressão utilizada.

O algoritmo de *Levenberg-Marquardt* com a técnica de Regularização Bayesiana foi empregado no treinamento destas redes neurais a fim de evitar o processo de memorização dos padrões usados no treinamento. O intervalo de normalização de  $[0,1;0,9]$ , funções de ativação sigmóide e linear para as camadas intermediária e de saída, respectivamente, foram as características dos modelos neurais.

Os resultados deste trabalho são divididos em conjuntos, os conjuntos de modelos neurais que representam as redes **R1** a **R8'** são constituídos pelas seguintes variáveis de entrada: fração molar do 2-butanol na fase líquida, fração molar do 2-butanona na fase líquida. As variáveis de saída são a fração molar do 2-butanol fase vapor, fração molar do 2-butanona fase vapor e temperatura de equilíbrio. Os demais conjuntos representados como redes **R9** a **R17**, difere dos primeiro conjuntos no acréscimo de mais uma variável na camada de entrada da rede, a pressão, permitindo que uma única rede possibilite a predição de toda faixa de composição e pressão.

Os critérios para avaliar o desempenho das redes foram o somatório do quadrado dos erros (SSE), a média do somatório do quadrado do erro (MSE) e a análise pela qualidade da predição de valores de equilíbrio líquido-vapor obtidos pelo uso das redes neurais artificiais (RNA's).

Os dados foram inicialmente treinados para cada pressão isolada para permitir a identificação das melhores topologias e comportamento das redes. A rede obtida está, portanto associada à pressão. Na etapa posterior, a pressão foi considerada como uma variável de entrada, permitindo que uma única rede possibilite a predição de toda a faixa de composição e pressão.

Os resultados apresentados nos treinamentos das redes para a predição de valores de equilíbrio líquido-vapor puderam ser analisados observando o comportamento no ajuste das redes através das figuras obtidas para cada conjunto de redes. A qualidade dos ajustes obtidos quando uma rede foi treinada para cada pressão, dados isobáricos, com duas variáveis de entrada e três saídas são representadas como redes **R1** a **R8**. Mostraram ainda que estas redes neurais artificiais foram eficientes na predição de valores de equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário em estudo. Contudo, foi possível observar que para o Conjunto 1, o melhor resultado foi o que apresentou a topologia 2x6x3 com (SSE = 1,0822) e (MSE = 0,2164) rede **R4**, para as condições trabalhadas.

O segundo conjunto de treinamento representado pelas redes **R5** a **R8** difere das anteriores no conjunto de treinamento onde agora são usados dados calculados. A qualidade dos ajustes obtidos pelas redes e as respostas de teste referentes a estas redes, foram melhores do que os do Conjunto 1, isto se deve ao fato de que os erros dos resultados dos testes tendem a diminuir com o aumento da quantidade de vetores no conjunto de treinamento. Para estes conjuntos onde as redes foram treinadas para cada pressão, dados isobáricos, com duas variáveis de entrada e três saídas, a melhor topologia é 2x9x3 com (SSE = 0,3647) e (MSE = 0,0729) rede **R7**, pois é onde se obteve o menor valor no erro do teste e um bom ajuste no comportamento dos dados preditos pelas redes neurais. Os dados para esta comparação podem ser observados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** – Comparação dos melhores resultados dos testes das redes do Conjunto 1 com os resultados das redes do Conjunto 2.

Rede	P mmHg	Treinamento	Dados de teste	SSE	MSE
<b>R4</b>	200	28 vetores (exp.)	5 vetores (exp.) P 200 mmHg	1,0822	0,2164
<b>R7</b>	400	4952 vetores (cal.)	5 vetores (exp.) P 400 mmHg	0,3647	0,0729

Para o terceiro conjunto de treinamento representando as redes **R5'** a **R8'**, nota-se que apesar do aumento de vetores no conjunto de teste e valores altos nas respostas das redes, (neste caso, os valores de (SSE) apresentou-se maior do que as redes anteriores porque para estas redes o conjunto de teste contém uma quantidade maior de vetores), a mesma apresentou uma boa qualidade no ajuste não diferindo muito do comportamento das redes apresentadas anteriormente. Para o Conjunto 3, o melhor resultado foi o que apresentou a topologia 2x10x3 com (SSE = 17,0340) e (MSE = 0,5162) rede **R5'**. No entanto, o (MSE), foi maior do que os das redes **R5** a **R8** e esta diferença nas respostas, contudo, não alterou a qualidade no ajuste das redes, podendo ser visualizada nas figuras correspondentes. Os dados para esta comparação podem ser observados na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2.** – Comparação dos melhores resultados dos testes das redes do Conjunto 2 com os resultados das redes do Conjunto 3.

Rede	P mmHg	Treinamento	Dados de teste	SSE	MSE
<b>R7</b>	400	4952 vetores (cal.)	5 vetores (exp.) P 400 mmHg	0,3647	0,0729
<b>R5'</b>	760	4952 vetores (cal.)	33 vetores (exp.) P 760 mmHg	17,0340	0,5162

A capacidade de a rede neural artificial predizer valores de equilíbrio líquido-vapor a pressões diferentes usando um extenso conjunto de dados para o treinamento pôde ser analisado nas redes **R11** a **R13**. A rede **R11** constituída de 4850 vetores (dados calculados) no conjunto de treinamento referentes às pressões de 760 e 200 mmHg com 66 vetores no conjunto de teste referentes às pressões de 400 e 600 mmHg mostra que as redes não interpolam bem os dados a serem treinados e testado. O comportamento do ajuste desta rede pode ser observado nas figuras que os representa. A topologia que apresentou o menor erro na resposta desta rede é 3x18x3 com (SSE = 1,017E+4), e (MSE = 154,0537). Já para as redes **R12** e **R13** onde apenas valores referentes a uma pressão no conjunto de teste foram usados, mostra que também não ocorreu um bom ajuste das redes se comparar com os resultados da rede **R11** onde foi treinada com as pressões dos extremos e testada com pressões intermediárias, ou seja, pressões diferentes das utilizadas no treinamento. A topologia que apresentou o melhor resultado foi a rede **R12** com: (SSE = 3.917E+3), e (MSE = 118,6888). Os dados para esta comparação podem ser observados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** – Comparação dos resultados dos testes das redes **R11**, **R12** e **R13** do Conjunto 2.

Rede	P mmHg	Treinamento	Dados de teste	SSE	MSE
<b>R11</b>	760 - 200	4850 vetores (cal.)	66 vetores (exp.) P 400-600 mmHg.	1,017E+04	154,0537
<b>R12</b>	760 - 200	4850 vetores (cal.)	33 vetores (exp.) P 400 mmHg.	3,917E+03	118,6888
<b>R13</b>	760 - 200	4850 vetores (cal.)	33 vetores (exp.) P 600 mmHg.	4,422E+03	133,9939

As análises e conclusões mais importantes deste trabalho foram observar a viabilidade de a partir de um conjunto de pontos experimentais com duas ou mais pressões no conjunto de treinamento estimar o comportamento do sistema com pressões intermediárias no conjunto de teste. As redes que representam esta observação são as **R14** a **R17**. Com o objetivo de estimar o comportamento de valores de equilíbrio líquido-vapor do sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água via redes neurais, estas quatro redes de treinamentos pôde mostrar bons resultados, obtidos tanto nos valores de (SSE), (MSE) e na qualidade dos ajustes preditos pelas redes Figuras IV.52 a IV.63. Os dados para esta observação podem ser vistos na Tabela 5.5.

**Tabela 5.5.** – Resultados dos testes das redes **R14** e **R15**.

Rede	P mmHg	Treinamento	Dados de teste	SSE	MSE
<b>R14</b>	760 - 200	66 vetores (exp.)	33 vetores (exp.) P 600 mmHg.	5,299E+02	16,0563
<b>R15</b>	760 - 200	66 vetores (exp.)	33 vetores (exp.) P 400 mmHg.	6,935E+02	21,0164
<b>R16</b>	760-200-400	99 vetores (exp.)	33 vetores (exp.) P 600 mmHg.	89,5966	2,7150
<b>R17</b>	760-200-600	99 vetores (exp.)	33 vetores (exp.) P 400 mmHg.	103,0193	3,1218

Para o sistema ternário 2-butanol-2-butanona-água, não seria necessário um procedimento onde, partindo de dados experimentais Figura V, fossem usados modelos termodinâmicos na previsão de valores de equilíbrio líquido-vapor como, por exemplo, um procedimento de calculo do ponto de bolha T onde envolveria cálculos usando modelos termodinâmicos tipo *NRTL*, temperaturas de saturação, pressões de vapor, etc, para mostrar a eficiência do uso das Redes Neurais Artificiais para a predição de valores de equilíbrio líquido-vapor. Isso porque partindo de dados experimentais como mostram as redes **R16** e **R17**, foi possível predizer valores de equilíbrio liquido-vapor atingindo valores baixos nos erros dos resultados testados pelas Redes Neurais Artificiais. Mostra ainda que as Redes Neurais interpolam bem seus dados a serem treinados e testados para o sistema em estudo.

A Tabela 5.6 mostra o resumo dos melhores resultados das redes neurais artificiais.

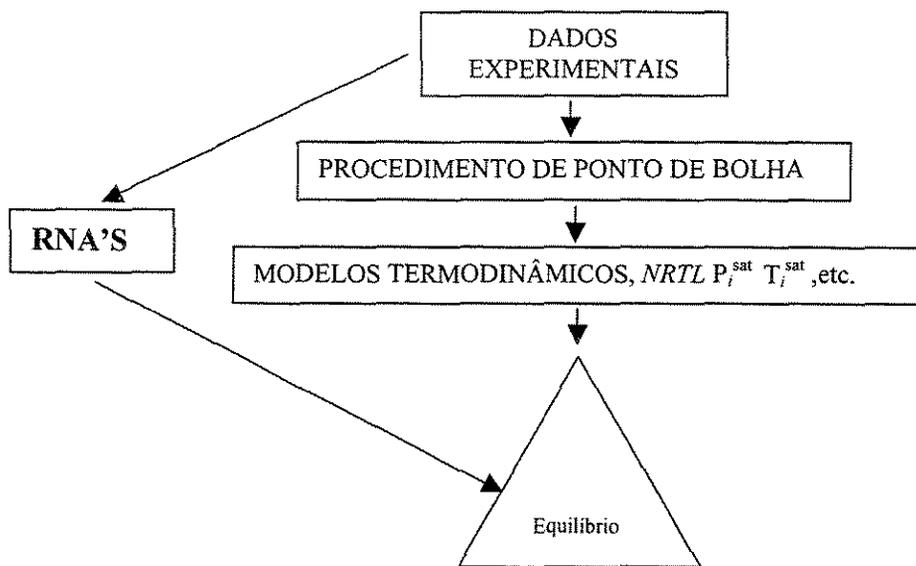


Figura V – Diagrama de blocos mostrando os dois caminhos para estimativa do comportamento de valores de equilíbrio líquido-vapor.

**Tabela 5.6** – Melhores resultados dos testes de topologias com estrutura 2xn x 2 e 3xn x 3, (n – número de neurônios da cama intermediária).

Topologia	Resultado do Treinamento					Resultado do teste	
	SSE	MSE	SSW	N	$\gamma$	SSE	MSE
2x5x3 R1	0,3984	0,0142	50,40	33	14,40	1,2598	0,2520
2x4x3 R2	0,3439	0,0123	63,76	27	15,50	1,6387	0,3277
2x4x3 R3	0,3318	0,0118	65,34	27	16,50	1,0837	0,2167
<b>2x6x3 R4</b>	<b>0,6664</b>	<b>0,0238</b>	<b>44,52</b>	<b>39</b>	<b>13,60</b>	<b>1,0822</b>	<b>0,2164</b>
2x9x3 R5	0,0411	8,30E-6	149304,00	57	50,10	0,8551	0,1710
2x8x3 R6	0,1864	3,76E-5	2554,56	51	50,00	1,5755	0,3151
2x9x3 R7	<b>0,0323</b>	<b>6,52E-6</b>	<b>390307,00</b>	<b>57</b>	<b>50,90</b>	<b>0,3647</b>	<b>0,0729</b>
2x8x3 R8	0,1374	2,77E-5	3328,37	51	50,40	0,7468	0,1494
<b>2x10x3 R5'</b>	<b>0,1983</b>	<b>4,00E-5</b>	<b>14273,30</b>	<b>63</b>	<b>54,30</b>	<b>17,0340</b>	<b>0,5162</b>
2x9x3 R6'	0,0874	1,76E-5	16474,1	57	50,50	19,2418	0,5831
2x14x3 R7'	0,0335	6,76E-6	8779,4	87	83,50	23,5448	0,7135
2x13x3 R8'	0,0638	1,29E-5	5490,87	81	77,00	25,9600	0,7867
<b>3x13x3 R9</b>	<b>0,4107</b>	<b>8,293E-05</b>	<b>1686,91</b>	<b>94</b>	<b>92,30</b>	<b>79,7940</b>	<b>3,9897</b>
3x11x3 R10	1,1101	8,410E-03	2026,15	80	73,00	11,1646	0,5582
3x18x3 R11	0,0189	7,547E-06	1738,32	129	124,00	1,017E+04	154,0537
3x14x3 R12	1,91E-02	7,644E-06	46273,40	101	93,10	3,917E+03	118,6888
3x14x3 R13	0,0119	4,760E-06	43031,50	101	94,50	4,422E+03	133,9898
3x12x3 R14	<b>0,0749</b>	<b>1,134E-03</b>	<b>1255,34</b>	<b>87</b>	<b>73,10</b>	<b>5,299E+02</b>	<b>16,0571</b>
3x14x3 R15	6,540E-02	9,909E-04	1323,17	101	82,20	6,935E+02	21,0145
3x12x3 R16	0,07460	7,5353E-04	1296,64	101	84,60	89,5966	2,7150
3x14x3 R17	0,07861	7,9404E-04	1305,64	87	74,80	103,0193	3,1218

### V.1. Discussão dos resultados

Este trabalho teve como objetivo a modelagem via redes neurais na predição de propriedades termodinâmicas. A seguir serão apresentadas as comparações dos resultados das redes (R1 a R17) calculados pelo programa Bolha T com os resultados dos calculados pelas Redes Neurais Artificiais, análise dos valores de (SSE) e (MSE), Tabela 5.7 e 5.8.

**Tabela 5.7** – Análise das comparações entre os resultados calculados pelo programa Bolha T com os resultados dos calculados pelas redes neurais artificiais das redes R1 a R8’.

	MSE conjunto de teste			
P (mmHg)	200	400	600	760
<b>Bolha T</b>	<b>0,4039</b>	<b>0,3431</b>	<b>0,3233</b>	<b>0,4772</b>
R1	x	x	x	<b>0,2520</b>
R2	x	x	<b>0,3277</b>	x
R3	x	<b>0,3367</b>	x	x
R4	<b>0,2164</b>	x	x	x
R5	x	x	x	<b>0,1710</b>
R6	x	x	<b>0,3151</b>	x
R7	x	<b>0,0729</b>	x	x
R8	<b>0,1494</b>	x	x	x
<b>Bolha T</b>	<b>1,0499</b>	<b>0,9438</b>	<b>0,7750</b>	<b>0,8061</b>
R5’	x	x	x	<b>0,5162</b>
R6’	x	x	<b>0,5831</b>	x
R7’	x	<b>0,7135</b>	x	x
R8’	<b>0,7867</b>	x	x	x

Analisando a Tabela 5.7, podem-se comparar os resultados calculados pelo programa Bolha T com os calculados pelas redes neurais artificiais. Se fizermos a comparação direta dos primeiros conjuntos (R1 a R8) com o terceiro conjunto (R5’ a R8’), mostra o que era esperado, ou seja, nos primeiros conjuntos de redes obteve-se o melhor resultado aquele que apresentou dados calculados no conjunto de treinamento. Isso se deve

ao fato de que os valores dos erros nos resultados de testes tendem a diminuir com o aumento da quantidade de vetores no conjunto de treinamento da rede. Já para o terceiro conjunto, o aumento dos valores nos erros de teste é pelo motivo do número de vetores ser mais representativo no conjunto de teste e com dados calculados pelo programa Bolha T no conjunto de treinamento.

**Tabela 5.8** – Análise das comparações entre os resultados calculados pelo programa Bolha T com os resultados dos calculados pelas redes neurais artificiais das redes **R9** a **R17**.

P (mmHg)	MSE conjunto de teste			
	200	400	600	760
<b>Bolha T</b>		<b>0,3867</b>		
R9		<b>3,9899</b>		
R10		<b>0,5582</b>		
<b>Bolha T</b>	x	<b>0,8594</b>		x
R11	x	<b>154,03030</b>		x
<b>Bolha T</b>	x	<b>0,9438</b>	x	x
R12	x	<b>118,6727</b>	x	x
<b>Bolha T</b>	x	x	<b>0,7750</b>	x
R13	x	x	<b>133,9939</b>	x
<b>Bolha T</b>	x	x	<b>0,7750</b>	x
R14	x	x	<b>16,0563</b>	x
<b>Bolha T</b>	x	<b>0,9438</b>	x	x
R15	x	<b>21,0164</b>	x	x
R16	x	x	<b>2.7150</b>	x
R17	x	<b>3.1218</b>	x	x

Na análise da Tabela 5.8, podem-se verificar os erros dos resultados calculados pelo programa Bolha T com os erros calculados pelas Redes Neurais Artificiais. Se observarmos as redes **R9** e **R10** nota-se valores pequenos nas respostas dos testes da rede mostrando com isso boa eficiência das redes na predição de propriedades termodinâmicas. As redes

**R11**, **R12** e **R13** apresentam interpolações usando dados calculados no conjunto de treinamento e experimentais no conjunto de teste. Estão mostrando valores altos nas médias dos quadrados dos erros, isso porque estas redes foram treinadas com dados calculados, ou seja, já existem erros embutidos no procedimento destes cálculos e assim, com estes altos valores nestes erros dos testes das redes tornam inviáveis as utilizações das mesmas, pois podem não estar predizendo valores corretos das composições molares e temperaturas para o sistema em estudo. Para as redes **R14** e **R15** podemos notar uma melhora nos valores destes erros, isto porque neste caso, nos conjuntos de treinamento destas redes foram usados dados experimentais. Se compararmos estes valores com os das redes **R11** a **R13**, nota-se que as médias no somatório do quadrado do erro foram menores, pois para estas redes os valores dos erros calculados pelo Bolha T não estão embutidos no resultado destes testes. Já para as redes **R16** e **R17** onde, trabalhando com três pressões no conjunto de treinamento e interpolando com uma quarta pressão sendo usada no conjunto de teste pôde-se conseguir prever propriedades termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor com valores baixos nos erros dos testes das redes. Pode-se notar pelo ajuste das redes, Figuras IV.58 a IV.60 rede **R16** e Figuras IV.61 a IV.63, rede **R17** que, os valores do aumento dos (MSE) se deve principalmente aos erros das temperaturas, onde pode-se notar uma maior dispersão dos dados de teste apresentando valores de composição com erros de 0,02 e temperatura com erros de 2°C. A viabilidade do uso de Redes Neurais Artificiais se mostrou eficiente onde, a partir de um conjunto de dados experimentais com três pressões no conjunto de treinamento estimar o comportamento do sistema com pressões intermediárias no conjunto de teste mostrando então que, as redes interpolam bem seus dados a serem treinados e testados para o sistema em estudo.

## Referências Bibliográficas

DE CASTRO, L. N., *Análise e síntese de estratégias de aprendizado para redes neurais artificiais*. Campinas-SP: Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, (1998<sub>a</sub>). 248 p. Dissertação (Mestrado).

DEMUTH, H.; BEALE, M.; *Neural Network Toolbox User's Guide for Use with MATLAB<sup>®</sup>*. Version 4, Reading: Hagan, M., (2002) Cap. 5: Backpropagation. URL: <http://www.mathworks.com/support/product/NN/>

FILETI, A.M.F., Controle em Destilação Batelada. Controle Adaptativo e Controle Preditivo com Modelo Baseado em Redes Neurais Artificiais. Tese de Doutorado, UNICAMP, (1995).

GMEHLING, J. L., & Onken, U. (1982). *Vapor-Liquid Equilibrium data collection*. Frankfurt, Germany: Dechema.

HAYKIN, S. *Redes Neurais – Princípios e práticas*. Porto Alegre-RS-Brasil: Bookman, (2001).

HAGAN, M.T.; FORESSE, F, D *Gauss-Newton Approximation to Bayesian Learning*. In *Proceedings of the (1997) International Joint Conference on Neural Networks*, (1997) URL: <http://elec-engr.okstate.edu/mhagan/>

KISTER, HENRY Z. *Distillation Design*. McGraw-Hill, Inc. (1992).

Referências Bibliográficas

MARQUARDT, D. An algorithm for least squares estimation of non-linear parameters. J. Soc. Ind. Appl. Math., pp. 431-441,(1963).

PACIANOTTO, T. A., Aplicação de Redes neurais para o Ajuste Operacional do período Final de Sopro de um Processo de Aciaria a Oxigênio, Campinas, (2003). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. M.; AZEVEDO, E. G.; Molecular thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, second edition, New Jersey, Prentice Hall, (1986).

QUANTRILLE, T. E., LIU, Y. A. Artificial Intelligence in Chemical Engineering. San Diego: Academic Press, Inc., (1991).

REID R. C., PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The Properties of Gases and Liquids. McGraw – Hill International Editions/ Chemical Engineering Series, Fourth Edition, (1988).

SANDLER, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics, 2 nd ed. (1989)

SMITH, J. M., & VAN NEES H. C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics; McGraw-Hill – International Editions/Chemical Engineering Series; Fourth Edition (1987) and Fifth Edition (1996) and Fifth Edition (2002).

SCHMITZ, J. E *Modelos Híbridos de Colunas de Destilação*, Campinas, (2002). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

*Referências Bibliográficas*

TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations., McGraw-Hill International Book Company, 3<sup>rd</sup> edition, (1981), 342-541p.

WIDAGDO, S. SEIDER, W. D. Azeotropic distillation. AIChE Journal, v.42, n.1, pp.96 – 130, (1996).

Referências Bibliográficas

## APÊNDICE I

Este apêndice contém o código para treinamento das Redes Neurais Artificiais, RNA's, desenvolvido com o *Software* MATLAB® .

```

_____ Código de treinamento da RNA _____
arq=load('resp_exp_760_200_400_600.txt');
_____ Treinamento _____
p=arq(1:132,1:3);
t=arq(1:132,4:6);
p=p';
t=t';
pn=normal(p);
tn=normal(t);
pp=pn(1:3,1:99);
tt=tn(1:3,1:99);
nn=14;
net=newff([minmax(pn)], [nn 3], {'logsig' 'purelin'}, 'trainbr', 'sse');
net.trainParam.epochs=1500;
net.trainParam.show=100;
net=init(net);
[net,tr] = train(net,pp,tt);
_____ Teste _____
p2=pn(1:3,100:132);
t2=tn(1:3,100:132);
[ps]=sim(net,p2);
[psim] = dnormal(ps,t);
a=psim';
a=a';
tx=t(1:3,100:132);
errY1=(a(1,:)-tx(1,:)).^2;
errY2=(a(2,:)-tx(2,:)).^2;
errT=(a(3,:)-tx(3,:)).^2;
err=a-tx;
erro99_14=sse(err)
    Y1=a(1,:);
    X1=tx(1,:);
    Y2=a(2,:);
    X2=tx(2,:);
    Tex=tx(3,:);
    Tc=a(3,:);
_____ Figuras _____
figure(1);
[m,b,r] = postreg(Y1,X1);
title('Teste - Y1');
legend('Y1-Teste','A = T');
xlabel('experimental'); ylabel('calculado pela rede');

```

Figuras

```
figure(1);
[m,b,r] = postreg(Y1,X1);
title('Teste - Y1');
legend('Y1-Teste','A = T');
xlabel('experimental'); ylabel('calculado pela rede');
```

```
figure(2);
[m,b,r] = postreg(Y2,X2);
title('Teste - Y2');
legend('Y2-teste','A = T');
xlabel('experimental'); ylabel('calculado pela rede');
```

```
figure(3);
[m,b,r] = postreg(Tex,Tc);
title('Teste - Temperatura');
legend('T-teste','A = T');
xlabel('experimental'); ylabel('calculado pela rede');
```

```
_____ função para normalizar os dados entre 0.1 e 0.9 _____
function YN=normal(M)
n=size(M,1);%numero de linhas
m=size(M,2);%numero de colunas
PR=[min(M,[],2) max(M,[],2)];%matriz com valores mínimos e máximos
for i=1:n
    for j=1:m
        YN(i,j)=(((M(i,j)-PR(i,1))*0.8)/(PR(i,2)-PR(i,1)))+0.1;
        %loop para fazer a normalização
    end
end
_____
```

```
_____ função para desnormalizar os dados _____
function Mm=dnormal(YN,M)
[R,Q]=size(YN);
n=R;%numero de linhas
m=Q;%numero de colunas
PR=[min(M,[],2) max(M,[],2)];%matriz com valores mínimos e máximos
for i=1:n
    for j=1:m
        Mm(i,j)=(((YN(i,j)-0.1)*(PR(i,2)-PR(i,1)))/0.8)+PR(i,1);
        %loop para desnormalizar
    end
end
_____
```