



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**BIANCA RAFAELA AMARAL RAMOS**

**APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA A DETERMINAÇÃO DAS  
COMPOSIÇÕES DE SISTEMAS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE  
FASES: UMA COMPARAÇÃO COM UM MÉTODO DE MINIMIZAÇÃO  
DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS**

**João Pessoa – PB**

**2024**

**BIANCA RAFAELA AMARAL RAMOS**

**APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA A DETERMINAÇÃO DAS  
COMPOSIÇÕES DE SISTEMAS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE  
FASES: UMA COMPARAÇÃO COM UM MÉTODO DE MINIMIZAÇÃO  
DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à coordenação de Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, Campus I, como parte dos requisitos obrigatórios, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Junior

**João Pessoa – PB**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

R175a Ramos, Bianca Rafaela Amaral.

Aprendizado de máquina para a determinação das composições de sistemas em equilíbrio químico e de fases: uma comparação com um método de minimização da energia livre de gibbs / Bianca Rafaela Amaral Ramos. - João Pessoa, 2024.

70 f. : il.

Orientação: Arioston Araújo de Moraes Júnior.  
TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Redes neurais. 2. equilíbrio. 3. MLP. 4. RBF. I. Moraes Júnior, Arioston Araújo de. II. Título.

UFPB/CT

CDU 621.3(043.2)

**BIANCA RAFAELA AMARAL RAMOS**

**APRENDIZADO DE MÁQUINA PARA A DETERMINAÇÃO DAS  
COMPOSIÇÕES DE SISTEMAS EM EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES:  
UMA COMPARAÇÃO COM UM MÉTODO DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA  
LIVRE DE GIBBS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
coordenação de Engenharia Química do Centro de  
Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba,  
Campus I, como parte dos requisitos obrigatórios,  
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química.

**Aprovado em 23 de outubro de 2024.**

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **ARIOSTON ARAUJO DE MORAIS JUNIOR**  
Data: 28/10/2024 16:54:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Júnior**

(Orientador - UFPB)

Documento assinado digitalmente  
 **LEOPOLDO OSWALDO ALCAZAR ROJAS**  
Data: 01/11/2024 10:11:45-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rojas**

(Avaliador - UFPB)

Documento assinado digitalmente  
 **RODRIGO MARINHO GUIMARAES**  
Data: 28/10/2024 18:13:41-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Eng. Químico. Rodrigo Marinho Guimarães**

(Avaliador - UFPB)

Aos meus pais, Sandra e Ronaldo, pelo apoio e incentivo em todos os momentos, que com muito trabalho árduo, me ajudaram a alcançar este sonho.

Ao meu irmão mais velho, Raphael, com quem aprendi o verdadeiro significado de perseverança e persistência.

Às minhas avós, Carminha e Dona Flor (*in memoriam*), que foram exemplos de força feminina e sempre me encorajaram a seguir meus sonhos.

E a toda a minha família, minha base, por todo o encorajamento.

**Dedico.**

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste sonho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Arioston Araújo de Moraes Junior, pelo voto de confiança ao aceitar orientar alguém que ainda nem conhecia, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, por me apresentar de maneira tão apaixonante à melhor área da engenharia, e por me mostrar o quão linda a engenharia química pode ser. Encontrei-me nessa área graças a você.

À minha banca, Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo, por aceitar esse desafio e por contribuir com a sua avaliação deste trabalho, ao Engenheiro Químico Rodrigo Marinho Guimarães, por toda a ajuda e explicações que foram fundamentais para a realização deste estudo, e a todos do Laboratório de Modelagem, Controle e Intensificação de Processos (LABMCIP), por todo apoio e acolhimento.

Ao meu primeiro orientador de pesquisa, Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha, por me introduzir ao mundo da computação, área na qual descobri minha vocação e paixão, e por toda a dedicação, paciência e ensinamento. Também agradeço a todos do Laboratório de Química Quântica Computacional (LQQC), em especial ao Me. Luiz Eduardo e Dr. Igor Barden, pela ajuda e pelas explicações ao longo do desenvolvimento da pesquisa.

À minha "mãe-extensionista" e modelo de professora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Flávia de Aquino Medeiros, pela confiança, acolhimento, por todas as conversas inspiradoras e por me proporcionar um dos melhores momentos da minha graduação. Aos integrantes do projeto *Questionando a Química Através da Experimentação*, especialmente Juliana, Felipe e Lívia, pelo apoio constante e pela amizade ao longo do projeto.

A minha companheira e amigas, Ana Paula, Joana, Ana Clara, Laís, Suwelane, Suiellen, Thamires e Victoria, pela amizade, por tornarem a experiência da graduação mais leve e animada, e por toda palavra de conforto e carinho ao longo desses anos.

E a todos que, de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui.

Meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

O equilíbrio químico e físico é crucial na análise de fases fluidas em diversos processos de separação, porém o cálculo apresenta certa complexidade e é computacionalmente custoso. Os métodos para a solução desse problema se baseiam em cálculos estequiométricos, não estequiométricos e via minimização da energia livre de Gibbs. O método da minimização da energia livre de Gibbs ( $\min G$ ) se destaca por resolver simultaneamente o problema e fornecer a solução das composições das fases de forma menos onerosa computacionalmente. Para que se encontre o ponto de mínimo global, o  $\min G$  necessita que a função seja convexa. Assim, recentemente foi empregado ao problema de  $\min G$  o método de programação geométrica (PG), garantindo convergência independentemente da análise de convexidade da função. Neste sentido, o aprendizado de máquina oferece uma alternativa promissora, com redes neurais artificiais (RNA) para prever os valores de equilíbrio de forma precisa e rápida. Logo, este trabalho tem como objetivo analisar o desempenho de dois tipos de redes neurais, a perceptron multicamadas (MLP, *multilayer perceptron*) e a rede de base radial (RBF, *radial basis function*), para a solução simultânea do equilíbrio químico e de fases, aplicadas em dois problemas típicos da engenharia química. Os dados de entrada para o treinamento das redes foram gerados através da solução base via  $\min G$  com o algoritmo de PG. Por fim, os resultados obtidos indicaram que as RNA são ferramentas eficazes para esse tipo de cálculo, com a MLP destacando-se por seu desempenho para os dois problemas abordados, menor valor de erro quadrático médio (MSE) e de coeficiente de determinação ( $R^2$ ). A RNA do RBF apresentou resultados inferiores em ambos os casos, haja vista a sua limitação de única camada e a dificuldade de lidar com dados não linearmente dependentes.

**Palavras-chaves:** Redes neurais, equilíbrio, MLP, RBF.

## ABSTRACT

Chemical and physical equilibrium are crucial in the analysis of fluid phases in various separation processes; however, the calculation presents certain complexities and is computationally costly. Methods for solving this problem are based on stoichiometric and non-stoichiometric calculations and on Gibbs free energy minimization. The Gibbs free energy minimization (min G) method stands out by simultaneously solving the problem and providing phase composition solutions in a less computationally intensive way. For finding the global minimum point, min G requires the function to be convex. Thus, recently, the geometric programming (GP) method has been applied to the min G problem, ensuring convergence regardless of the function's convexity. In this context, machine learning offers a promising alternative, with artificial neural networks (ANNs) accurately and quickly predicting equilibrium values. Therefore, this work aims to analyze the performance of two types of neural networks, the multilayer perceptron (MLP) and the radial basis function network (RBF), for the simultaneous solution of chemical and phase equilibrium, applied to two typical chemical engineering problems. The input data for training the networks were generated through the min G baseline solution using the GP algorithm. Finally, the results indicated that ANNs are effective tools for this type of calculation, with the MLP standing out for its performance in both problems addressed, showing a lower mean squared error (MSE) and higher coefficient of determination ( $R^2$ ). The RBF ANN showed inferior results in both cases due to its single-layer limitation and difficulty handling non-linearly dependent data.

Keywords: Neural networks, equilibrium, MLP, RBF.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Estrutura de um único nó de processamento                                                                                                                       | 13 |
| <b>Figura 2.</b> Demonstração de rede MLP.                                                                                                                                       | 14 |
| <b>Figura 3.</b> Configuração comum de uma rede RBF.                                                                                                                             | 15 |
| <b>Figura 4.</b> Esquema simplificado do processamento das redes para o caso 1.                                                                                                  | 17 |
| <b>Figura 5.</b> Esquema simplificado do processamento das redes para o caso 2.                                                                                                  | 19 |
| <b>Figura 6.</b> Fluxograma para a busca do ponto de equilíbrio                                                                                                                  | 21 |
| <b>Figura 7.</b> Temperatura, pressão, números de moles iniciais e fração molar do CH <sub>4</sub> (variando todas as entradas).                                                 | 25 |
| <b>Figura 8.</b> Número de moles iniciais e fração molar da fase vapor do caso 1 da H <sub>2</sub> O e CO (variando todas as entradas).                                          | 25 |
| <b>Figura 9.</b> Número de moles iniciais e fração molar da fase vapor do caso 1 da CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> (variando todas as entradas).                               | 26 |
| <b>Figura 10.</b> Temperatura, pressão e fração molar do CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> O (variando todas as entradas).                                                        | 27 |
| <b>Figura 11.</b> Fração molar do CO e CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> (variando todas as entradas).                                                                            | 27 |
| <b>Figura 12.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, CO e CO <sub>2</sub> (variando todas as entradas). | 28 |
| <b>Figura 13.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para H <sub>2</sub> (variando todas as entradas).                                           | 29 |
| <b>Figura 14.</b> Regressão da rede MLP para o caso 1 (variando todas as entradas).                                                                                              | 30 |
| <b>Figura 15.</b> Performance da rede MLP para o caso 1 (variando todas as entradas).                                                                                            | 30 |
| <b>Figura 16.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, CO e CO <sub>2</sub> (n fixo).                     | 31 |
| <b>Figura 17.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para H <sub>2</sub> (n fixo).                                                               | 32 |
| <b>Figura 18.</b> Regressão da rede MLP para o caso 1 (n fixo).                                                                                                                  | 33 |
| <b>Figura 19.</b> Performance da rede MLP para o caso 1 (n fixo).                                                                                                                | 33 |
| <b>Figura 20.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, CO e CO <sub>2</sub> (variando todas as entradas). | 34 |
| <b>Figura 21.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para H <sub>2</sub> O (variando todas as entradas).                                         | 34 |
| <b>Figura 22.</b> Regressão dos dados na rede RBF para o caso 1 (variando todas as entradas).                                                                                    | 35 |
| <b>Figura 23.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, CO e CO <sub>2</sub> (n fixo).                     | 36 |
| <b>Figura 24.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para H <sub>2</sub> O (n fixo).                                                             | 36 |
| <b>Figura 25.</b> Regressão dos dados na rede RBF para o caso 1 (n fixo).                                                                                                        | 37 |
| <b>Figura 26.</b> Temperatura de entrada do caso 2 (n variável).                                                                                                                 | 39 |
| <b>Figura 27.</b> Número de moles iniciais da fase vapor do caso 2 (n variável).                                                                                                 | 39 |
| <b>Figura 28.</b> Número de moles iniciais da fase líquida do caso 2 (n variável).                                                                                               | 40 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 29.</b> Fração molar da fase vapor do caso 2 (n variável).                                              | 40 |
| <b>Figura 30.</b> Fração molar da fase líquida do caso 2 (n variável).                                            | 41 |
| <b>Figura 31.</b> Temperatura de entrada do caso 2 (n fixo).                                                      | 41 |
| <b>Figura 32.</b> Fração molar da fase vapor do caso 2 (n fixo).                                                  | 42 |
| <b>Figura 33.</b> Fração molar da fase líquida do caso 2 (n fixo).                                                | 42 |
| <b>Figura 34.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 2 (n variável).                | 43 |
| <b>Figura 35.</b> Comparação da fração molar na fase líquida da rede MLP para o caso 2 (n variável).              | 44 |
| <b>Figura 36.</b> Regressão da rede MLP para o caso 2 (n variável).                                               | 45 |
| <b>Figura 37.</b> Performance da rede para o caso 2 (n variável).                                                 | 45 |
| <b>Figura 38.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 2 (n fixo).                    | 46 |
| <b>Figura 39.</b> Comparação da fração molar na fase líquida da rede MLP para o caso 2 (n fixo).                  | 47 |
| <b>Figura 40.</b> Regressão da rede MLP para o caso 2 (n fixo).                                                   | 47 |
| <b>Figura 41.</b> Performance da rede para o caso 2(n variável).                                                  | 48 |
| <b>Figura 42.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 2 (n variável).                | 49 |
| <b>Figura 43.</b> Comparação da fração molar na fase líquida da rede RBF para o caso 2 (n variável).              | 49 |
| <b>Figura 44.</b> Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF com 14 neurônios para o caso 2 (n fixo).   | 50 |
| <b>Figura 45.</b> Comparação da fração molar na fase líquida da rede RBF com 14 neurônios para o caso 2 (n fixo). | 51 |
| <b>Figura 46.</b> Regressão dos dados na rede RBF com 14 neurônios para o caso 2 (n fixo).                        | 51 |

**LISTA DE TABELAS**

|                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Variáveis de entrada para coleta de dados do case 1.                             | 17 |
| <b>Tabela 2.</b> Temperaturas da pressão de vapor dos componentes e respectivas médias do caso 2. | 18 |
| <b>Tabela 3.</b> Variáveis de entrada para coleta de dados do case 2.                             | 19 |
| <b>Tabela 4.</b> Especificações para rede MLP.                                                    | 23 |
| <b>Tabela 5.</b> Especificações para rede RBF.                                                    | 23 |
| <b>Tabela 6.</b> Quadro comparativo entre as redes para o caso 1.                                 | 38 |
| <b>Tabela 7.</b> Quadro comparativo dos resultados das simulações para o caso 2.                  | 52 |

## SUMÁRIO

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO.....</b>                                                    | <b>1</b>  |
| 1.1. Objetivos Gerais e Específicos.....                                     | 2         |
| 1.1.1. Gerais.....                                                           | 2         |
| 1.1.2. Específicos.....                                                      | 3         |
| <b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                         | <b>4</b>  |
| 2.1. O problema do equilíbrio.....                                           | 4         |
| 2.2. Energia Livre de Gibbs.....                                             | 5         |
| 2.3. Equilíbrio químico e de fases simultâneo.....                           | 7         |
| 2.3.1. Métodos de solução para equilíbrio químico e de fases simultâneo..... | 10        |
| 2.3.1.1. Estequiométrico.....                                                | 10        |
| 2.3.1.2. Não-estequiométrico.....                                            | 10        |
| 2.3.1.3. Minimização da energia livre de Gibbs.....                          | 11        |
| 2.4. Inteligência Artificial e Aprendizado de Máquina.....                   | 11        |
| 2.4.1. Redes Neurais Artificiais.....                                        | 12        |
| 2.4.1.1. Perceptron Multicamadas.....                                        | 13        |
| 2.4.1.2. Redes de funções de base radial.....                                | 15        |
| <b>3. METODOLOGIA.....</b>                                                   | <b>16</b> |
| 3.1. Definição dos casos de estudo.....                                      | 16        |
| 3.1.1. Caso 1: Reformação a vapor do metano.....                             | 16        |
| 3.1.1.1. Planejamento de experimento.....                                    | 16        |
| 3.1.1.2. Esquema da rede.....                                                | 17        |
| 3.1.2. Caso 2: Esterificação do etanol e ácido acético.....                  | 18        |
| 3.1.2.1. Planejamento de experimento.....                                    | 18        |
| 3.1.2.2. Esquema da rede.....                                                | 19        |
| 3.2. Algoritmo de Programação Geométrica.....                                | 19        |
| 3.3. Topologia da Rede Neural.....                                           | 21        |
| 3.3.1. MLP.....                                                              | 22        |
| 3.3.2. RBF.....                                                              | 23        |
| 3.4. Métodos de avaliação das redes neurais.....                             | 23        |
| 3.4.1. Erro quadrático médio.....                                            | 24        |
| 3.4.2. Coeficiente de determinação ( $R^2$ ).....                            | 24        |

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                                    | <b>25</b> |
| 4.1. Caso 1: Reforma a vapor do metano.....                                               | 25        |
| 4.1.1. Análise gráfica dos dados coletados.....                                           | 25        |
| 4.1.1.1. Variando o número de moles iniciais, temperatura e pressão.....                  | 25        |
| 4.1.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando pressão e temperatura.....   | 27        |
| 4.1.2. Simulação das redes.....                                                           | 28        |
| 4.1.2.1. Rede do tipo MLP.....                                                            | 28        |
| 4.1.2.1.1. Variando o número de moles iniciais, pressão e temperatura.....                | 29        |
| 4.1.2.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando pressão e temperatura..... | 31        |
| 4.1.2.2. Rede do tipo RBF.....                                                            | 34        |
| 4.1.2.2.1. Variando o número de moles iniciais, pressão e temperatura.....                | 34        |
| 4.1.2.2.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando pressão e temperatura..... | 36        |
| 4.1.3. Comparação entre as redes neurais.....                                             | 38        |
| 4.2. Caso 2: Esterificação do etanol e ácido acético.....                                 | 39        |
| 4.2.1. Análise gráfica dos dados coletados.....                                           | 39        |
| 4.2.1.1. Variando o número de moles iniciais e temperatura.....                           | 39        |
| 4.2.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando temperatura .....            | 41        |
| 4.2.2. Simulação das redes.....                                                           | 43        |
| 4.2.2.1. Rede do tipo MLP.....                                                            | 43        |
| 4.2.2.1.1. Variando o número de moles iniciais e temperatura.....                         | 43        |
| 4.2.2.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando temperatura.....           | 46        |
| 4.2.2.2. Rede do tipo RBF.....                                                            | 48        |
| 4.2.2.2.1. Variando o número de moles iniciais e temperatura.....                         | 49        |
| 4.2.2.2.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando temperatura.....           | 50        |
| 4.2.3. Comparação entre as redes neurais.....                                             | 52        |
| <b>5. CONCLUSÃO.....</b>                                                                  | <b>53</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                   | <b>54</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Desde o advento da Revolução Industrial, os profissionais têm se esforçado para encontrar maneiras inovadoras de aprimorar o processo de manufatura, visando à eficiência de produção, redução de custos e qualidade do produto (JAN et al, 2023).

No contexto da Indústria 4.0, o conceito de "manufatura inteligente" emergiu (Kusiak, 2017), onde "máquinas inteligentes" e "processos inteligentes" aprendem a partir de dados para otimizar continuamente os processos de produção, em grande parte com pouca ou nenhuma intervenção humana (JAN et al., 2023).

Cálculos de equilíbrio químico são computacionalmente custosos. Ao longo de várias décadas, grandes avanços foram feitos no desenvolvimento de métodos rápidos, precisos e robustos para cálculos de equilíbrio químico, baseados na minimização da energia de Gibbs ou nas formulações da lei de ação das massas (LEAL et al, 2017). Esses avanços, embora significativos, ainda enfrentam desafios quando aplicados a sistemas complexos e não lineares, presentes em muitos processos de engenharia química. Nesse contexto, técnicas baseadas em inteligência artificial têm se mostrado promissoras ao oferecer novas abordagens para resolver problemas computacionalmente intensivos, como o cálculo do equilíbrio químico e de fases (NTI, 2022).

Realizar previsões baseada em dados é um problema comum em várias áreas científicas. Embora os cientistas tradicionalmente tenham utilizado modelos matemáticos que se baseiam em processos físicos, essa abordagem pode ser inviável devido à falta de informações específicas do sistema. Nos últimos anos, surgiram métodos puramente baseados em dados, como a Inteligência Artificial (IA), que têm demonstrado grande sucesso na resolução desse problema (MEHDI, 2024).

Entretanto, Aggour et al (2019) afirma que apesar da ampla aplicação da IA na solução de diversos problemas de engenharia e manufatura, o mundo ainda está nos estágios iniciais de uma revolução mais avançada impulsionada pela IA.

Uma das técnicas de Aprendizado de Máquina que tem tido sucesso em resolver muitos problemas são as Redes Neurais Artificiais (RNA). As RNA são modelos matemáticos que se inspiram nas estruturas neurais biológicas e que têm a capacidade computacional adquirida por meio de aprendizado (LUDERMIR, 2021).

Segundo Dal’boit (2021), muitos processos da engenharia química são não lineares e complexos, exigindo simplificações nos modelos de transporte, cinética e termodinâmica para sua resolução. Sendo assim, as redes neurais artificiais emergem como uma alternativa promissora para superar essas limitações dos modelos convencionais.

As redes neurais artificiais são baseadas em muitos dados experimentais e utilizam uma série de regressões matemáticas para correlacionar as entradas e saídas (GEORGE, 2018; SAFARIAN, 2019 *apud* SAFARIAN, 2020). Segundo Ribeiro (2016), um uso comum das RNAs consiste em se apresentar dados experimentais e treiná-la para ser capaz de prever dados experimentais que não fizeram parte de seu treinamento.

Sendo assim, segundo Moon et al. (2022), os modelos de RNAs podem ser aplicados para resolver diversos problemas na engenharia química. Por exemplo, a modelagem de operações unitárias cruciais, como adsorção (KHARITONOVA et al., 2019), absorção (KAKKAR et al., 2021), destilação (Shin et al., 2020), cristalização (VELÁSCO-MEJÍA et al., 2016) e filtração (BAGHERI et al., 2019), pode ser implementada para análise preditiva. Além disso, previsões utilizando RNAs podem ser empregadas na síntese de novos produtos químicos (KIM et al., 2017), catalisadores (GOLDSMITH et al., 2018; MEDFORD et al., 2018) e no diagnóstico de falhas (BAO et al., 2021).

Apesar da extensiva aplicação das redes neurais na engenharia química, as RNAs possuem desvantagens, como: tempo excessivo para treinamento da rede e o *overfitting* (sobre ajuste), que ocorre quando a rede perde a sua capacidade de generalização (DAL’BOIT, 2021).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo aplicar modelos de aprendizagem de máquina a casos de processos comuns na engenharia química e avaliar a performance das RNAs em cada um desses processos. Além disso, busca-se familiarizar com modelos computacionais para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases que consiste na minimização da energia de Gibbs de forma rápida e eficiente.

## **1.1. Objetivos Gerais e Específicos**

### **1.1.1. Geral**

O estudo tem como objetivo avaliar o desempenho de dois tipos de redes neurais, a perceptron multicamadas (MLP, *multilayer perceptron*) e a rede de base radial (RBF, *radial basis function*), para a solução simultânea do equilíbrio químico e de fases, aplicadas a dois problemas típicos da engenharia química.

### **1.1.2. Específicos**

- ❖ Aplicar a modelagem de programação geométrica para obtenção dos dados de treinamento da rede, com dados de entrada aleatórios.
- ❖ Gerar conjuntos de dados para o treinamento das redes neurais, conduzindo dois tipos de experimentos para cada problema.
- ❖ Treinar uma rede neural do tipo MLP e RBF para resolução do equilíbrio químico e de fases de forma simultânea.
- ❖ Realizar a comparação dos modelos para ambos os casos, determinando parâmetros para a análise de desempenho das RNAs.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1.O problema de equilíbrio

Equilíbrio é uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isso implica uma igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças (SMITH et al., 2007). Os cálculos de equilíbrio fornecem número de moles, composições de fase, capacidade calorífica e entalpia como funções da temperatura, pressão e composição. Modelos de propriedades de materiais podem estimar propriedades adicionais, como viscosidade, densidade e condutividade elétrica, com base nos resultados dos cálculos de equilíbrio (ROOS et al, 2022).

A maioria dos processos industriais é projetada para operar próximo às condições de equilíbrio. Mesmo quando um processo não opera exatamente em equilíbrio, é importante entender o comportamento do sistema nessas condições, já que o estado de equilíbrio é um dos mais importantes conceitos da termodinâmica (AUGUSTO, 2021).

Quando tratamos de soluções aquosas, é necessário considerar dois tipos de equilíbrio: o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico. O equilíbrio de fases envolve transições entre fases como líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-líquido. Segundo Gmehling (2012), para que o equilíbrio de fases exista, a  $T$  e  $p$  contantes, já considerando o equilíbrio térmico e mecânico, o potencial químico ( $\mu$ ) de uma espécie  $i$  em uma fase deve ser igual ao potencial químico da mesma espécie  $i$  em todas as outras fases, considerando um sistema que contenha apenas duas fases, temos o equilíbrio conforme a Eq. (1).

$$\mu_{i,a} = \mu_{i,a} \quad (1)$$

O potencial químico é uma grandeza termodinâmica introduzida inicialmente por Gibbs. Posteriormente, Lewis apresentou uma nova definição para o potencial químico, demonstrando que ele pode ser substituído pela isofugacidade, como veremos nas seções posteriores.

A termodinâmica do equilíbrio de fases busca estabilizar a relação entre essas propriedades, particularmente temperatura, pressão e composição, que prevalecem quando duas ou mais fases atingem o estado de equilíbrio. Esse conceito é essencial na engenharia química, pois muitas operações industriais, como extração, adsorção, destilação e absorção, envolvem mudanças de fase e dependem diretamente do entendimento do equilíbrio de fases. Além disso, as propriedades do equilíbrio são fundamentais no design das operações de separação, que são partes essenciais de qualquer planta química (ZEMAITIS, 1986).

Para descrever e prever o comportamento de sistemas em equilíbrio, particularmente em condições de temperatura e pressão constantes, utiliza-se a função da energia livre de Gibbs. Contudo, a minimização da energia livre de Gibbs enfrenta desafios práticos, como a dificuldade em prever o número e o tipo de fases presentes e a distribuição dos componentes entre elas. Esses problemas são exacerbados pela falta de confiabilidade em dados experimentais e limitações de modelos de equilíbrio (MCDONALD, 1997).

A estabilidade termodinâmica é um critério fundamental para garantir que o equilíbrio atingido seja global e não apenas local, o que evita soluções equivocadas durante o processo de minimização da energia livre de Gibbs. O uso adequado dessa técnica é essencial no design e operação de processos industriais, onde a precisão dos cálculos de equilíbrio impacta diretamente na eficiência e segurança das operações.

## 2.2. Energia Livre de Gibbs

A termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor é fundamental para entender o comportamento de sistemas multicomponentes. De acordo com Smith et al. (2019), em muitas indústrias, líquidos e gases multicomponentes frequentemente passam por processos de mistura e separação, onde variáveis como temperatura, pressão e composição das fases são cruciais para o controle e a otimização dos sistemas.

Neste contexto, a energia de Gibbs ( $G$ ) é usada para descrever o equilíbrio em sistemas mantidos a temperatura e pressão constantes, como é mostrado a seguir (DE MORAIS, 2024; GMEHLING et al., 2013; SMITH et al., 2019). A condição de equilíbrio termodinâmico ocorre quando a energia de Gibbs atinge um valor mínimo, representado pela desigualdade,

$$dG \leq 0 \quad (2)$$

que indica a espontaneidade do processo.

Essa relação é obtida a partir da 2ª lei da termodinâmica, que define a entropia ( $S$ ) como,

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (3)$$

Onde,  $Q$  é o calor transferido para o sistema e  $T$  é a temperatura.

Como,  $Q = dH$ , em que  $H$  representa a entalpia, pode-se derivar que,

$$dH - d(ST) \leq 0 \quad (4)$$

Em que, aplicando a regra do produto, temos:

$$d(ST) = SdT + TdS \quad (5)$$

E assim,

$$dH - SdT - TdS \leq 0 \quad (6)$$

Levando a condição da energia de Gibbs ( $dG \leq 0$ ), a variação dessa energia, representa o trabalho útil máximo que se pode obter em uma transformação efetuada a temperatura e pressão constantes, representada pela Eq. 7 (CESAD, UFS, 2021).

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT \quad (7)$$

Em qualquer processo espontâneo que ocorra sob condições de pressão e temperatura constantes, a energia livre de Gibbs do sistema sempre diminui ou, no máximo, permanece constante (SMITH et al., 2019). Isso significa que, nessas condições, a energia livre de Gibbs tende a atingir um valor mínimo, o que caracteriza o estado de equilíbrio do sistema.

A relação entre a energia de Gibbs e o potencial químico é fundamental na termodinâmica de soluções (DE MORAIS, 2024; GMEHLING et al., 2013). Para compreender essa conexão, começaremos analisando a equação de Gibbs-Duhem, que expressa a energia de Gibbs como uma função da temperatura, pressão e composição  $G = f(T, P, n_1, \dots, n_n)$ .

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (8)$$

Comparando as equações (7) e (11), obtemos,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (11)$$

Em que,  $\mu_i$  é o potencial químico do componente i, o qual pode ser derivado da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} \\ &= -T \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{U,V,n_{j \neq i}}\end{aligned}\quad (12)$$

De acordo com Castellan (1995), sob a condição de soluções ideais, a energia de Gibbs para qualquer material puro é expressa integrando-se a Eq. (7), a temperatura e pressão constante, conforme a Eq. (13).

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{n_i^0}^{n_i} \mu_i dn_i \rightarrow G = G^0(T) + \sum_i \mu_i (n_i - n_i^0) \quad (13)$$

Onde  $G^0$  é a energia d Gibbs padrão, que é uma função da temperatura.

E considerando que o potencial químico é relacionado com a energia de Gibbs molar, conforme as Eq. 14 e Eq. 15.

$$\mu_i = \frac{G}{n} \quad (14)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial n_T g}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{g}_i \quad (15)$$

Sendo assim, o potencial químico também pode ser expresso conforme a Eq. (16),

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln x_i \quad (16)$$

Em que,  $\mu_i^\circ(T, P)$  é o potencial químico das espécies puras  $i$  no mesmo estado de agregação da mistura.

### 2.3. Equilíbrio químico e de fases simultâneo

O problema do equilíbrio químico e de fases é extremamente importante para a análise do comportamento da fase fluida para uma variedade de aplicações em processos de separação [...] Simuladores de processos precisam ser capazes de prever de forma confiável e eficiente o exato número de fases que devem existir no equilíbrio (MCDONALD; FLOUDAS, 1997).

Existem vários critérios que podem ser abordados quando se fala de atingir uma condição de equilíbrio em um sistema e geralmente são baseados na condição de minimização da função termodinâmica característica do processo. Os principais critérios utilizados para se considerar um sistema como estando em equilíbrio estão em termos dos quatro potenciais termodinâmicos

extensivos: energia interna (U), entalpia (H), energia livre de Helmholtz (A) e energia livre de Gibbs (G). Como nos processos a temperatura e pressão constantes são os de maior interesse nos sistemas termodinâmicos, o critério baseado na minimização da energia livre de Gibbs é o mais utilizado no cálculo de equilíbrio de fase (ROCHA, 2021; AUGUSTO, 2021).

Em muitos processos químicos, as reações ocorrem em sistemas de duas fases. Para tal sistema, o equilíbrio químico e de fases devem sempre ser calculados simultaneamente para incluir o efeito de sua forte interação (SANDERSON; CHIEN, 1973).

As composições de equilíbrio e o número de fases de um sistema podem ser obtidas resolvendo um conjunto de equações de balanço de massa, equilíbrio químico e de fases para componentes e reações específicas (XIAO et al, 1989).

Para que o equilíbrio termodinâmico entre diferentes fases seja alcançado, é necessário que as seguintes condições sejam atendidas:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\varphi \quad (17)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\varphi \quad (18)$$

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\varphi \quad (19)$$

Além da temperatura e pressão, o potencial químico de cada espécie deve ser igual em todas as fases. Como já mencionado, o potencial químico é equivalente a energia de Gibbs molar Eq. (15).

De outra forma, a energia molar parcial de Gibbs pode ser expressa em função da fugacidade, conforme a Eq. 20.

$$\bar{g}_i(T, P, z_i) = g_i^\circ(T, P^0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, z_i)}{f_i^0(T, P^0)} \quad (20)$$

As propriedades dos componentes puros ( $g_i^\circ, f_i^0$ ) são funções que dependem exclusivamente da temperatura e da pressão (CASTELLAN, 1995). Assim, essas propriedades se apresentam como constantes, apresentando os mesmos valores em todas as fases do sistema.

Reescrevendo a Eq. (20) em função do potencial químico, temos:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \left[ \frac{f_i}{f_i^0} \right] \quad (21)$$

O relacionamento da energia de Gibbs com o avanço da reação ( $\xi$ ), a pressão e temperatura constante é expresso por:

$$dG = \sum \mu_i v_i d\xi \quad (22)$$

em que,  $v_i$  corresponde ao volume molar do componente  $i$  e  $\xi$  é o avanço da reação.

Com isso, conhecendo que a derivada  $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$  corresponde a taxa de aumento da energia de Gibbs na mistura com avanço de  $\xi$  da reação, em que se essa derivada for zero, a energia de Gibbs terá um valor mínimo e a reação estará em equilíbrio.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0 \quad (23)$$

Dessa forma, ao aplicar a condição de equilíbrio a Eq. 22 e substituir o potencial químico com base na Eq. 20, obtemos:

$$\sum \mu_i v_i = 0 \rightarrow \ln \prod \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^{v_i} = -\frac{\sum v_i G_i^0}{RT} \quad (24)$$

Para um sistema em equilíbrio líquido-vapor, a fugacidade, que representa uma "pressão efetiva" considerando as interações moleculares e desvios entálpicos e entrópicos, é usada para descrever o equilíbrio entre as fases. A fugacidade de um componente no estado vapor ( $\hat{f}_i^V$ ) é definida pela equação:

$$\hat{f}_i^V = P * y_i * \phi_i^V(P, T, y_i) \quad (25)$$

onde  $P$  é a pressão,  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor, e  $\phi_i^V$  é o coeficiente de atividade na fase vapor.

De forma análoga, a fugacidade no estado líquido ( $\hat{f}_i^L$ ) é dada por:

$$\hat{f}_i^L = P^{sat} * x_i * \gamma_i^L(P, T, x_i) \quad (26)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida, e  $\gamma_i^L$  é o coeficiente de atividade na fase líquida.

No equilíbrio líquido-vapor, a fugacidade do componente  $i$  nas fases líquida e vapor deve ser igual, ou seja:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad (27)$$

Substituindo as equações de fugacidade, a relação de equilíbrio torna-se:

$$P_i^{sat}(T) * x_i * \gamma_i = P * y_i * \phi_i^V(P, T, y_i) \quad (28)$$

A Eq. (28) relaciona a pressão de saturação ( $P_i^{sat}(T)$ ) com as frações molares e os coeficientes de atividade nas duas fases, podendo ser chamada de modelagem  $\gamma - \phi$ , por ser considerada a não idealidade em ambas as fases.

### 2.3.1. Métodos de solução para equilíbrio químico e de fases simultâneo

Para facilitar a resolução de problemas de equilíbrio em sistemas multicomponentes, podem ser adotadas diferentes abordagens, conforme discutido a seguir.

#### 2.3.1.1. Estequiométrico

O método estequiométrico, conhecido também como abordagem S, é exemplificado pelo método padrão da constante de equilíbrio. As composições da mistura em equilíbrio podem ser determinadas resolvendo as equações de equilíbrio para cada reação, utilizando suas respectivas constantes de equilíbrio ou minimizando a energia livre de Gibbs em função das variáveis de extensão da reação (BINOUS; BELLAGI, 2022). Sendo assim, o equilíbrio é determinado usando as constantes de equilíbrio para cada reação envolvida no processo (GAMBAROTTA et al, 2018).

Essa abordagem requer uma especificação detalhada de todas as reações químicas que ocorrem no sistema, mas, quando muitas espécies químicas estão envolvidas, pode ser muito difícil prever quais reações ocorrerão (GAMBAROTTA et al, 2018). A formulação estequiométrica é vantajosa quando o número de espécies químicas independentes na reação é pequeno (MICHELSEN; MOLLERUP, 2007 *apud* TSANAS, 2018).

#### 2.3.1.2. Não Estequiométrico

Já na abordagem NS, também conhecido como método não-estequiométrico, nenhuma reação específica é formulada. O número de mols das espécies em equilíbrio é determinado minimizando a energia livre de Gibbs da mistura, sujeita às restrições das equações de conservação de massa dos elementos químicos presentes na alimentação (BINOUS; BELLAGI, 2022).

Os métodos não-estequiométricos não levam em consideração as reações químicas de forma direta. A energia de Gibbs é minimizada sob restrições de balanço de massa. Essa restrição deve ser válida em todos os momentos e é independente do progresso da reação. Ela

deve ser satisfeita pela alimentação, pelas configurações de fase intermediária instável ou pela solução de equilíbrio. Ao trabalhar com a abordagem não estequiométrica, definimos o Lagrangiano da função para eliminar as restrições (TSANAS, 2018).

### 2.3.1.3. Minimização da energia de Gibbs

O método de minimização da energia de Gibbs, tem sido utilizado por vários pesquisadores para o cálculo do equilíbrio de fases. White et al. (1958) foi um dos pioneiros neste campo; o autor usou a minimização da energia de Gibbs envolvendo uma série de sistemas ideais. Em 1979, Gautam e Seider aplicaram o algoritmo de programação quadrática de Wolfe para determinar a distribuição de composições em sistemas multifásicos em equilíbrio (CABALLERO, 2012).

Smith et al. (2007), citados por Da Costa et al. (2013), sugerem que a energia de Gibbs total de um sistema fechado, a temperatura e pressão constantes, deve diminuir durante um processo irreversível, e a condição de equilíbrio é alcançada quando a energia de Gibbs atinge seu valor mínimo.

De acordo com Walas (1985), embora não seja o método mais fácil na prática, uma maneira de encontrar a condição de equilíbrio é determinando quando a energia de Gibbs da mistura está em seu mínimo. Para determinar o  $\min G$ , métodos como multiplicadores de Lagrange, onde as incógnitas (frações molares) e um parâmetro adicional ( $\lambda$ ) são encontrados através de iteração ou métodos numéricos como Newton-Raphson, são frequentemente utilizados, sua função objetivo é descrita conforme a Eq. 29.

$$\psi = g + \lambda \left( \sum x_i - \sum x_i^* \right) \quad (29)$$

Onde,  $\lambda$  corresponde ao multiplicador de Lagrange, que é desconhecido no início, mas é encontrado pelo procedimento de minimização juntamente com as frações desconhecidas.

Assim, pode-se afirmar que a energia livre de Gibbs é mínima quando o sistema atinge o estado de equilíbrio químico, conforme mencionado anteriormente. Portanto, é de interesse comum estudar métodos para essa minimização. Neste trabalho, focaremos na minimização da energia de Gibbs por meio da programação geométrica, que será abordada na seção de metodologia.

## 2.4. Inteligência Artificial e Aprendizado de Máquina

Surgida em meados de 1950, como uma disciplina da ciência da computação, a inteligência artificial tem produzido diversas ferramentas poderosas, muitas das quais são de uso prático na engenharia para resolver problemas difíceis que normalmente exigem inteligência humana (PHAM, 1999).

De acordo com Nti (2022), a IA é uma área da ciência da computação que visa capacitar computadores, softwares ou robôs a executar tarefas que exigem inteligência humana. O aprendizado de máquina (ML) é a abordagem mais comum para alcançar a IA, enquanto o aprendizado profundo (DL) é uma subcategoria de ML. Os avanços em ML e DL estão provocando mudanças significativas em diversos setores da tecnologia, engenharia e manufatura.

As máquinas não estão somente fazendo trabalhos manuais, mas também trabalhos racionais, tarefas que requerem o uso do que se considera inteligência. Atualmente, existem máquinas que estão aprendendo a dirigir automóveis, a realizar diagnósticos de saúde, a traduzir automaticamente, entre outras aplicações (LUDERMIR, 2021).

O aprendizado de máquina (ML) permite que sistemas e máquinas aprendam automaticamente e se aprimorem a partir da auto experiência, sem serem programados explicitamente. As técnicas de ML são geralmente classificadas em quatro grupos principais: Aprendizado Supervisionado (SL), Aprendizado Não Supervisionado (UL), Aprendizado Semi-Supervisionado (SSL) e Aprendizado por Reforço (RL) (NTI, SAMUEL, et al., 2019; SIMEONE, 2018; STANISAVLJEVIC; SPITZER, 2016 *apud* NTI, 2022).

As técnicas de aprendizado de máquina (ML) são orientadas a dados, permitindo que os sistemas aprendam automaticamente a partir de grandes volumes de informações. Embora os algoritmos de ML gerem hipóteses com base nesses dados, implementar essa técnica para resolver problemas pode ser desafiador, pois é fundamental contar com um conjunto de dados de qualidade. Como esse conjunto nem sempre é adequado, é necessário utilizar técnicas que melhorem a qualidade dos dados (LUDERMIR, 2021).

#### **2.4.1. Redes Neurais Artificiais**

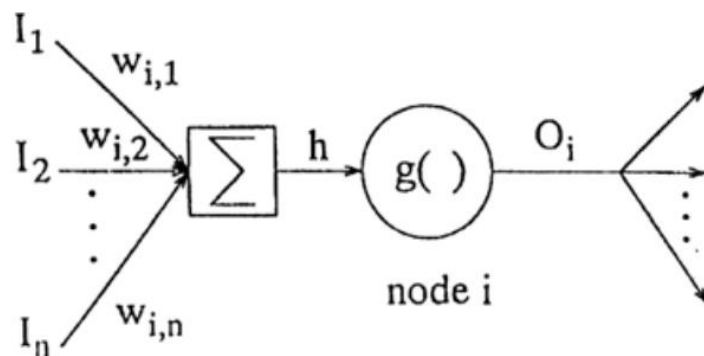
As redes neurais artificiais (RNA) são modelos matemáticos que se inspiram nas estruturas neurais biológicas e que têm a capacidade computacional adquirida por meio de aprendizado (LUDERMIR, 2021).

As RNA parecem ser particularmente adequadas para tarefas de engenharia de processos químicos que exigem reconhecimento de padrões ou controle contínuo de entrada e saída em processos com modelos e dados incertos (HOSKINS; HIMMELBLAU, 1988).

De acordo com Nascimento et al (2000), potencial para a aplicação de redes neurais na indústria química é enorme, uma vez que a não linearidade nos processos químicos é a regra geral. Essas redes têm a capacidade de “aprender” o que ocorre no processo sem a necessidade de modelar fisicamente as leis químicas que regem o sistema.

Uma rede neural artificial é composta por várias unidades de processamento chamadas nós, que funcionam semelhantes a neurônios no cérebro humano. A figura 1 ilustra a estrutura básica de um único nó de processamento. Cada nó recebe sinais de entrada, que podem vir de outros nós ou fontes externas.

**Figura 1.** Estrutura de um único nó de processamento.



Fonte: Himmelblau (2000)

Ao chegar ao nó, cada sinal de entrada ( $I_j$ ), é associado a um peso  $w_{ij}$ . Esses pesos determinam a importância de cada entrada, funcionando de maneira análoga à força sináptica que conecta neurônios no cérebro. E assim, a soma dos sinais ponderados resulta em um sinal de ativação  $h$ . Com isso, esse sinal é passado por uma função de transferência  $g$ , a qual pode ser qualquer tipo de função matemática, normalmente sendo escolhida uma função simples e diferenciável, como a função sigmoide.

Dessa forma, a saída do nó, denotada como  $O_i$ , pode ser utilizada para outros nós na rede ou ser considerada como a saída final de um modelo de RNA. Assim, cada nó contribui para o processamento e aprendizado da rede, permitindo que a RNA identifique padrões e faça previsões com base nos dados de entrada.

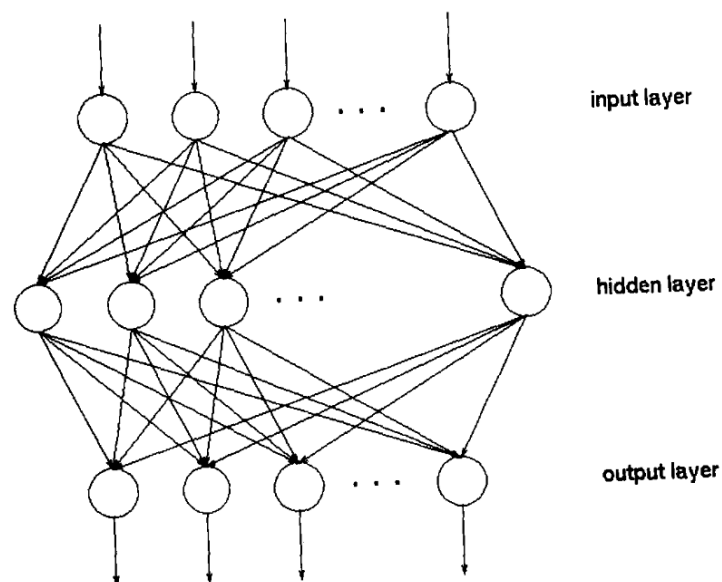
#### 2.4.1.1. Perceptron Multicamadas

As redes neurais de perceptron multicamadas (MLP), também conhecidas como redes neurais de retropropagação (*backpropagation*), são populares e mais usadas do que outros tipos de redes para uma ampla variedade de problemas. Elas consistem num sistema poderoso, capazes de modelar relações complexas. Sendo assim, é possível utilizar a MLP para prever um objeto de saída com base em um objeto de entrada. A rede constrói um modelo com base em exemplos com saídas conhecidas. Processo que é denominado aprendizado supervisionado (SMITS, 1994).

Essas redes são caracterizadas pelas elevadas possibilidades de aplicações em uma gama de problemas relacionados com as mais diferentes áreas, sendo consideradas uma das arquiteturas mais versáteis quanto à aplicabilidade. Ela se destaca para aproximação universal de funções; reconhecimento de padrões; identificação e controle de processos; previsão de séries temporais; otimização de sistemas, entre outros (SILVA et al, 2016).

De forma estrutural, a MLP conta com três ou mais camadas, uma camada de entrada, uma de saída e pelo menos uma camada oculta. Todas as camadas estão conectadas com a próxima camada, o que define a alimentação da rede (*feed-foward*), como ilustra a Figura 2.

**Figura 2.** Demonstração de rede MLP.



Fonte: Smits, 1994.

A propagação dos sinais de entradas, independentemente da quantidade de camadas intermediárias, ocorre sempre em um mesmo sentido, da camada de entrada em direção a camada neural de saída (DA SILVA et al, 2016). Além disso, observa-se na figura 2 também, que a camada de saída pode ser composta por diversos neurônios, em que cada um desses

representa uma saída do processo, ou seja, é uma boa rede para se trabalhar quando se fala de multivariáveis.

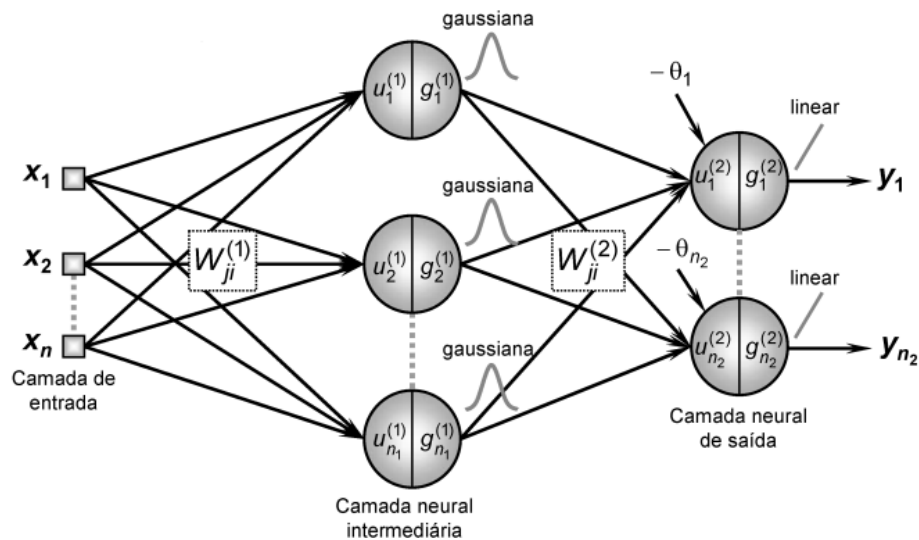
A especificação da configuração topológica de uma rede MLP, tais como a quantidade de camadas ocultas e seus respectivos números de neurônios, a função de ativação, são dependentes de diversos fatores e serão mais bem especificados na seção da metodologia.

#### 2.4.1.2. Redes de funções de base radial

As redes de funções de base radial (RBF) são redes formadas por neurônios seletivos ou neurônios com função de ativação de base radial local. Com um processo de treinamento bastante simples e uma boa eficiência computacional essas redes têm ganhado uma significativa posição no campo de redes neurais artificiais (HAYKIN, 2009 *apud* SILVA, 2016).

As redes funções de base radial (RBF) podem ser empregadas em quase todos os problemas tratados pela MLP, inclusive aqueles que envolvem aproximação de funções e classificação de padrões. A diferença dela para MLP é que a estrutura típica de uma RBF é composta por apenas uma camada, na qual as funções de ativação são do tipo gaussiana, como ilustra a figura 3 (DA SILVA et al, 2016).

**Figura 3.** Configuração comum de uma rede RBF.



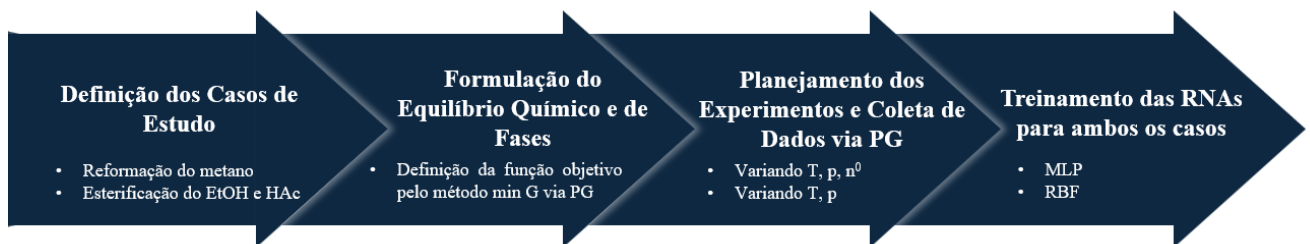
Fonte: Da Silva et al, 2016

Assim como a MLP, a rede RBF também pertence a arquitetura *feedforward* de camadas múltiplas, em que o treinamento é realizado de forma supervisionada. E que também, seu fluxo de informação se inicia na camada de entrada, percorre para a camada oculta, finalizando na camada de saída. Já seu processo de treinamento, ocorre de maneira distinta, onde é iniciado pelos neurônios da camada intermediária, encerrando-se nos neurônios da camada de saída.

### 3. METODOLOGIA

Toda a metodologia foi desenvolvida no software MATLAB® 2023b, que foi utilizado para implementar os algoritmos de programação geométrica e das redes neurais para o cálculo do equilíbrio simultâneo de fases e químico de dois processos distintos da engenharia química. O fluxograma abaixo apresenta a metodologia desenvolvida, onde cada etapa do fluxograma será descrita nas próximas seções.

**Fluxograma 1.** Resumo da metodologia abordada.



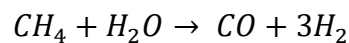
Fonte: Autor (2024).

#### 3.1. Definição dos casos de estudo

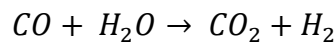
##### 3.1.1. Caso 1: Reforma a vapor do metano

A reformação do metano ou reação de reformação dos gases, é uma parte importante da conversão de gás natural em produtos químicos de vasta utilidade, ela é muito conhecida como reação de *Water Gas Shift* (WGS) e é representada pelas seguintes reações:

Reação de reformação a vapor:



Reação de deslocamento gás-água (WGS):



O sistema  $CH_4 - H_2O - CO - CO_2 - H_2$  é de extrema importância na indústria química e no processamento de gás natural. Ele converte monóxido de carbono (CO) e vapor de água (H<sub>2</sub>O) em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). Esse processo é frequentemente utilizado para aumentar a produção de hidrogênio em processos de reforma de gás natural, além de melhorar a eficiência de células de combustível.

##### 3.1.1.1. Planejamento de experimento

Os dados de treinamento da rede foram gerados por meio de um algoritmo de programação geométrica, projetado para resolver o equilíbrio químico e de fases. As variáveis de entrada incluem temperatura, pressão e o número de moles da fase vapor, enquanto as variáveis de saída consistem na fração molar e no número de moles na fase vapor.

A coleta dos dados foi realizada de duas maneiras diferentes, sendo realizado o cálculo para 2000 pontos em cada maneira. Na primeira, variou-se aleatoriamente a temperatura, a pressão e os números iniciais de mols na fase vapor. Na segunda, variaram-se de forma aleatória apenas a temperatura e pressão, mantendo constante os números iniciais de moles.

O intervalo de variação da temperatura, pressão e número de moles são descritos abaixo.

**Tabela 1.** Variáveis de entrada para coleta de dados do case 1.

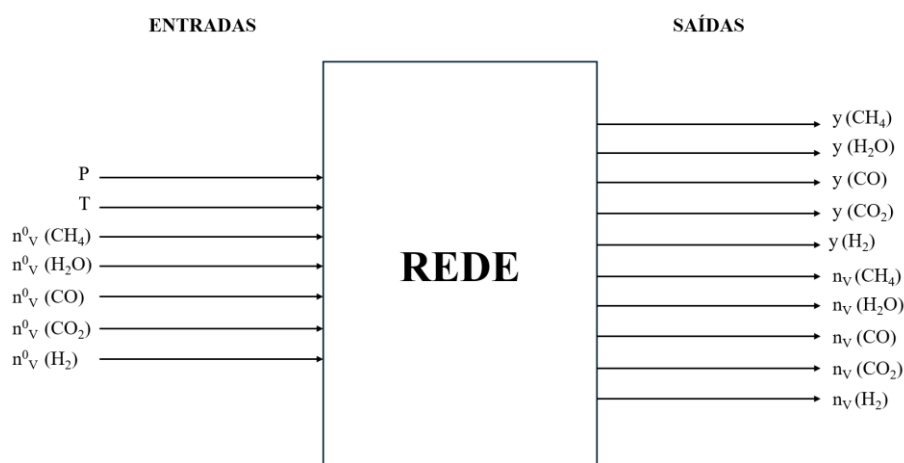
| Variável         | Coleta 1   | Coleta 2      |
|------------------|------------|---------------|
|                  | Intervalo  | Intervalo     |
| P (atm)          | 1 – 10     | 1 - 10        |
| T (K)            | 700 – 2000 | 700 – 2000    |
| $n_{0V}$ (moles) | 1-10       | 2; 3; 0; 0; 0 |

Fonte: Autor (2024).

### 3.1.1.2. Esquema da rede

Para esse processo, em que o sistema permanece em uma única fase, são consideradas sete variáveis de entrada, que incluem a pressão, a temperatura e o número inicial de moles de cada componente e dez variáveis de saída correspondem à composição molar e ao número final de moles de cada componente.

**Figura 4.** Esquema simplificado do processamento das redes para o caso 1.

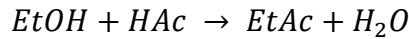


Fonte: Autor (2024).

Para a análise dos resultados da rede, foram selecionadas exclusivamente as cinco variáveis de saída correspondentes às frações molares de cada componente.

### 3.1.2 Caso 2: Esterificação do etanol e ácido acético

A reação de esterificação do etanol e ácido acético é demonstrada abaixo:



O acetato de etila (etil acetato), produto formado na reação entre etanol e ácido acético, possui inúmeras aplicações na indústria química. Sua principal função é atuar como solvente em diversas indústrias, como a farmacêutica, onde é utilizado na fabricação de medicamentos e na purificação de compostos ativos. Na indústria alimentícia, serve como aditivo alimentar e aromatizante artificial. Já na indústria de perfumes e cosméticos, o acetato de etila é um ingrediente comum devido ao seu aroma agradável e rápida evaporação. Além dessas, ele é amplamente empregado em outras áreas devido às suas propriedades versáteis.

#### 3.1.2.1. Planejamento do Experimento

Os dados foram obtidos utilizando um algoritmo de programação geométrica para resolver o equilíbrio químico e de fase, como será visto adiante. As variáveis de entrada incluíram temperatura, pressão e os números de mols iniciais nas fases líquida e vapor, enquanto as variáveis de saída corresponderam à composição e ao número de mols nas fases líquida e vapor.

A coleta dos dados foi realizada de duas maneiras distintas, sendo realizado o cálculo para 2000 pontos em cada maneira. Na primeira, mantiveram-se constantes a pressão, variando-se aleatoriamente a temperatura e os números iniciais de mols nas fases líquida e vapor. Na segunda, variaram-se de forma aleatória apenas a temperatura, mantendo constante os números iniciais de mols.

O intervalo de variação da temperatura foi definido com base na média das temperaturas de saturação mínimas e máximas de cada componente envolvido na reação, conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 2.** Temperaturas da pressão de vapor dos componentes e respectivas médias do caso 2.

| Componentes          | T <sub>min</sub> (K) | T <sub>max</sub> (K) |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| (1) EtOH             | 159,05               | 514,00               |
| (2) HAC              | 289,81               | 591,95               |
| (3) EtAC             | 189,60               | 523,30               |
| (4) H <sub>2</sub> O | 273,16               | 647,10               |

|       |        |        |
|-------|--------|--------|
| Média | 227,91 | 569,09 |
|-------|--------|--------|

Fonte: Green; Perry (2007) adaptado.

Os dados de entrada para a coleta de dados podem ser visualizados na tabela 2.

**Tabela 3.** Variáveis de entrada para coleta de dados do case 2.

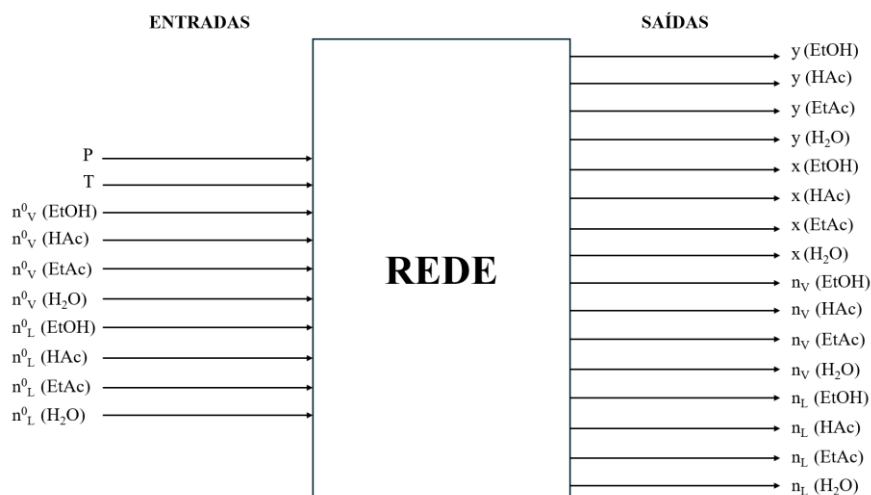
| Variável         | Coleta 1        | Coleta 2        |
|------------------|-----------------|-----------------|
|                  | Intervalo       | Intervalo       |
| P (atm)          | 1               | 1               |
| T (K)            | 227,91 - 569,09 | 227,91 - 569,09 |
| $n_{0V}$ (moles) | 1-50            | 0,5; 0,5; 0; 0  |
| $n_{0L}$ (moles) | 1-50            | 0; 0; 0; 0      |

Fonte: Autor (2024).

### 3.1.2.2. Esquema da Rede

Com base nos dados apresentados na seção anterior, a rede neural foi configurada com dez variáveis de entrada, representando a pressão, temperatura e o número de mols iniciais nas fases líquida e vapor. As variáveis de saída totalizam dezesseis, compostas pela fração molar e o número de mols de cada componente nas fases líquida e vapor.

**Figura 5.** Esquema simplificado do processamento das redes para o caso 2.



Fonte: Autor (2024).

Para o desenvolvimento do estudo, foram selecionadas oito das dezesseis variáveis de saída para análise detalhada ao longo do trabalho, correspondendo às frações molares dos componentes nas fases líquida e vapor.

## 3.2. Algoritmo de Programação Geométrica

A Programação Geométrica (PG) é uma técnica de otimização voltada para a solução de problemas não lineares, cuja função objetivo e restrições são expressas como somas de

monômios, isto é, funções da forma:  $c \prod_{j=1}^m t_j^{a_{ij}}$  (GUIMARÃES, 2024). O equilíbrio termodinâmico pode ser formulado como um problema de Programação Geométrica (DUFFIN et al., 1961). A expressão da Energia Livre de Gibbs total pode ser reescrita como uma função dual de PG por meio da seguinte equação:

$$v(\delta) = \exp\left(-\frac{G}{RT}\right) = \prod_k^{NF} \prod_j^{NC} \left(\frac{c_j^k}{\delta_j^k}\right)^{\delta_j^k} (\lambda_k(\delta))^{\lambda_k} \quad (27)$$

Onde  $\delta$  é o vetor de número de mols de todos os componentes do sistema,  $\lambda_k$  representa o número total de mols na fase  $k$  e  $c_i^k$  um termo constante da formulação do dual. No entanto, em sistemas não ideais, esse termo não é constante, pois incorpora os coeficientes de atividade ou fugacidade (Mrema, 2006). A fórmula de  $c_i^k$  para sistemas não ideais é dada por:

$$c_i = \exp\left(-\frac{\mu_i^0}{RT} - \ln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)\right), i = 2, \dots, NC \quad (28)$$

No caso do estudo 1, em que estamos lidando com uma fase vapor não ideal, a equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$c_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_f^{ig}}{RT}(T, P^0) - \ln\left(\hat{\varphi}_i(y_i, T, P) \frac{P}{P^0}\right)\right) \quad (29)$$

onde o coeficiente de fugacidade da fase vapor ( $\hat{\varphi}_i$ ) é calculado por meio da equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK), um dos modelos mais comumente utilizados para esse tipo de cálculo.

No caso de estudo 2, temos tanto a fase vapor, representada pela eq. 29, quando a fase líquida não ideal, que é representada por:

$$c_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_f^{ig}}{RT}(T, P^0) - \ln\left(\gamma(x_i, T) \frac{P_i^{sat}(T)}{P^0}\right)\right) \quad (30)$$

onde o coeficiente de fugacidade da fase líquida ( $\gamma$ ) é calculado pelo modelo NRTL (*non random two-liquid*) proposto por Renon e Prausnitz (1968).

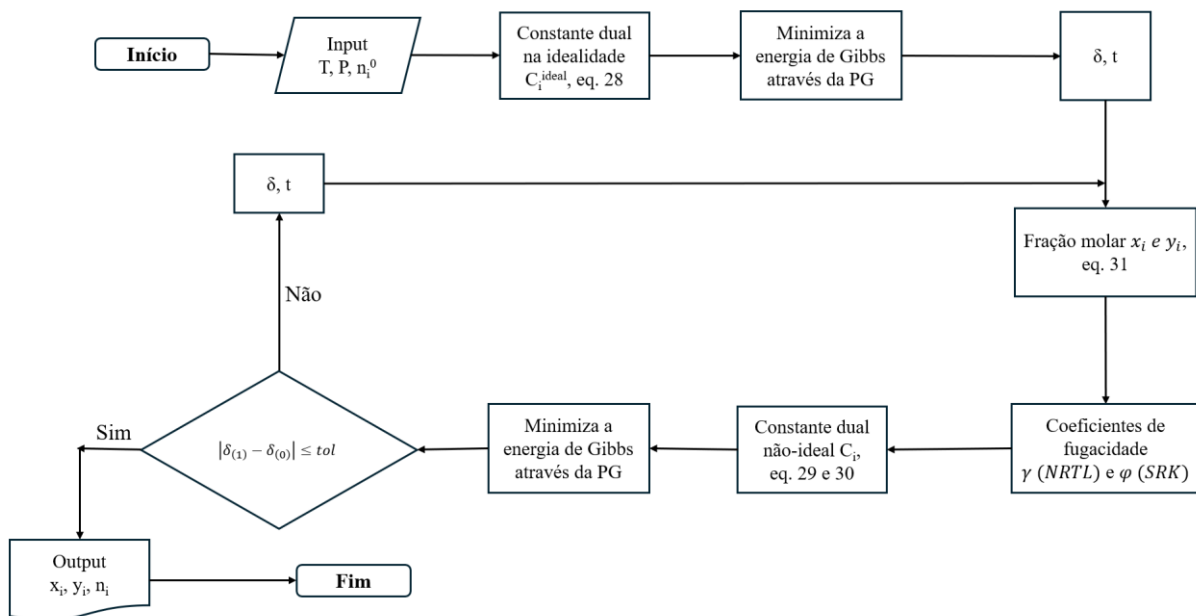
A partir da variável dual, já mencionada, é possível realizar o cálculo das frações molares de cada fase, para assim ser possível o cálculo dos coeficientes de fugacidade, que dependem

diretamente dessa fração. O vetor de número de moles ( $\delta$ ) é uma das saídas do cálculo da PG, sendo assim, as frações molares são calculadas da seguinte maneira:

$$x_i = \frac{\delta_i^l}{\delta_T^l} \text{ e } y_i = \frac{\delta_i^v}{\delta_T^v} \quad (31)$$

De acordo com Guimarães (2024), A partir da solução inicial, o processo avança para a minimização da energia de Gibbs por meio da PG, resultando em um vetor de número de moles. Com esse vetor, é possível calcular a composição de cada fase e, conseqüentemente, determinar os coeficientes de fugacidade. Após o cálculo desses coeficientes, a constante dual é recalculada, agora levando em conta a não idealidade. Em seguida, a energia de Gibbs é minimizada novamente. Se a tolerância calculada (definida pela diferença entre as frações molares das últimas duas iterações) for aceita, o programa imprime as variáveis de saída. Caso contrário, o novo vetor de moles gerado é utilizado para recalculer as composições da fase, e o processo é repetido até que a tolerância mínima seja alcançada, como ilustrado na Figura 6.

**Figura 6.** Fluxograma para a busca do ponto de equilíbrio



Fonte: Adaptado de Guimarães, R. (2024).

### 3.3. Topologia da Rede Neural

Os dados de ambas as redes e casos foram distribuídos no modelo de proporção 70:15:15, em que 70% do conjunto foi destinado para a fase de treinamento, 15% para a fase

de validação e os 15% restantes para a fase de teste. Essa divisão permite que o modelo seja treinado, validado e testado de forma eficaz, garantindo uma avaliação equilibrada de seu desempenho.

Além disso, foi utilizada a mesma configuração de rede neural para ambos os casos, como descrito abaixo.

### 3.3.1. MLP

A rede MLP possui uma arquitetura de *feedforward* de camadas múltiplas em que seu treinamento segue a forma supervisionado, ela é caracterizada por possuir pelo menos duas camadas de neurônios.

Para otimizar o processo de treinamento, reduzir o tempo de convergência e o esforço computacional, foi aplicado o método de Levenberg-Marquardt. Este algoritmo é amplamente utilizado na otimização de redes neurais, sendo um método de segunda ordem baseado nos mínimos quadrados para modelos não lineares, proporcionando um ajuste mais eficiente dos pesos da rede.

Para avaliar o modelo de aprendizado, foi aplicada a técnica de validação cruzada, conhecida como *k-folds*. Esse método consiste em dividir os dados de entrada em *k* subconjuntos. O modelo é treinado em *k-1* subconjuntos, enquanto o subconjunto restante é reservado para avaliação. O processo é repetido *k* vezes, alternando o subconjunto reservado para validação em cada iteração, garantindo uma avaliação mais robusta e generalizada do desempenho do modelo.

De acordo com Jeff Heaton, autor de *Introduction to Neural Networks for Java*, existem três abordagens que podem ser utilizadas para calcular o número de neurônios em uma camada oculta:

1. **Entre o tamanho da camada de entrada e o da camada de saída:** O número de neurônios na camada oculta deve estar entre o número de neurônios da camada de entrada e da camada de saída. Utilizando o caso 1 como exemplo, com 9 neurônios na camada de entrada e 8 na camada de saída, temos:

$$\frac{\text{Entrada} + \text{Saída}}{2} = \frac{9 + 8}{2} \cong 9 \text{ neurônios}$$

2. **2/3 do tamanho da camada de entrada, mais o tamanho da camada de saída:** O número de neurônios na camada oculta deve ser 2/3 do número de neurônios da camada

de entrada, somado ao número de neurônios da camada de saída. Assim, para o caso 1, temos:

$$\frac{2}{3} * Entrada + Saída = \frac{2}{3} * 9 + 8 = 14 \text{ neurônios}$$

3. **Menor que o dobro do tamanho da camada de entrada:** O número de neurônios na camada oculta deve ser menor que o dobro do número de neurônios da camada de entrada. Neste caso, para o caso 1, temos:

$$2 * Entrada = 2 * 9 = 18 \text{ neurônios}$$

Essas abordagens fornecem orientações para determinar o número adequado de neurônios na camada oculta, dependendo da complexidade do problema e dos dados.

**Tabela 4.** Especificações para rede MLP.

| Arquitetura                        | Feedforward de camadas múltiplas |
|------------------------------------|----------------------------------|
| Quantidade de camadas ocultas      | 2                                |
| Quantidade de neurônios por camada | 14                               |
| Método de otimização               | Levenberg-Marquardt              |
| Função de ativação                 | Logsig (sigmoide)                |
| Tipo de validação                  | k-folds (10 folds)               |

Fonte: Autor (2024).

### 3.3.2. RBF

Assim como as redes MLP, a RBF possui uma arquitetura *feedforward* com um treinamento de forma supervisionado. Sua estrutura típica é composta por apenas uma camada intermediária, na qual as funções de ativação são do tipo gaussiana. A quantidade de neurônios na camada oculta, foi selecionado a partir de testes realizados na simulação da rede, onde foi considerado o tempo de simulação, a regressão dos dados e o erro quadrático médio. Da mesma forma da MLP, o tipo de validação escolhido foi o *cross-validation* utilizando 10 *folds*.

**Tabela 5.** Especificações para rede RBF.

| Arquitetura                         | Feedforward de camadas única |
|-------------------------------------|------------------------------|
| Quantidade de camadas ocultas       | 1                            |
| Quantidade de neurônios por camadas | 14                           |
| Função de ativação                  | gaussiana                    |
| Tipo de validação                   | k-folds (10 folds)           |

Fonte: Autor (2024).

## 3.4. Métodos de avaliação das redes neurais

As medidas de desempenho em algoritmos de aprendizado de máquina são essenciais para que as diversas arquiteturas, métodos de otimização e regularização sejam comparadas entre si. Além disso, é importante acompanhar o progresso ou não em ajustes na arquitetura, como número de camadas, função de ativação ou número de neurônios.

#### 3.4.1. Erro quadrático médio

O erro médio quadrático (MSE) é uma métrica de desempenho que mede o quão bem o modelo atinge seus objetivos, é uma função de perda ideal para problemas de regressão, ou seja, quando o objetivo da saída da rede é prever um valor escalar contínuo.

O MSE é definido como a soma das diferenças ao quadrado entre os elementos do vetor de previsão  $y$  e o vetor de verdade  $\hat{y}$ , expressa da seguinte forma:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (32)$$

Em que,  $N$  corresponde ao tamanho do vetor. Se a saída da rede é um vetor com múltiplos elementos,  $N$  representa o número de entrada do vetor.

#### 3.4.2. Coeficiente de determinação ( $R^2$ )

O coeficiente de determinação  $R^2$  mede a proporção do erro de previsão que é eliminada ao se utilizar a regressão dos mínimos quadrados. Ele indica o quão bem os dados previstos se ajustam ao modelo. O valor de  $R^2$  varia entre 0 e 1, podendo, em alguns casos, ser expresso em termos percentuais. De forma geral, quanto maior o  $R^2$ , melhor o ajuste dos dados ao modelo, resultando em previsões mais precisas e, portanto, melhores resultados.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

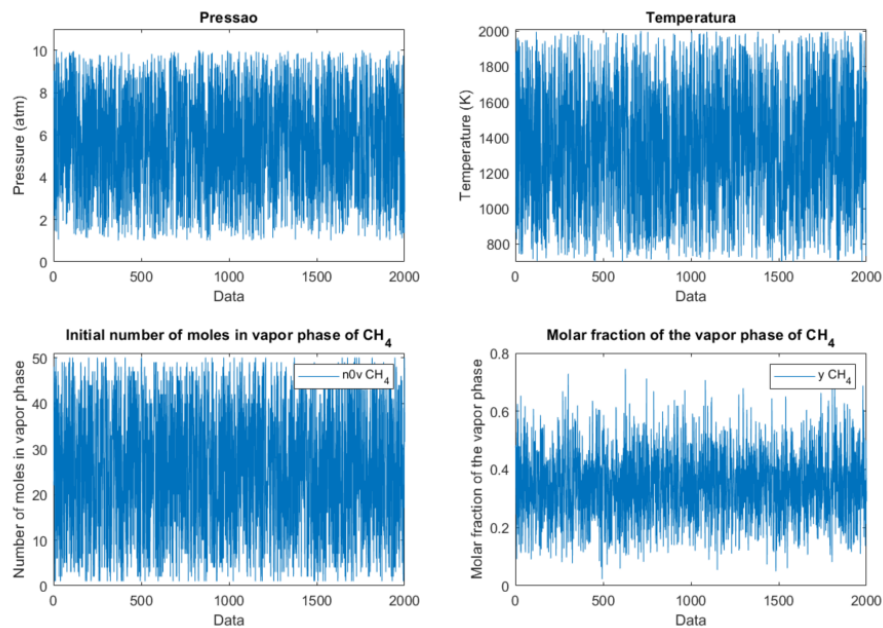
### 4.1. Caso 1: Reformação a vapor do metano

#### 4.1.1. Análise gráfica dos dados coletados

##### 4.1.1.1. Variando o número de moles iniciais, temperatura e pressão

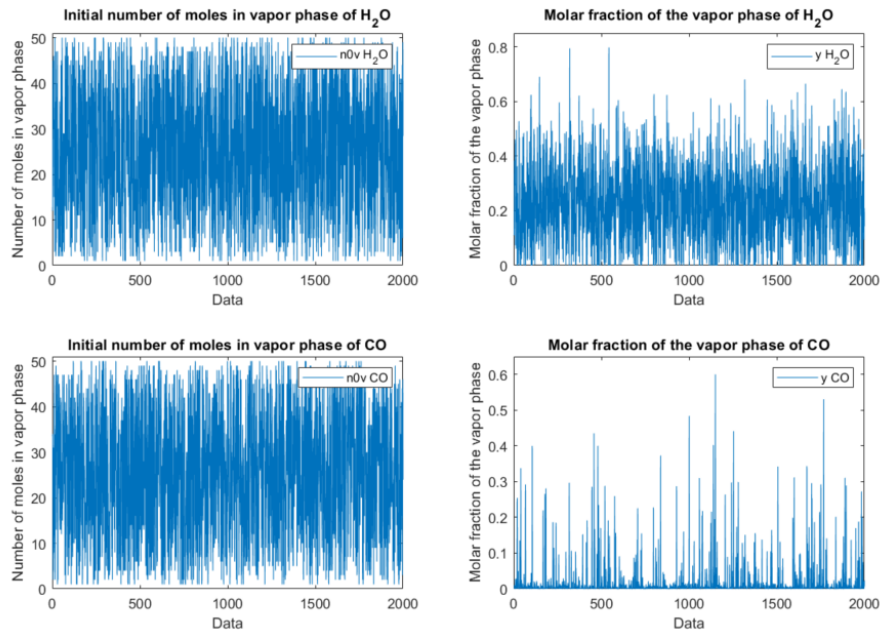
Com base nos dados de entrada gerados aleatoriamente, conforme apresentados na Tabela 1, é possível analisar suas distribuições e espaçamentos, ilustrados nas Figuras 7 e 8. Observa-se que, para todas as variáveis de entrada, os dados não seguem um padrão regular de espaçamento, apresentando uma distribuição randômica, porém dentro de um intervalo definido.

**Figura 7.** Temperatura, pressão, números de moles iniciais e fração molar do  $\text{CH}_4$  (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

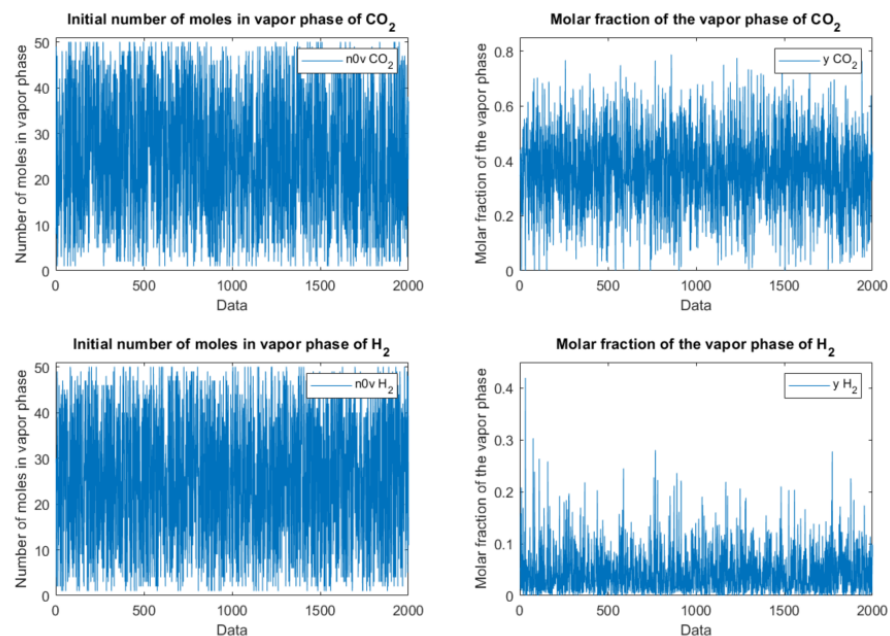
**Figura 8.** Número de moles iniciais e fração molar da fase vapor do caso 1 da  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$  (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

A partir dos dados de entrada gerados aleatoriamente, aplicou-se o algoritmo de programação geométrica (PG) para o cálculo das frações molares de cada componente. Assim como os dados de entrada, as frações molares resultantes exibem uma distribuição completamente aleatória. Esse comportamento aleatório é esperado, uma vez que os dados de entrada foram gerados sem qualquer regularidade ou padrão pré-definido.

**Figura 9.** Número de moles iniciais e fração molar da fase vapor do caso 1 da CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> (variando todas as entradas).

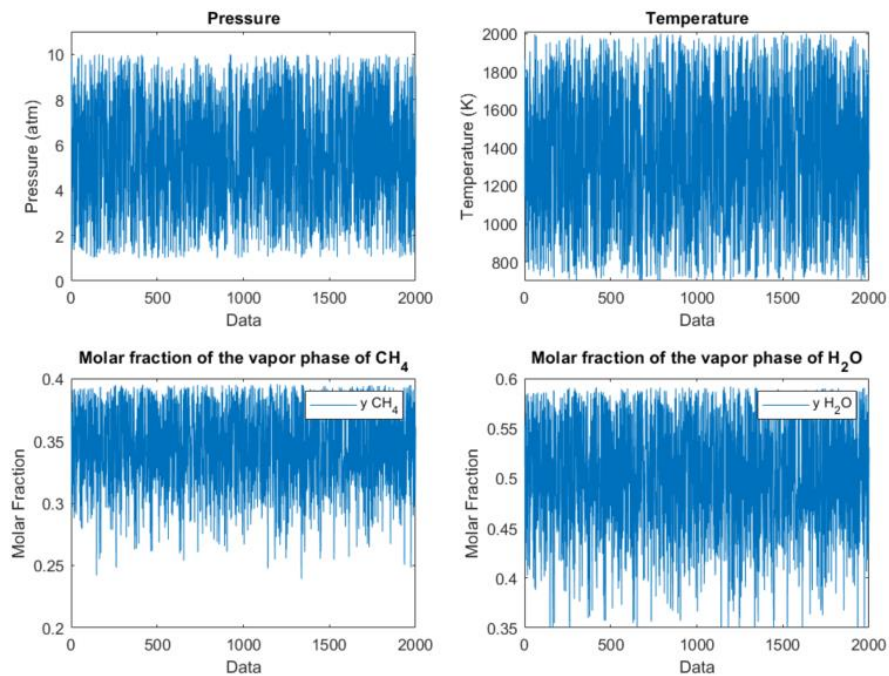


Fonte: Autor (2024).

#### 4.1.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando pressão e temperatura

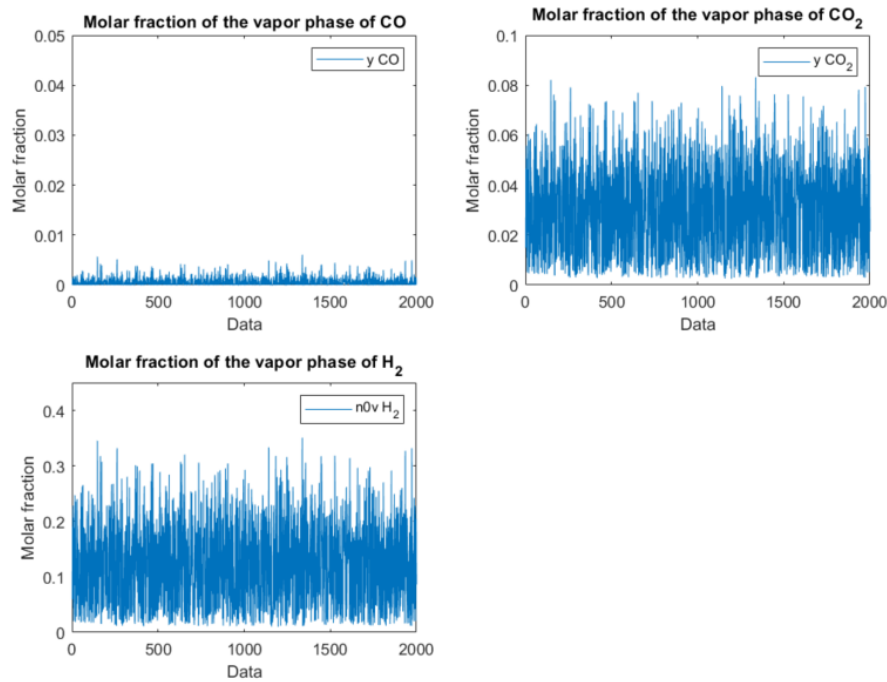
De forma semelhante, os dados obtidos ao fixar os números de moles iniciais também apresentaram uma distribuição aleatória, uma vez que as variáveis que estão sendo modificadas, como temperatura e pressão, não seguem um padrão regular. Nota-se uma diminuição significativa nas frações molares obtidas via PG de alguns componentes quando comparadas com os dados da primeira coleta. Esse comportamento era esperado, pois, na coleta 1, observa-se um aumento no número de moles dos componentes, enquanto na coleta 2 o número de moles é consideravelmente menor.

**Figura 10.** Temperatura, pressão e fração molar do  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 11.** Fração molar do  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

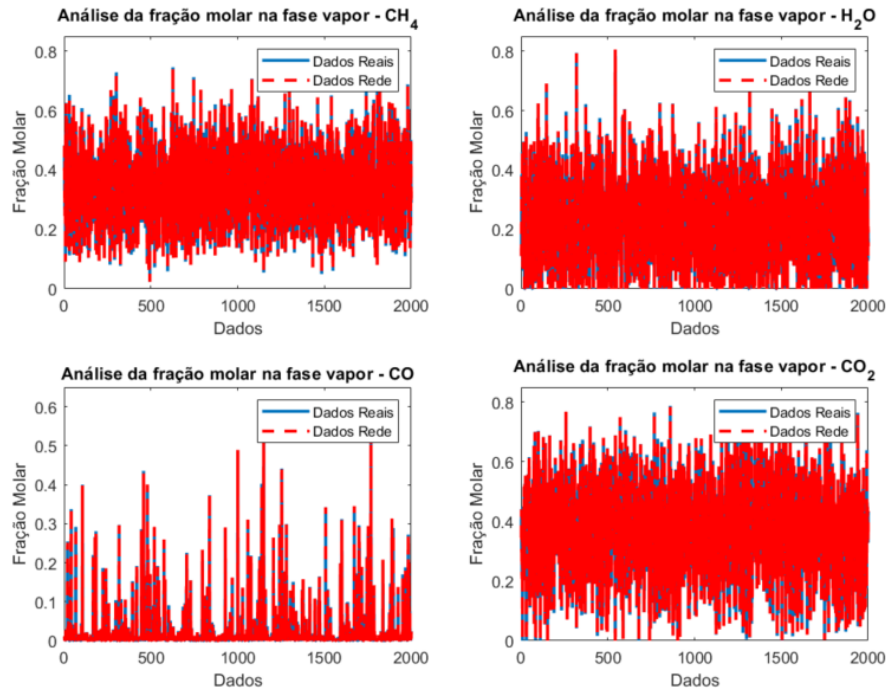
## 4.1.2. Simulação das redes

### 4.1.2.1 Rede do tipo MLP

A simulação foi concluída em aproximadamente 47 segundos, gerando resultados altamente satisfatórios. Como pode ser observado nas Figuras 12 e 13, o modelo de rede neural se ajustou quase perfeitamente aos dados reais. A sobreposição das linhas azul (dados reais) e vermelha (dados da rede) nas representações gráficas demonstra a precisão do modelo em prever as frações molares de cada componente, mostrando assim sua eficácia e confiabilidade.

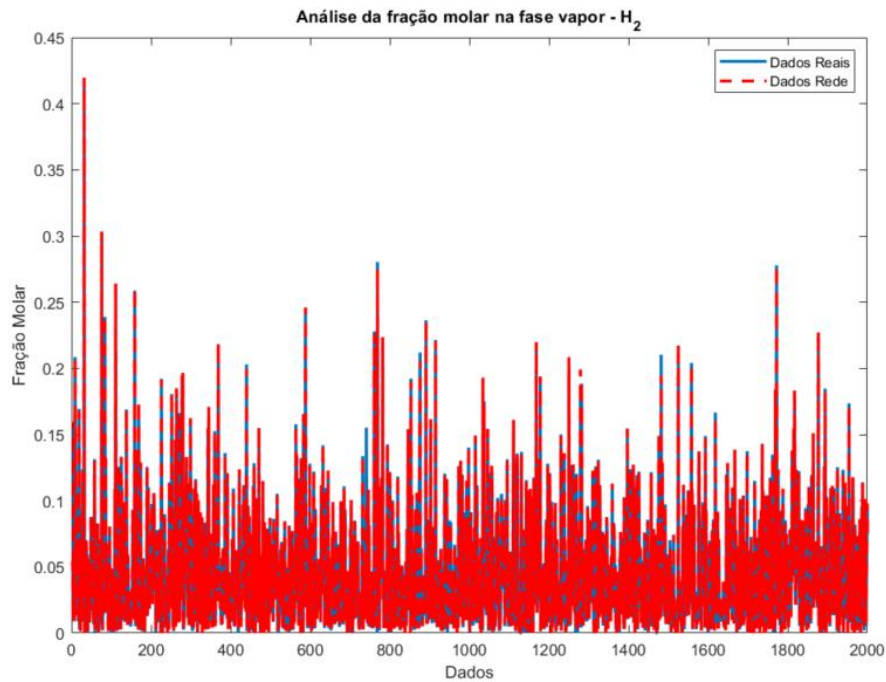
#### 4.1.2.1.1. Variando o número de moles iniciais, pressão e temperatura

**Figura 12.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 13.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para  $\text{H}_2$  (variando todas as entradas).

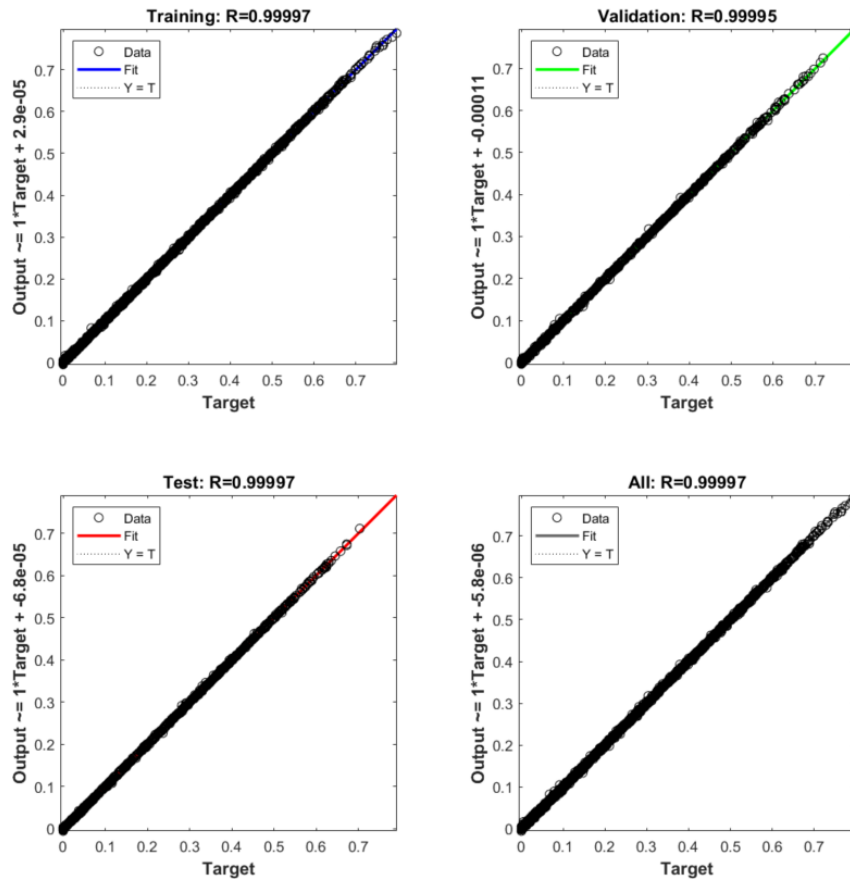


Fonte: Autor (2024).

Além da excelente tendência observada no modelo de rede, os ajustes dos dados, avaliados por meio do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), também apresentaram resultados extremamente satisfatórios. O valor médio de  $R^2$  foi de 0,99997, indicando um ajuste praticamente perfeito entre o modelo da rede e os dados reais. Além disso, a performance da

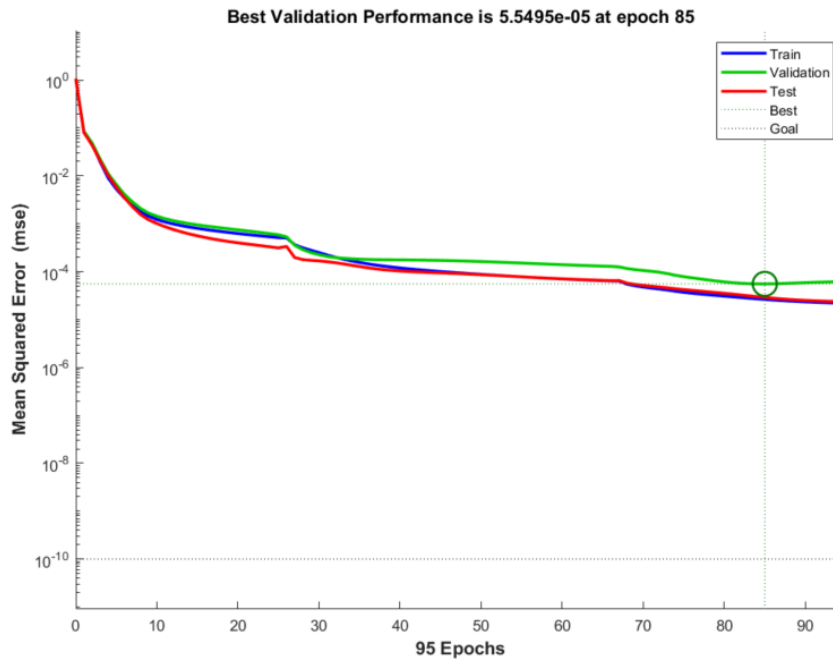
rede atingiu os parâmetros pré-definidos, com um erro quadrático médio na ordem de  $10^{-5}$ , comprovando mais uma vez a eficácia e confiabilidade do modelo. Esses resultados demonstram a capacidade da rede em fornecer previsões precisas e consistentes, reforçando sua aplicabilidade em sistemas complexos.

**Figura 14.** Regressão da rede MLP para o caso 1 (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 15.** Performance da rede MLP para o caso 1 (variando todas as entradas).

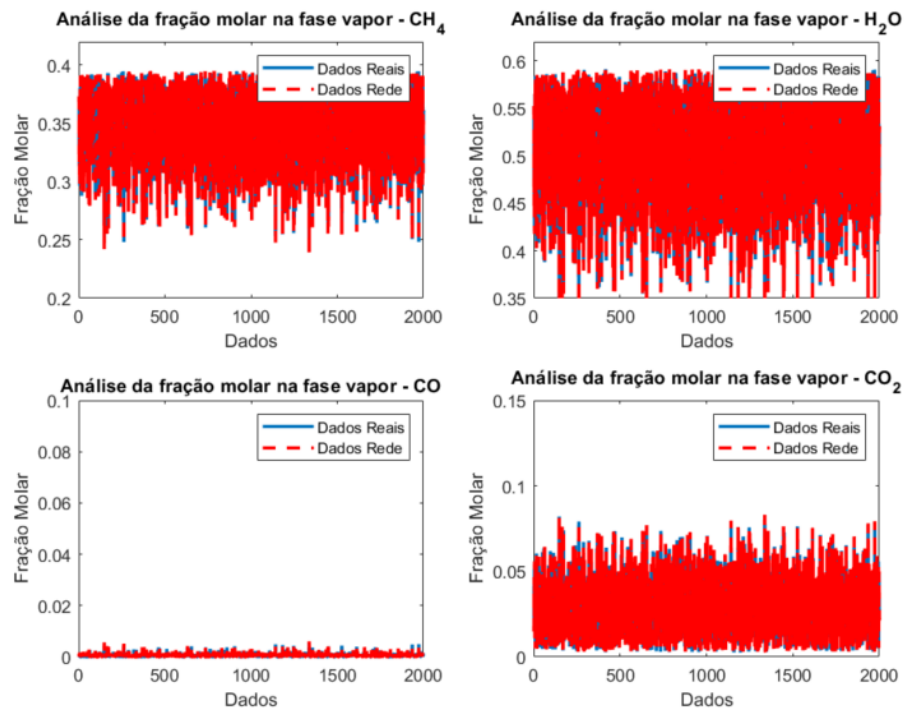


Fonte: Autor (2024).

#### 4.1.2.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando pressão e temperatura

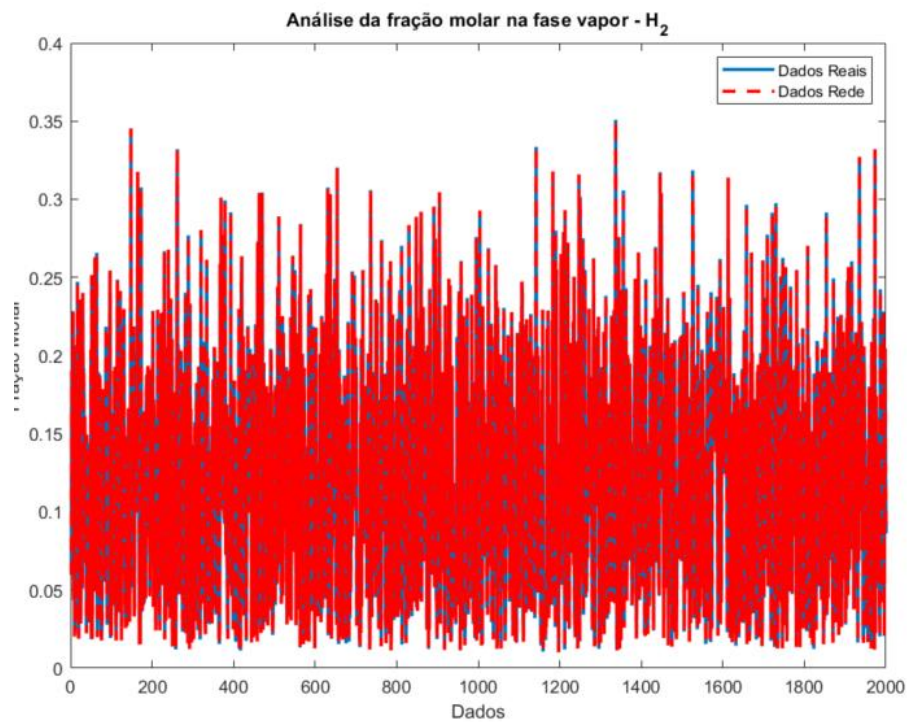
Ao fixar os números iniciais de moles, a rede neural apresentou um tempo de simulação quase dez vezes maior, porém um ajuste ainda mais preciso, já que foi eliminada uma variável aleatória. Esse comportamento pode ser observado nas Figuras 16 e 17, que comparam o modelo da rede com os dados reais. Nota-se que os pontos azuis, que representam os dados reais, são quase imperceptíveis nos gráficos, pois os pontos vermelhos, correspondentes aos dados da rede, praticamente os sobrepõem por completo.

**Figura 16.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 17.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 1 para H<sub>2</sub> (n fixo).

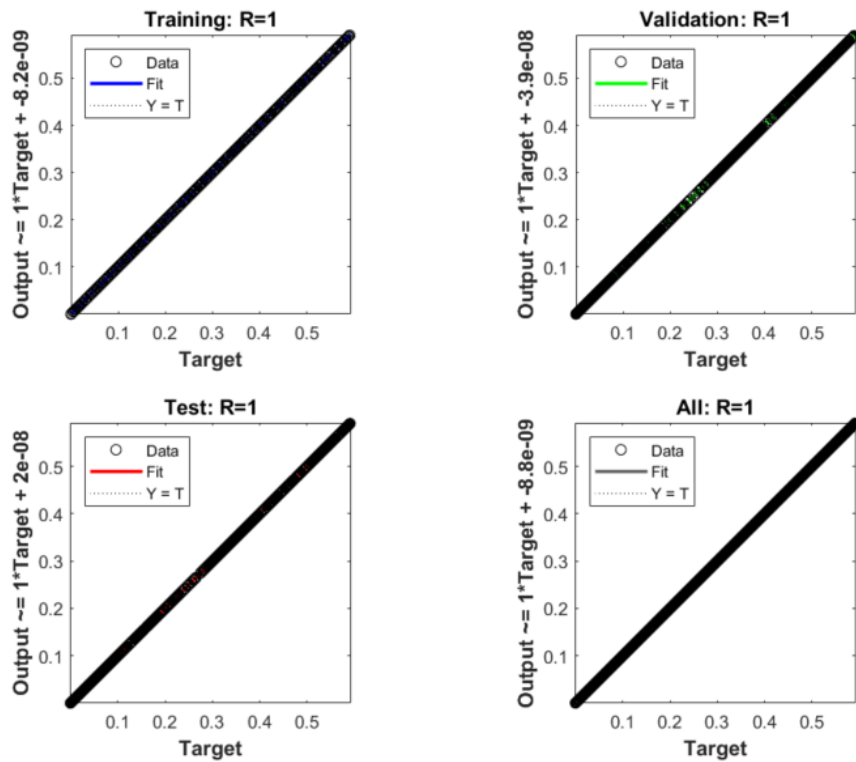


Fonte: Autor (2024).

Além disso, os dados se ajustaram perfeitamente ao modelo, como comprovado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 1, evidenciando um ajuste ideal. O erro quadrático

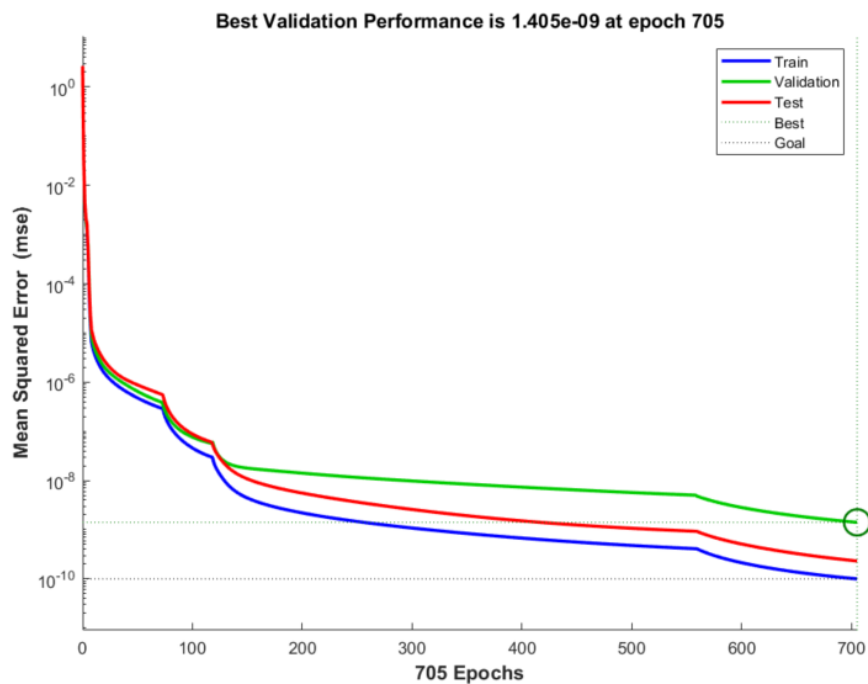
médio (MSE) também apresentou uma redução significativa, como é observado na Figura 19, alcançando valores na ordem de  $10^{-9}$ , o que representa um resultado extremamente satisfatório.

**Figura 18.** Regressão da rede MLP para o caso 1 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 19.** Performance da rede MLP para o caso 1 (n fixo).



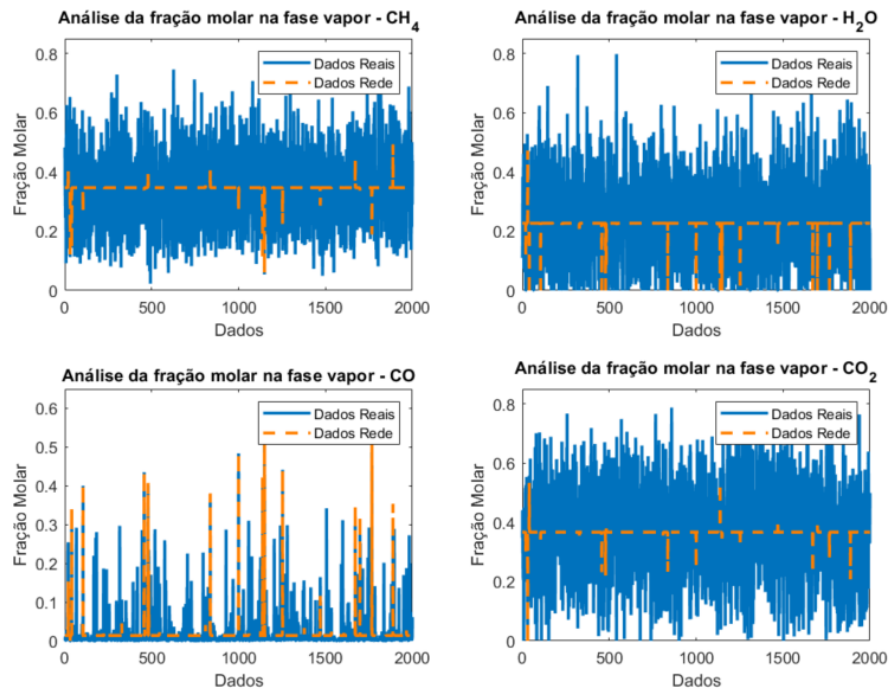
Fonte: Autor (2024).

#### 4.1.2.2 Rede do tipo RBF

##### 4.1.2.2.1. Variando o número de moles iniciais, pressão e temperatura

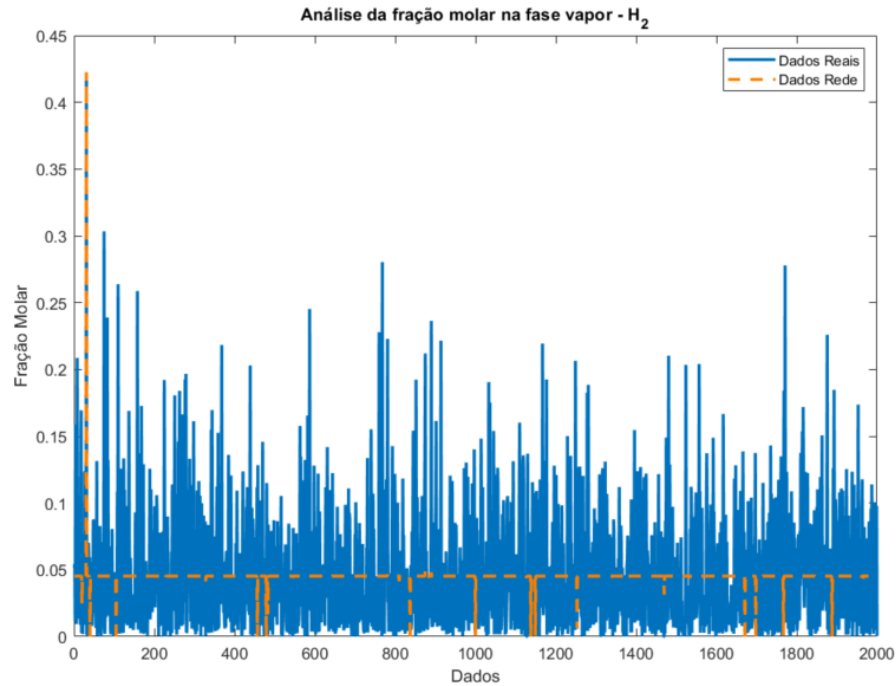
Com um tempo de simulação em torno de 10 segundos, a rede RBF revelou-se uma opção inadequada para este caso, apresentando resultados insatisfatórios. As figuras 20 e 22 ilustram claramente essa limitação, onde a linha amarela, representando os dados gerados pela rede, não consegue acompanhar os dados reais. Essa discrepância indica que a rede falhou em prever corretamente os valores, sugerindo que os dados de entrada, arquitetura ou os parâmetros utilizados na configuração da rede não eram adequados para capturar a complexidade e a variabilidade dos dados em questão.

**Figura 20.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

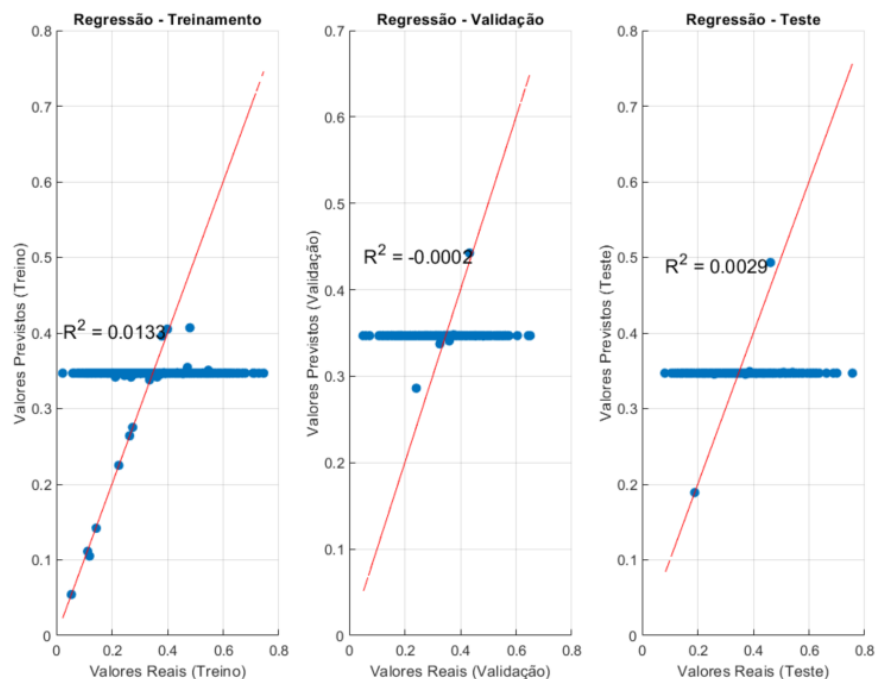
**Figura 21.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para H<sub>2</sub>O (variando todas as entradas).



Fonte: Autor (2024).

Além da tendência da rede, a regressão dos dados apresentou resultados alarmantes, com um coeficiente negativo para a regressão de validação e uma regressão geral com uma média de apenas 0,005, como é ilustrada na Figura 22. Essa baixa performance foi corroborada pelo erro quadrático médio, que ficou em torno de 0,5, indicando uma discrepância significativa entre as previsões da rede e os dados reais. Esses resultados são indicativos claros de que a rede RBF não conseguiu capturar adequadamente a relação entre as variáveis.

**Figura 22.** Regressão dos dados na rede RBF para o caso 1 (variando todas as entradas).

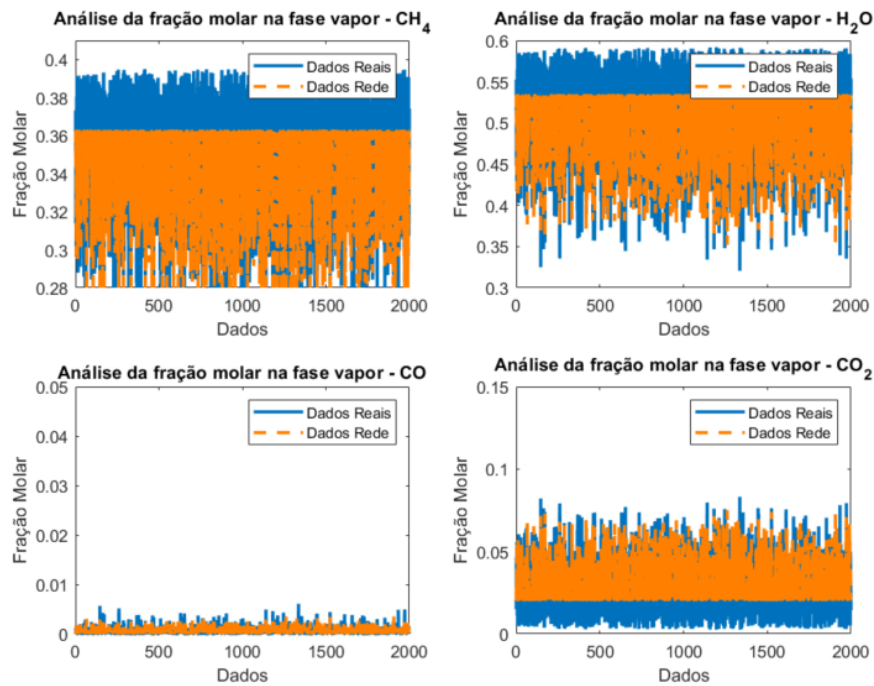


Fonte: Autor (2024).

#### 4.1.2.2.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando pressão e temperatura

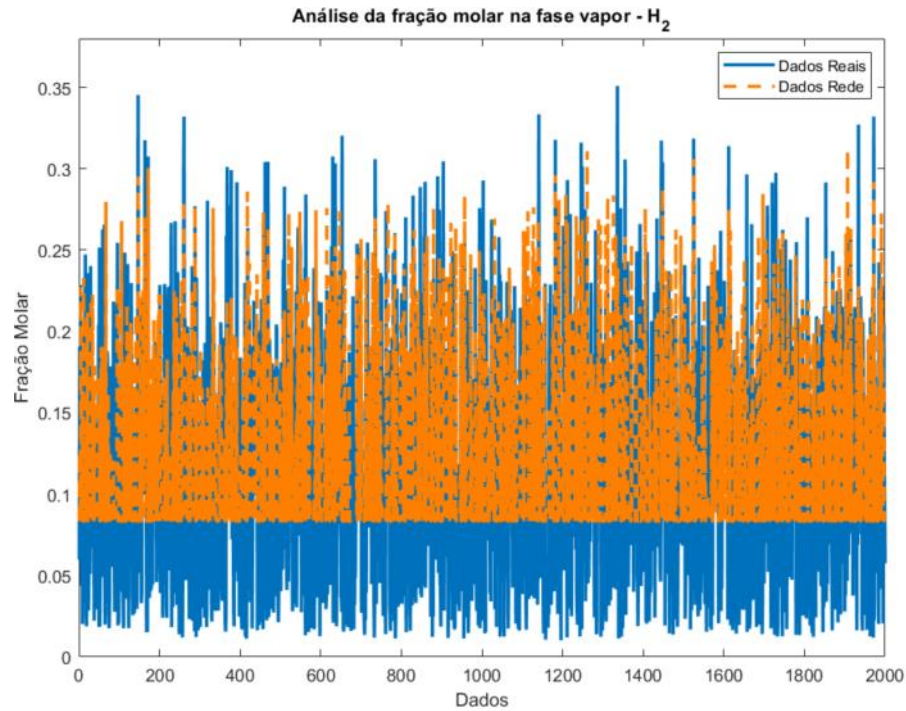
Com a redução de uma variável aleatória, os resultados da rede RBF melhoraram significativamente. Agora, é possível observar uma tendência da rede em acompanhar os dados reais, como demonstrado nas Figuras 23 e 24. Embora ainda esteja distante de alcançar a precisão das previsões obtidas pela rede MLP, essa melhoria é notável em comparação com os resultados anteriores, que consideravam números de moles de entrada aleatórios. Essa evolução indica que a simplificação do modelo teve um impacto positivo na capacidade preditiva da rede RBF, sugerindo que um ajuste contínuo pode levar a um desempenho ainda mais aprimorado.

**Figura 23.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

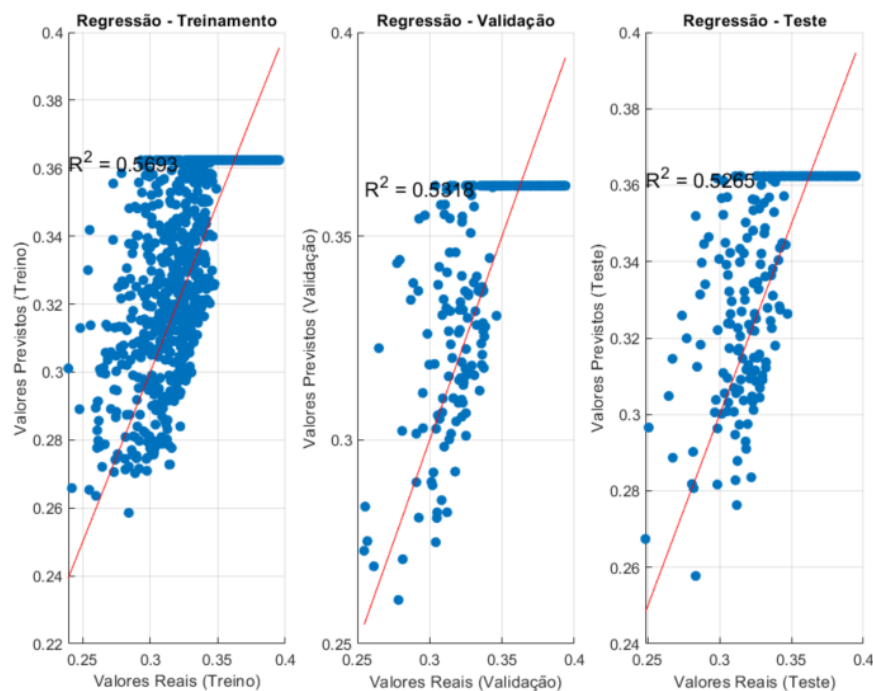
**Figura 24.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 1 para H<sub>2</sub>O (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

Como ilustrado na Figura 25, o ajuste dos dados melhorou de maneira significativa. Além disso, o erro médio foi reduzido para 0,0021, o que demonstra uma evolução notável na precisão das previsões. Essa melhoria indica que a rede está se aproximando cada vez mais de uma representação fiel dos dados reais, reforçando a eficácia do modelo adotado.

**Figura 25.** Regressão dos dados na rede RBF para o caso 1 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

#### 4.1.3. Comparação entre as redes neurais

De modo geral, as redes MLP demonstraram um ajuste quase perfeito ao processo em estudo, enquanto as redes RBF mostraram-se sensíveis e com desempenho insatisfatório. Essa discrepância pode ser atribuída a diversos fatores, como a estrutura da rede, já que as RBF utilizam apenas uma camada, e à quantidade de neurônios. Além disso, o ruído presente nos dados e a forma como esses dados estão espaçados podem ter influenciado negativamente a capacidade preditiva das redes RBF, limitando sua eficácia em comparação às MLP.

**Tabela 6.** Quadro comparativo entre as redes para o caso 1.

| MLP     |                      |          |          |           |                              |
|---------|----------------------|----------|----------|-----------|------------------------------|
| Camadas | Neurônios por Camada | Coleta   | MSE      | Tempo (s) | Coefficiente de Determinação |
| 2       | 14                   | Coleta 1 | 5,54E-05 | 47,18     | 0,99997                      |
| 2       | 14                   | Coleta 2 | 1,40E-09 | 313       | 1,00000                      |
| RBF     |                      |          |          |           |                              |
| 1       | 14                   | Coleta 1 | 0,013    | 10,73     | 0,00547                      |
| 1       | 14                   | Coleta 2 | 0,0021   | 10,65     | 0,54253                      |

Fonte: Autor (2024).

Ao analisarmos exclusivamente as redes do tipo MLP, notamos uma notável semelhança entre os valores de regressão e os ajustes da rede em relação aos dados reais. No entanto, ao reduzir uma variável aleatória, a MLP demonstrou maior confiabilidade, evidenciada pela

diminuição do erro quadrático médio. Por outro lado, essa melhoria na precisão acarretou um aumento significativo no tempo de simulação, quase dez vezes maior do que o tempo anteriormente registrado.

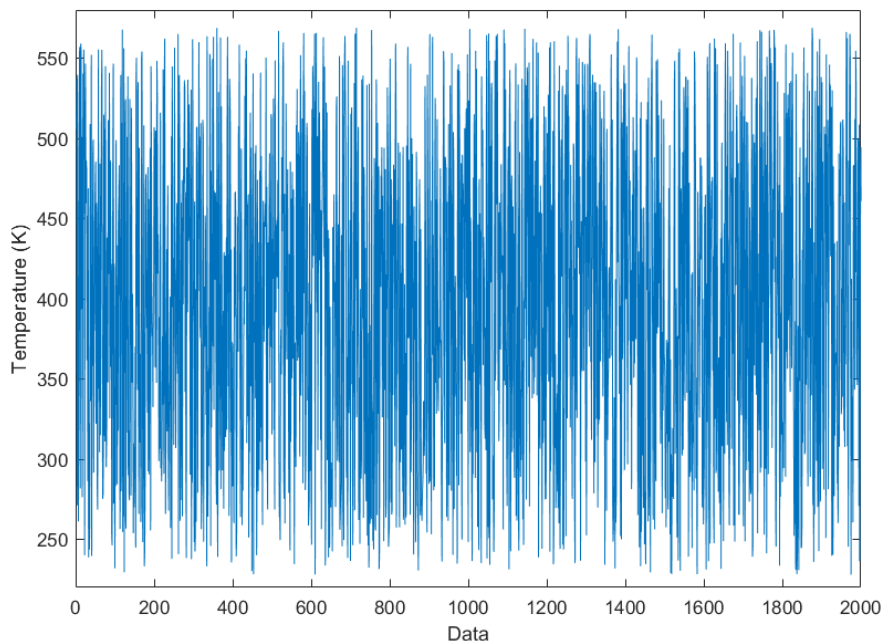
## 4.2. Caso 2: Esterificação do etanol e ácido acético

### 4.2.1. Análise gráfica dos dados coletados

#### 4.2.1.1. Variando o número de moles iniciais e temperatura

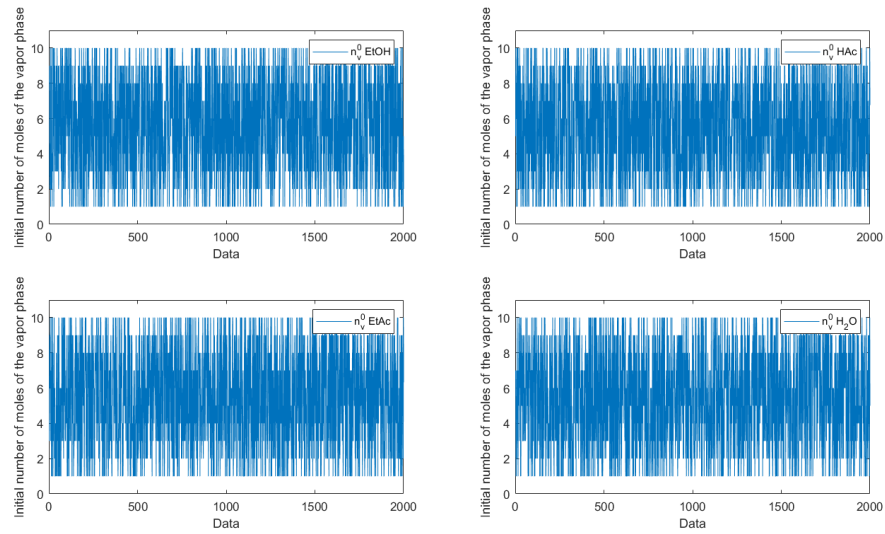
Com base nos dados de entrada gerados aleatoriamente, conforme apresentado na Tabela 2, é possível analisar suas distribuições e espaçamentos, ilustrados nas Figuras 26, 27 e 28. Observa-se que, para todas as variáveis de entrada, os dados não seguem um padrão regular de espaçamento, sendo completamente aleatórios. Isso terá impacto no treinamento das redes neurais, como será discutido mais adiante.

**Figura 26.** Temperatura de entrada do caso 2 (n variável).



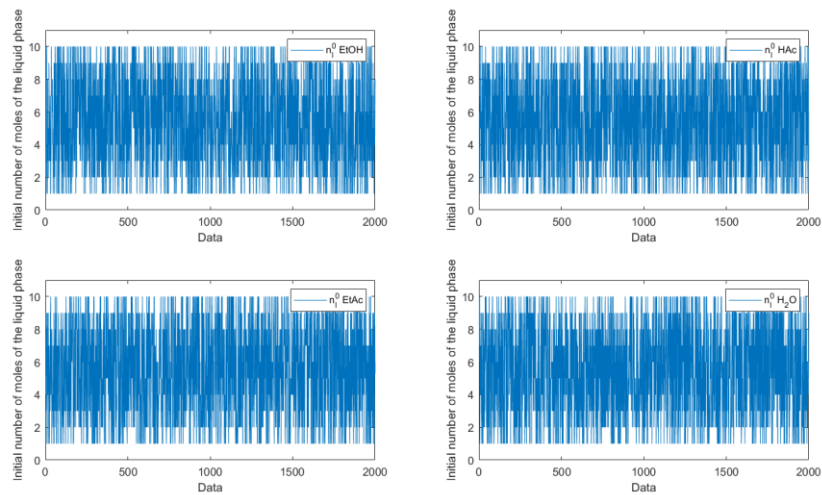
Fonte: Autor (2024).

**Figura 27.** Número de moles iniciais da fase vapor do caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

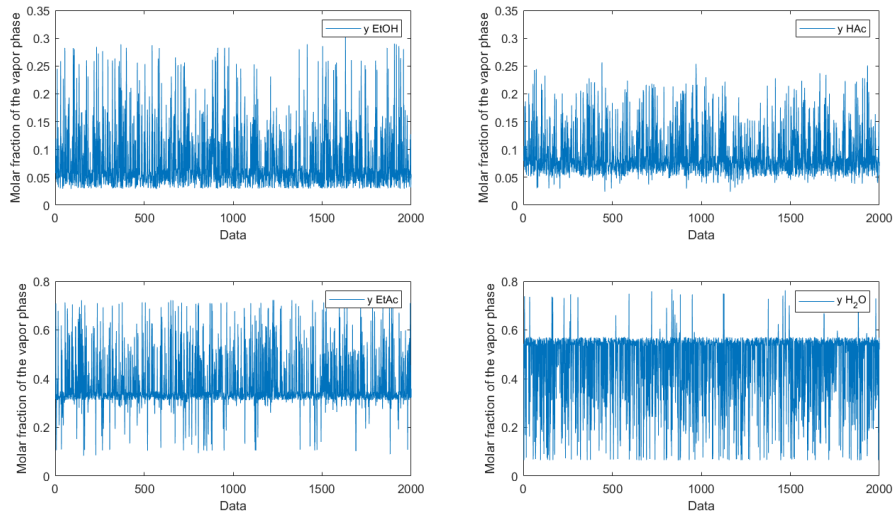
**Figura 28.** Número de moles iniciais da fase líquida do caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

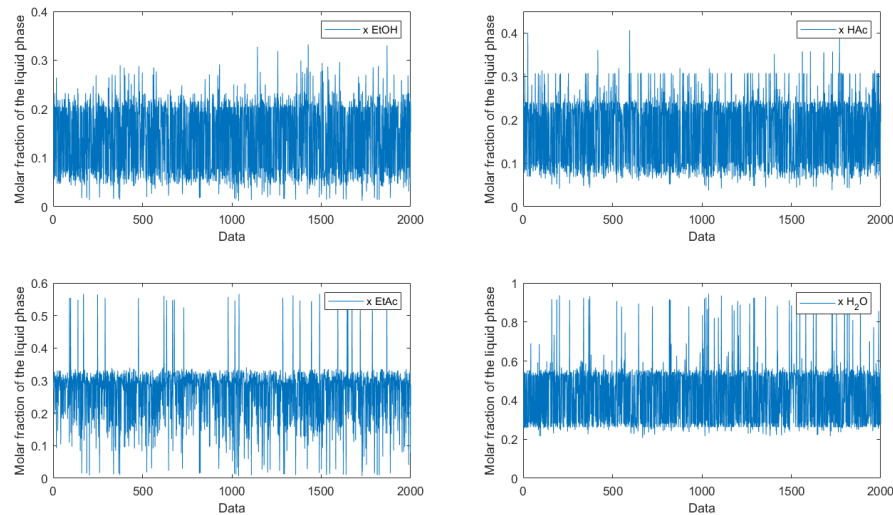
A aplicação do algoritmo de programação geométrica para resolver simultaneamente o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico, utilizando os dados de entrada gerados aleatoriamente, resultou nas variáveis de saída que serão utilizadas na rede. Assim como os dados de entrada, os valores obtidos após os cálculos seguem um padrão aleatório e sem espaçamento definido, impossibilitando a identificação de um padrão consistente. As distribuições dos dados de saída do algoritmo da PG são apresentadas a seguir.

**Figura 29.** Fração molar da fase vapor do caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 30.** Fração molar da fase líquida do caso 2 (n variável).

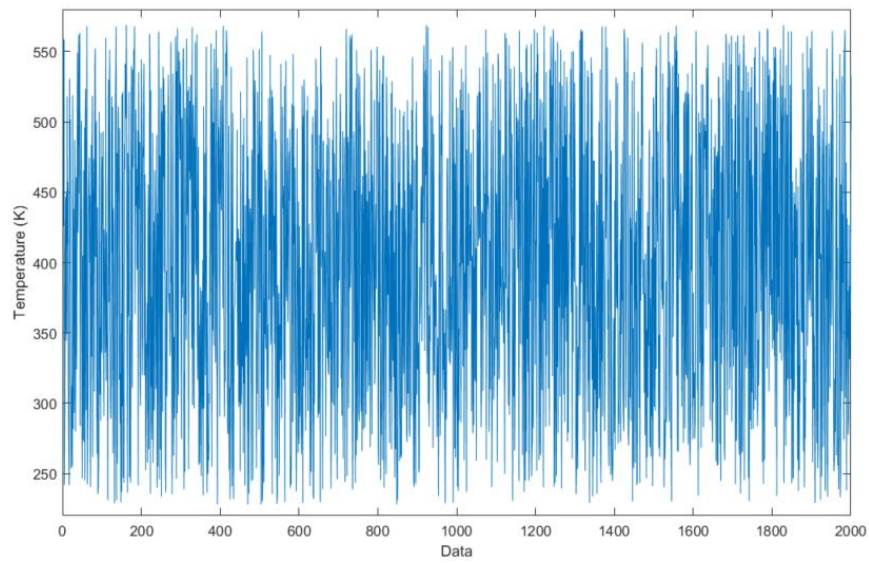


Fonte: Autor (2024).

#### 4.2.1.2. Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando temperatura

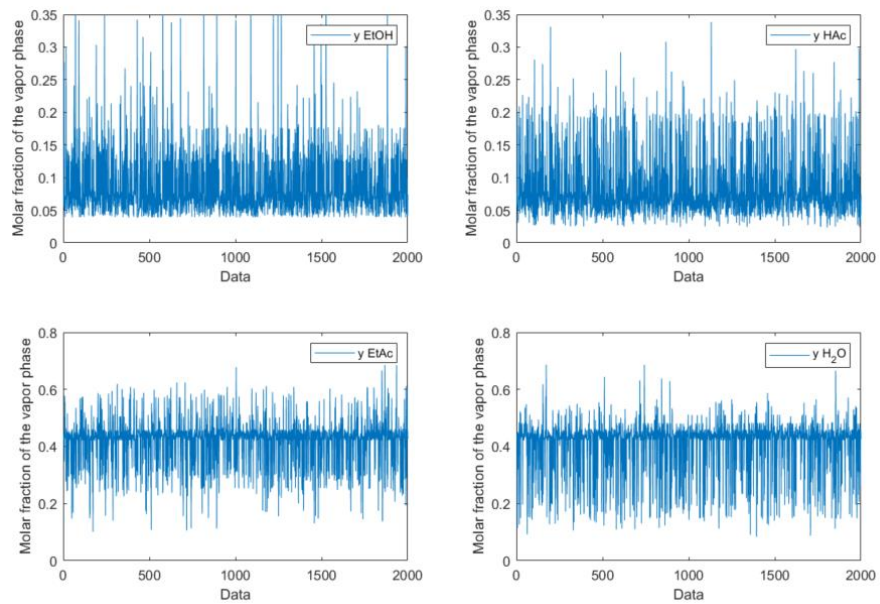
Assim como na coleta de dados com o número de moles variáveis, também é possível notar que a temperatura de entrada e as frações molares de saída nas fases líquida e vapor não seguem um padrão, apresentando dados completamente aleatórios. No entanto, ao compararmos as Figuras 29, 30, 32 e 33, observamos que esses dados parecem estar mais dispersos do que aqueles da outra coleta.

**Figura 31.** Temperatura de entrada do caso 2 (n fixo).



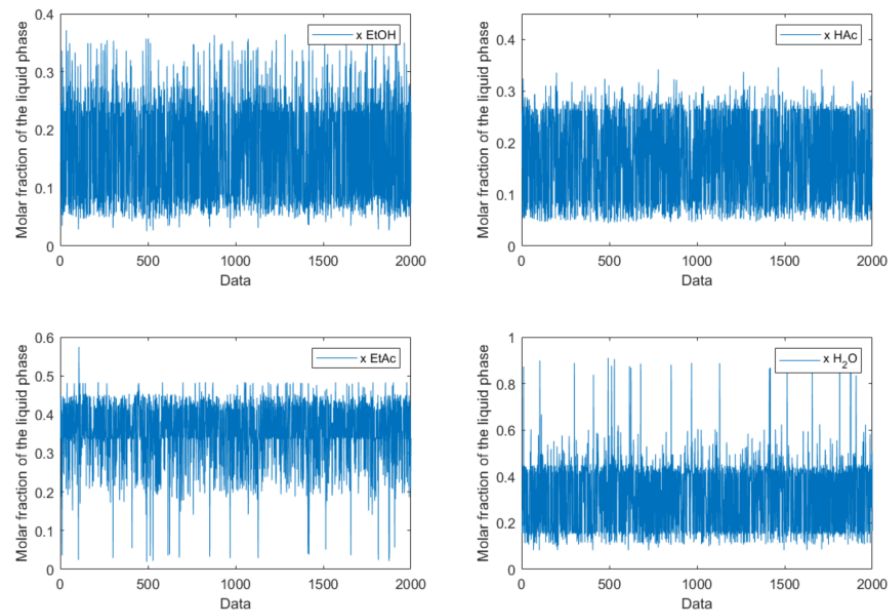
Fonte: Autor (2024).

**Figura 32.** Fração molar da fase vapor do caso 2 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 33.** Fração molar da fase líquida do caso 2 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

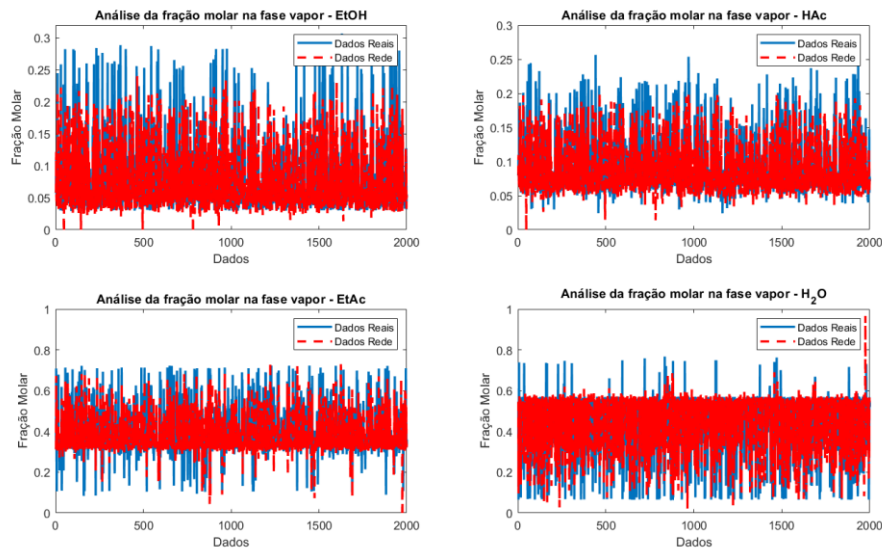
## 4.2.2. Simulação das redes

### 4.2.2.1 Rede do tipo MLP

#### 4.2.2.1.1 Variando o número de moles iniciais e temperatura

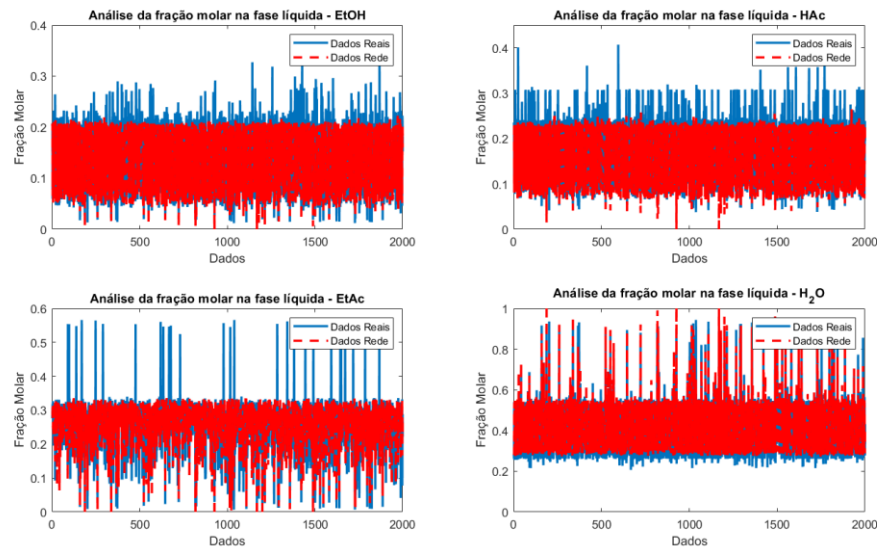
O tempo médio de simulação da rede foi de aproximadamente trinta segundos. Conforme observado nas Figuras 34 e 35, a rede seguiu a tendência geral dos dados, porém apresentou dificuldade em prever valores muito distantes. Uma possível explicação para esse comportamento está na aleatoriedade dos dados de entrada, o que impediu a rede de identificar um padrão geral consistente. Dessa forma, a rede teve um desempenho inferior ao lidar com valores extremos, resultando em previsões menos precisas para esses casos.

**Figura 34.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 35.** Comparação da fração molar na fase líquida da rede MLP para o caso 2 (n variável).



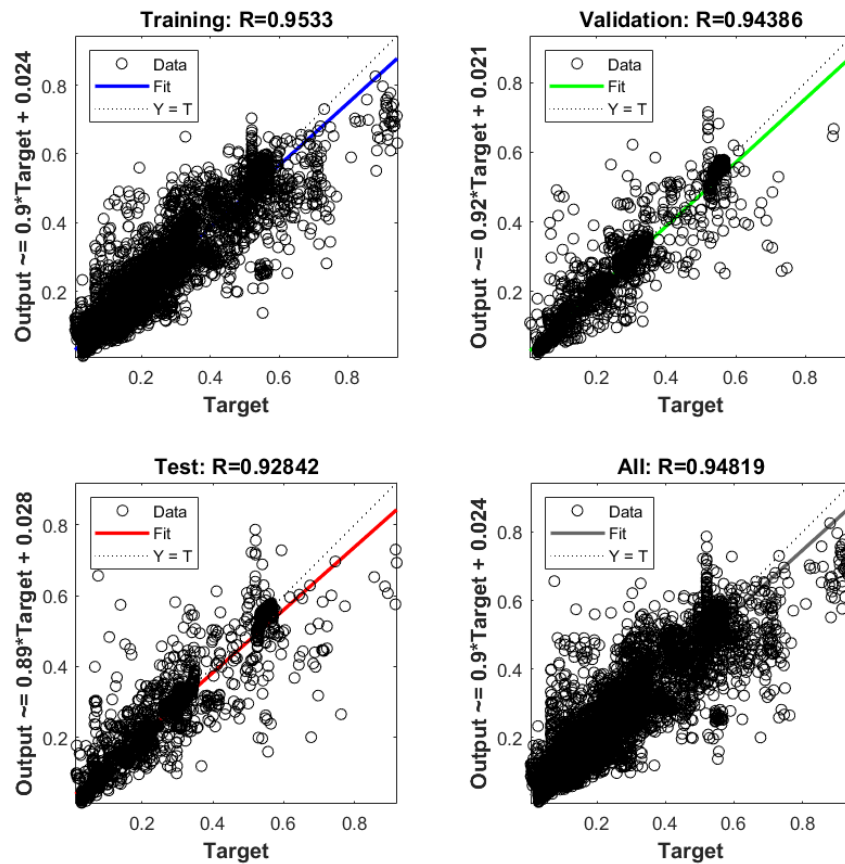
Fonte: Autor (2024).

No entanto, a regressão dos dados apresentou um desempenho satisfatório. Observa-se que as previsões seguem a tendência linear do modelo, com um ajuste relativamente bom. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ), calculado ao longo de todas as etapas da simulação, foi de aproximadamente 0,95, indicando que o modelo conseguiu capturar a maior parte da variabilidade dos dados de maneira eficaz, como é observado na Figura 36.

Por outro lado, o menor erro quadrático médio (MSE) alcançado pela rede foi de 0,044, conforme mostrado na Figura 37. Embora seja um resultado razoável, ele está longe do ideal, já que o parâmetro de comparação para esse tipo de erro geralmente é da ordem de  $10^{-5}$ . Esse

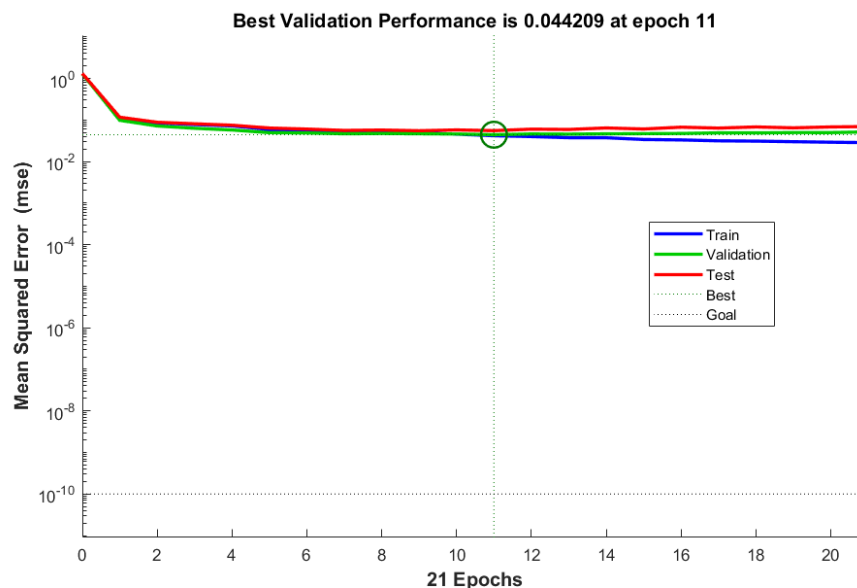
aumento no erro pode ser atribuído não apenas à aleatoriedade dos dados, mas também à arquitetura da rede, como o número de neurônios e camadas utilizadas, bem como aos parâmetros de treinamento aplicados.

**Figura 36.** Regressão da rede MLP para o caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 37.** Performance da rede para o caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

De maneira geral, a rede MLP com temperatura e número de mols variáveis na entrada apresentou resultados satisfatórios, alinhados com as expectativas descritas na literatura. Embora os resultados possam ser aprimorados, o desempenho obtido está dentro do esperado para esse tipo de abordagem e dados de entrada.

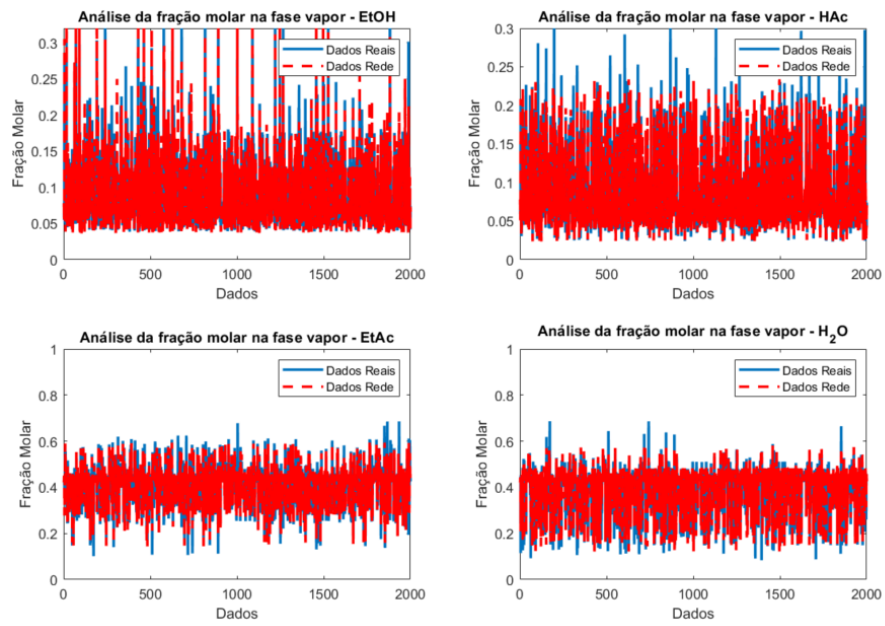
#### **4.2.2.1.2 Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando temperatura**

Inicialmente, observou-se que, com este novo conjunto de dados, a rede enfrentou uma maior dificuldade em convergir, resultando em um tempo de simulação de aproximadamente trezentos segundos, o que representa dez vezes mais do que o tempo gasto pela MLP que variava o número de moles de entrada. Essa lentidão pode ser atribuída à dificuldade da rede em identificar padrões significativos na entrada, uma vez que estamos lidando com dados totalmente aleatórios.

Entretanto, de maneira geral, o treinamento com este conjunto de dados apresentou uma performance e adaptação superiores em relação a outros modelos previamente treinados. O ajuste ao modelo alcançou um coeficiente de determinação de 0,99, como ilustrado na figura 40, o que é um indicativo muito positivo. O erro quadrático médio também mostrou uma melhora significativa, alcançando uma ordem de grandeza de  $10^{-3}$ ; embora ainda não ideal, representa um avanço em comparação com as outras redes simuladas.

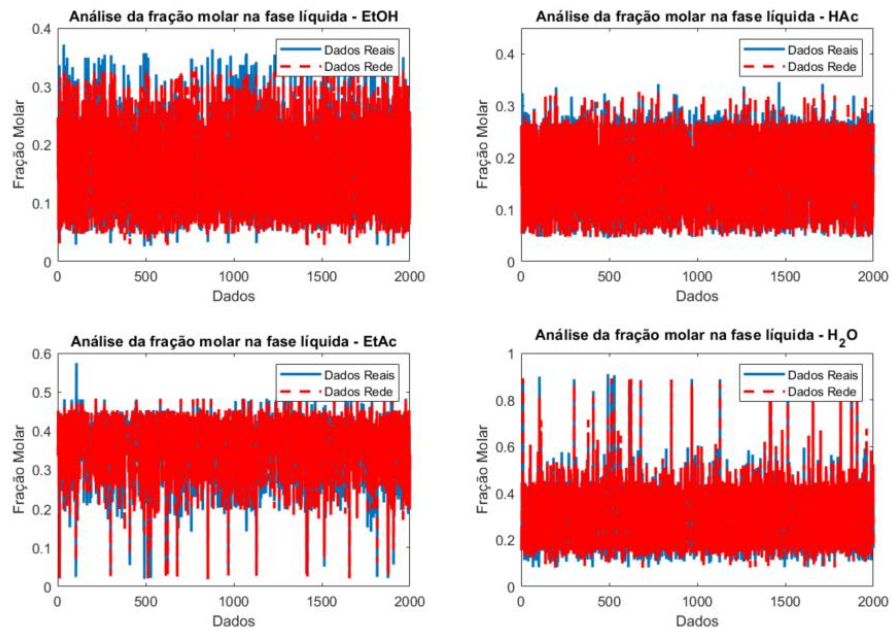
Além disso, foi possível avaliar a qualidade do ajuste da rede em relação aos dados reais, evidenciando que os valores gerados pela rede estão alinhados com os valores reais, como demonstram as Figuras 38 e 39. Essa correspondência se torna ainda mais evidente ao observar apenas o componente acetato de etila, quando comparado às Figuras 34 e 35.

**Figura 38.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede MLP para o caso 2 (n fixo).



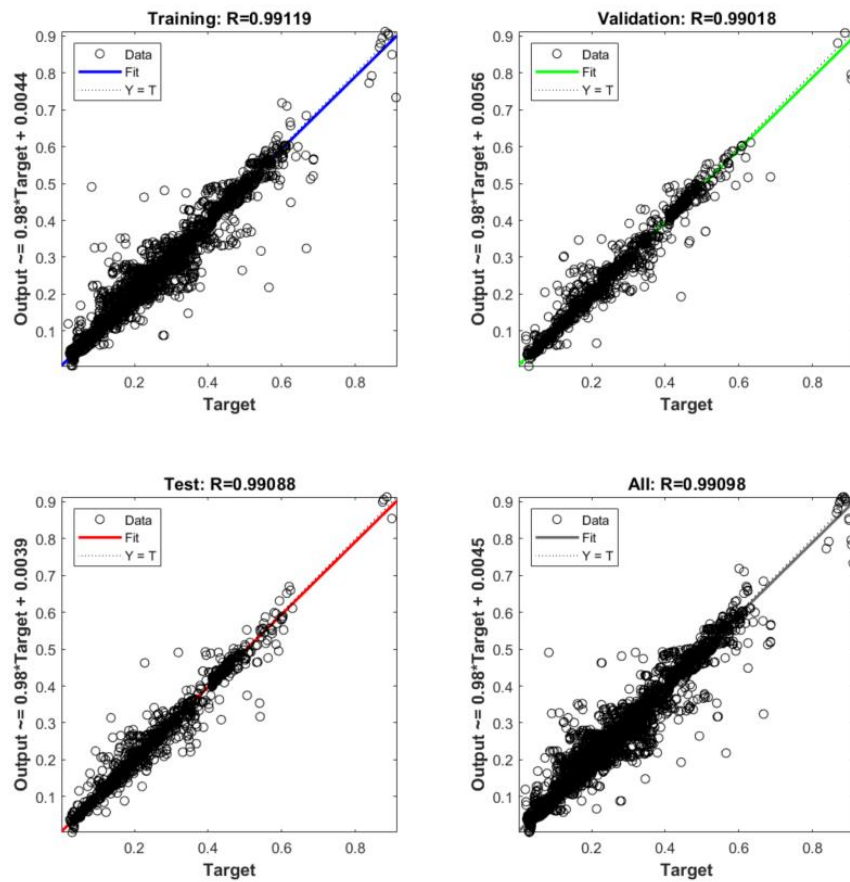
Fonte: Autor (2024).

**Figura 39.** Comparação da fração molar na fase líquida da rede MLP para o caso 2 (n fixo).



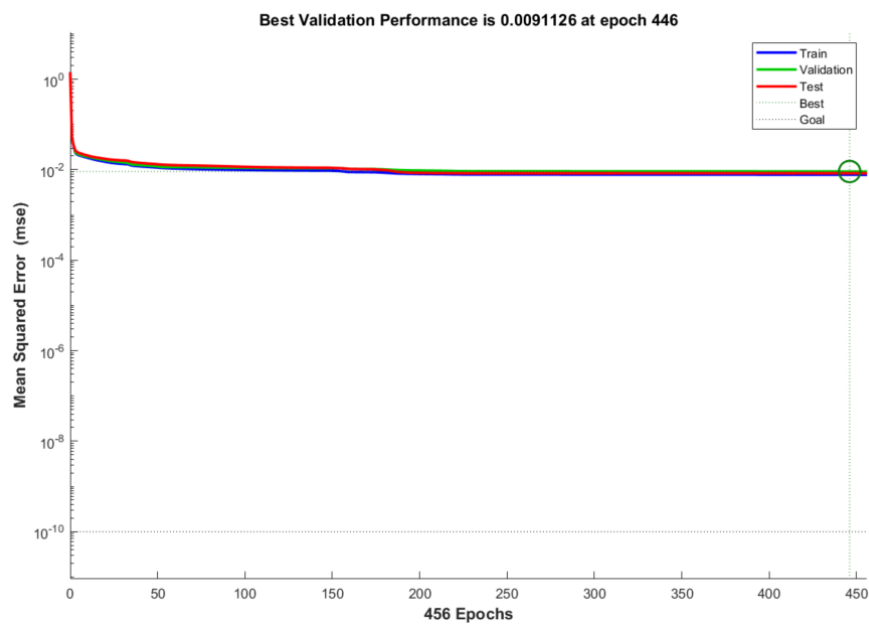
Fonte: Autor (2024).

**Figura 40.** Regressão da rede MLP para o caso 2 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 41.** Performance da rede para o caso 2(n variável).



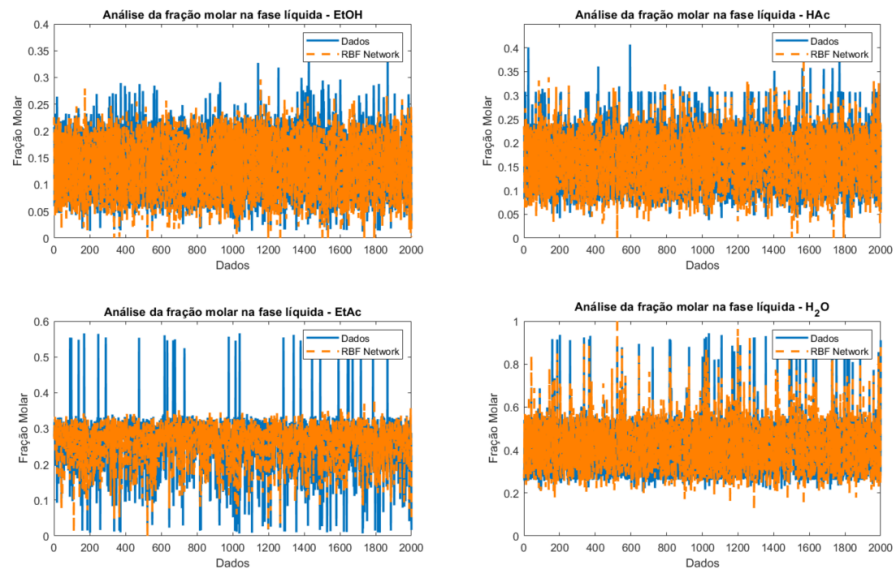
Fonte: Autor (2024).

#### 4.2.2.2 Rede do tipo RBF

#### 4.2.2.2.1 Variando o número de moles iniciais e temperatura

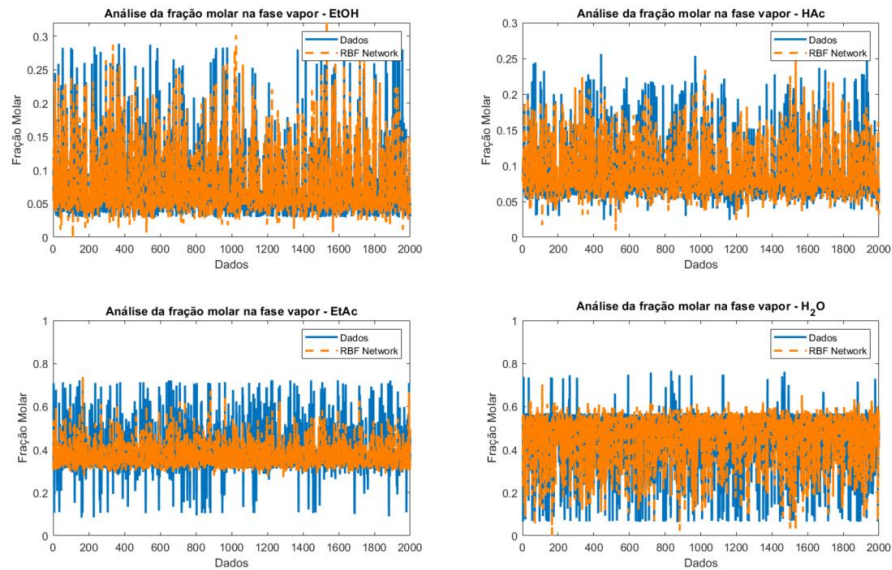
Como forma de comparação direta, foi simulado a rede RBF com quatorze neurônios. Por ser uma rede de apenas uma camada, o tempo de simulação se reduziu para 15,8 segundos, quase metade quando comparado com a MLP. As variáveis de saída da rede em comparação com os dados reais seguiram a mesma lógica, onde em pontos mais extremos, a rede não conseguiu prever, conforme as Figuras 42 e 43.

**Figura 42.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF para o caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 43.** Comparação da fração molar na fase líquida da rede RBF para o caso 2 (n variável).



Fonte: Autor (2024).

Além disso, sua performance, obtida a partir do erro quadrático médio, foi em torno de 0,0095, ainda alto quando comparado com o valor de referência, mas menor que o obtido com a MLP. Isso se explica pelo fato de a RBF ser mais eficaz em capturar padrões locais nos dados, mesmo que aleatórios, e apresentar menor sensibilidade a ruídos e variações irrelevantes, o que resultou em um ajuste mais estável e previsões mais precisas.

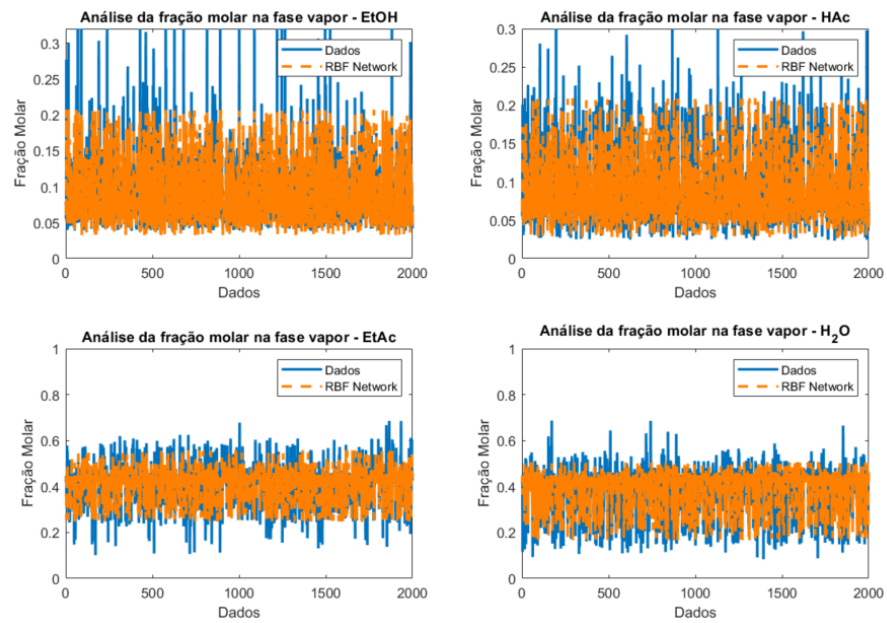
Por outro lado, a regressão dos dados, analisada pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ), apresentou um valor inferior em comparação com a MLP, como mostrado na Figura 44. Isso pode ter ocorrido porque, embora a RBF tenha gerado um MSE mais baixo, seu foco em padrões locais pode comprometer a capacidade de captar a tendência global dos dados. A MLP, com sua abordagem mais abrangente, conseguiu representar melhor a variabilidade geral dos dados, resultando em um coeficiente de determinação mais alto, apesar de um MSE maior.

#### **4.2.2.2.2 Mantendo o número de moles iniciais fixo e variando temperatura**

Assim como na primeira coleta, os valores obtidos para a rede RBF com quatorze neurônios foram bastante semelhantes. O tempo de simulação foi menor, em torno de 13,67 segundos, e o erro quadrático médio foi de aproximadamente 0,0081, o que representa uma melhoria em relação à outra simulação. A regressão média ficou em 0,7939, que não difere significativamente dos resultados da simulação anterior.

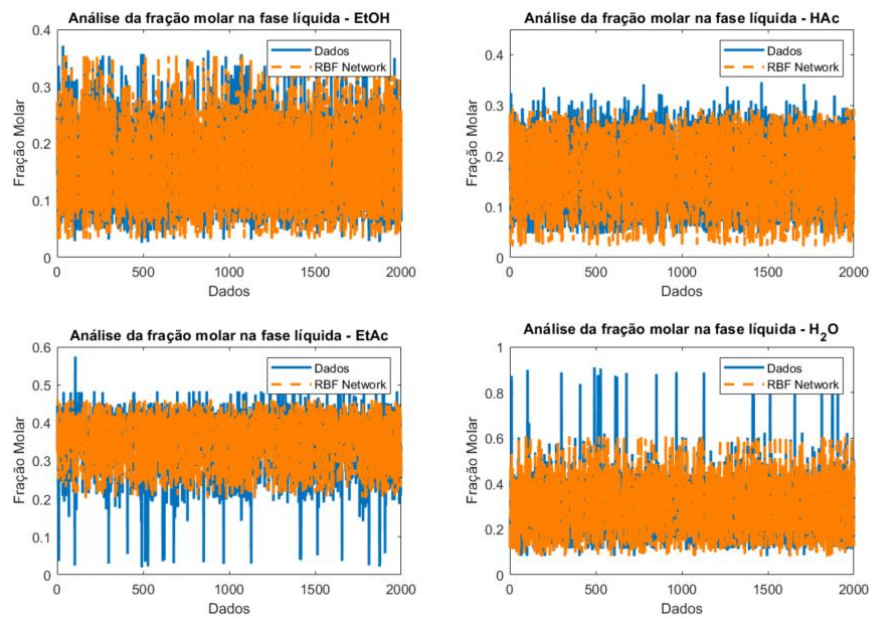
Esses resultados sugerem que a quantidade de variáveis de entrada não exerce uma influência tão significativa no treinamento da rede, uma vez que não foram observadas discrepâncias acentuadas nos valores. Portanto, no caso da rede RBF, podemos concluir que a estrutura da rede e o número de neurônios podem ter um papel mais determinante na performance do que a complexidade das variáveis de entrada.

**Figura 44.** Comparação da fração molar na fase vapor da rede RBF com 14 neurônios para o caso 2 (n fixo).



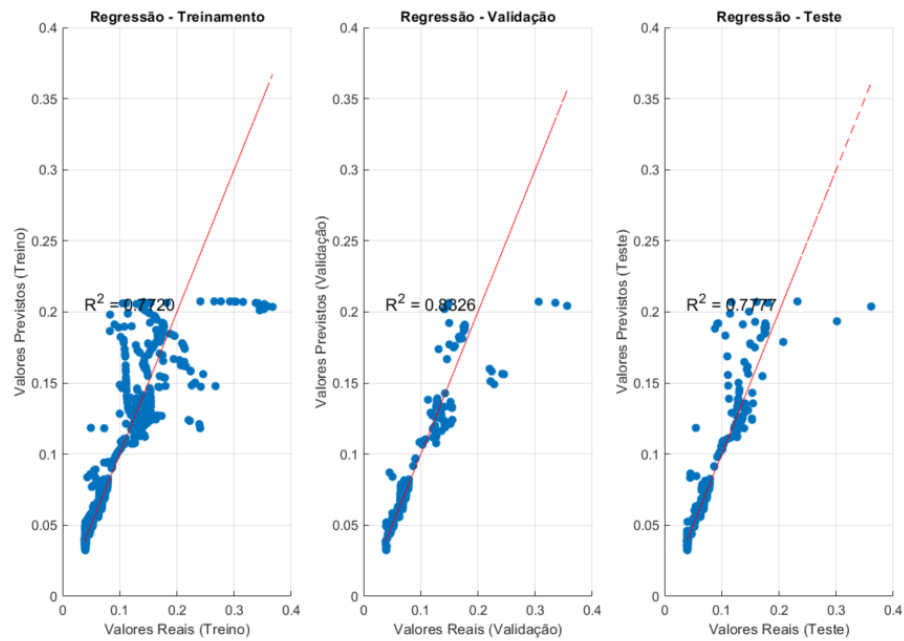
Fonte: Autor (2024).

**Figura 45.** Comparação da fração molar na fase líquida da rede RBF com 14 neurônios para o caso 2 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

**Figura 46.** Regressão dos dados na rede RBF com 14 neurônios para o caso 2 (n fixo).



Fonte: Autor (2024).

#### 4.2.3. Comparação entre as redes neurais

Com base no quadro comparativo apresentado na Tabela 7, a rede que apresentou um melhor desempenho foi a MLP com a coleta 2, apresentando um coeficiente de determinação próximo ao ideal e um menor erro médio quadrático. Em relação ao coeficiente de determinação, as redes MLP se destacaram, especialmente a utilizada na segunda coleta, ressaltando sua capacidade de ajustar os dados de maneira eficaz e capturar a variabilidade do conjunto.

**Tabela 7.** Quadro comparativo dos resultados das simulações para o caso 2.

| Camadas | Neurônios por Camada | MLP      |        |           |                             |
|---------|----------------------|----------|--------|-----------|-----------------------------|
|         |                      | Coleta   | MSE    | Tempo (s) | Coeficiente de Determinação |
| 2       | 14                   | Coleta 1 | 0,044  | 30        | 0,95                        |
| 2       | 14                   | Coleta 2 | 0,009  | 300       | 0,99                        |
| RBF     |                      |          |        |           |                             |
| 1       | 14                   | Coleta 1 | 0,0095 | 15,29     | 0,7993                      |
| 1       | 14                   | Coleta 2 | 0,0081 | 13,67     | 0,7939                      |

Fonte: Autor (2024).

## 5. CONCLUSÃO

Em resumo, os resultados das simulações para a reforma a vapor do metano e a esterificação do etanol com ácido acético proporcionaram aprendizados significativos sobre a eficácia das redes neurais MLP e RBF na resolução simultânea do equilíbrio químico e de fases.

No processo de reforma a vapor do metano, a rede MLP demonstrou um desempenho excepcional, alcançando um erro quadrático médio extremamente baixo e um coeficiente de determinação próximo de um. Esses resultados evidenciam a capacidade da rede MLP em capturar a complexidade do problema de equilíbrio químico e de fases, resultando em previsões altamente satisfatórias.

Em contraste, a rede RBF apresentou um desempenho insatisfatório para esse mesmo processo. Essa limitação pode ser atribuída à sua arquitetura, que possui apenas uma única camada, à quantidade de neurônios e à aleatoriedade dos dados, já que as redes dependem da identificação de padrões nos dados de entrada para realizar previsões e classificações eficazes, e a ausência de camadas adicionais na RBF pode ter prejudicado sua capacidade de generalização.

No caso da esterificação do etanol com ácido acético, a rede RBF obteve resultados razoavelmente satisfatórios, superando significativamente seu desempenho no primeiro caso, com um coeficiente de determinação de aproximadamente 0,90. Isso pode ser atribuído à complexidade do modelo dos processos; de alguma forma, a rede RBF conseguiu identificar padrões mais favoráveis no segundo caso do que no primeiro.

Por sua vez, a rede MLP também apresentou os melhores resultados para o segundo caso, ajustando-se ainda mais aos dados e melhorando seu desempenho, mesmo com a inclusão de uma variável aleatória. A diminuição da complexidade do modelo, resultante da eliminação de uma variável, facilitou a identificação de padrões pela rede.

Assim, as redes neurais mostraram-se aliados poderosos na resolução do equilíbrio químico e de fases simultâneo em processos industriais.

## REFERÊNCIAS

- ANDERKO, A.; WANG, P.; RAFAL, M. Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. **Fluid phase equilibria**, v. 194–197, p. 123–142, 2002.
- AUGUSTO PAOLIELLO PEREIRA, M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com álcoois secundário e terciário**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2021.
- AUSTGEN, D. M. et al. Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 28, n. 7, p. 1060–1073, 1989.
- BINOUS, H.; BELLAGI, A. Calculations of complex chemical reaction equilibria using stoichiometric and non-stoichiometric approaches in combination with arc-length continuation. **Engineering reports: open access**, v. 4, n. 10, 2022.
- CABALLERO, D. M. Y. **Método Da Minimização Da Energia De Gibbs Para a Modelagem Do Equilíbrio Químico E De Fases No Processo Reacional Do Biodiesel**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- CESAD, UFS. Notas de aula, Termodinâmica Química, aula 8, 2021.
- CESAD, UFS. Notas de aula, Termodinâmica Química, aula 10, 2021.
- CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de físico-química**. 1995.
- CHEN, C.-C. et al. Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. **AIChE journal. American Institute of Chemical Engineers**, v. 28, n. 4, p. 588–596, 1982.
- CHEN, C.-C.; EVANS, L. B. A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. **AIChE journal. American Institute of Chemical Engineers**, v. 32, n. 3, p. 444–454, 1986.
- CHEN, C.-C.; SONG, Y. Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems. **AIChE journal. American Institute of Chemical Engineers**, v. 50, n. 8, p. 1928–1941, 2004.
- DA COSTA, H. M. DE S. E. F. DA C. J. A. O. S. Uso da minimização da energia livre de Gibbs para descrição de diferentes sistemas em equilíbrio químico. **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, v. 9, n. 2013, p. 3130, 2013.
- DA SILVA, I. N.; SPATTI, D. H.; FLAUZINO, R. A. **Redes Neurais Artificiais Para Engenharia e Ciências Aplicadas. Fundamentos Teóricos e Aspectos Práticos**. São Paulo: Artliber, 2016.
- DAL'BOIT, S. **Predição do equilíbrio líquido-vapor através de redes neurais artificiais**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2021.
- DE MORAIS JUNIOR, A. A. **Notas de aula**, 2024.
- DUFFIN, R. J., PETERSON, E. L., AND ZENER, C. Geometric programming. John Wiley, New York. **AIChE journal. American Institute of Chemical Engineers**, v. 13, n. 4, p. 829–830, 1967.

- GAMBAROTTA, A.; MORINI, M.; ZUBANI, A. A non-stoichiometric equilibrium model for the simulation of the biomass gasification process. **Applied energy**, v. 227, p. 119–127, 2018.
- GMEHLING, J. et al. **Chemical thermodynamics for process simulation: For process simulation**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2012.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook, eighth edition**. 8. ed. Nova Iorque, NY, USA: McGraw-Hill Professional, 2007.
- GREER, T. **Modeling and Simulation of Post Combustion CO<sub>2</sub> Capturing**. [s.l.] Telemark University College, 2008.
- GUIMARÃES, M. R. Dissertação de Mestrado, **Universidade Federal da Paraíba**, 2024.
- HIMMELBLAU, D. M. Applications of artificial neural networks in chemical engineering. **The Korean journal of chemical engineering**, v. 17, n. 4, p. 373–392, 2000.
- HOSKINS, J. C.; HIMMELBLAU, D. M. Artificial neural network models of knowledge representation in chemical engineering. **Computers & chemical engineering**, v. 12, n. 9–10, p. 881–890, 1988.
- JAN, Z. et al. Artificial intelligence for industry 4.0: Systematic review of applications, challenges, and opportunities. **Expert systems with applications**, v. 216, n. 119456, p. 119456, 2023.
- KETABI, S.; SEYEDEYN, F.; RASHIDI, H. Estimation of Concentrations in Chemical Systems at Equilibrium Using Geometric Programming. **Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 51, p. 1–7, 2017.
- LAVOR, V. et al. Machine learning in chemical engineering: Hands-on activities. **Education for chemical engineers**, v. 46, p. 10–21, 2024.
- LEAL, A. M. M.; KULIK, D. A.; SAAR, M. O. **Ultra-fast reactive transport simulations when chemical reactions meet machine learning: Chemical equilibrium**. 2017. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1708.04825>>.
- LIU, Y.; ZHANG, L.; WATANASIRI, S. Representing Vapor–Liquid equilibrium for an aqueous MEA–CO<sub>2</sub> system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 38, n. 5, p. 2080–2090, 1999.
- LUDERMIR, T. B. Inteligência Artificial e Aprendizado de Máquina: estado atual e tendências. **Estudos Avançados**, v. 35, n. 101, p. 85–94, 2021.
- LWIN, Y. Chemical Equilibrium by Gibbs Energy Minimization on Spreadsheets. **International Journal of Engineering Education**, v. 16, n. Great Britain, p. 335–339, 2000.
- MARIZ, P. R. DE A. **A destilação reativa na produção do acetato de etila: análise e viabilidade**. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2021.
- MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: Application to the NRTL equation. **Computers & chemical engineering**, v. 19, n. 11, p. 1111–1139, 1995.
- MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. GLOPEQ: A new computational tool for the phase and chemical equilibrium problem. **Computers & chemical engineering**, v. 21, n. 1, p. 1–23, 1997.

- MEHDI, S.; TIWARY, P. Thermodynamics-inspired explanations of artificial intelligence. **Nature communications**, v. 15, n. 1, p. 7859, 2024.
- MREMA, G. D. Geometric programming as a general method phase and reaction equilibrium calculations. **Tanzania Journal of Engineering and Technology**, v. 29, n. 2, p. 224–232, 2006.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. **Computers & chemical engineering**, v. 24, n. 9–10, p. 2303–2314, 2000.
- NTI, I. K. et al. Applications of artificial intelligence in engineering and manufacturing: a systematic review. **Journal of intelligent manufacturing**, v. 33, n. 6, p. 1581–1601, 2022.
- NUNES TRINDADE JÚNIOR, V. **Aplicação do método da minimização da energia de Gibbs no cálculo de equilíbrio químico e de fases em sistemas eletrolíticos**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2021.
- PETERSON, E. L. Geometric programming. Em: **Advances in Geometric Programming**. Boston, MA: Springer US, 1980. p. 31–94.
- PHAM, D. T.; PHAM, P. T. N. Artificial intelligence in engineering. **International journal of machine tools & manufacture**, v. 39, n. 6, p. 937–949, 1999.
- PILLA, L. **Físico-química I : termodinâmica química e equilíbrio químico**. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2006.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES DE AZEVEDO, E. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. Filadélfia, PA, USA: Prentice Hall, 1998.
- RIBEIRO, D. G. **Utilização de um modelo de correção da previsão do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários utilizando redes neurais artificiais**. Nova Friburgo: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2016.
- ROCHA DOS SANTOS, G. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas eletrolíticos aquosos**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2021.
- ROOS, W. A.; ZIETSMAN, J. H. Accelerating complex chemical equilibrium calculations — A review. **CALPHAD ; computer coupling of phase diagrams and thermochemistry**, v. 77, n. 102380, p. 102380, 2022.
- SAFARIAN, S. et al. Artificial neural network integrated with thermodynamic equilibrium modeling of downdraft biomass gasification-power production plant. **Energy (Oxford, England)**, v. 213, n. 118800, p. 118800, 2020.
- SANDERSON, R. V.; CHIEN, H. H. Y. Simultaneous chemical and phase equilibrium calculation. **Industrial & engineering chemistry process design and development**, v. 12, n. 1, p. 81–85, 1973.
- SILVA, B. K. S. **Identificação de um sistema multitanques utilizando redes de funções de base radial**. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química**. [s.l.] LTC, 2019.
- SMITS, J. R. M. et al. Using artificial neural networks for solving chemical problems. **Chemometrics and intelligent laboratory systems: an international journal sponsored by the Chemometrics Society**, v. 22, n. 2, p. 165–189, 1994.

TSANAS, C. **Simultaneous Chemical and Phase Equilibrium Calculations with Non-Stoichiometric Method**. Denmark: Technical University of Denmark, 2018.

WALAS, S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. Woburn, MA, USA: Butterworth-Heinemann, 2013.

XIAO, W. et al. An algorithm for simultaneous chemical and phase equilibrium calculation. **AIChE journal. American Institute of Chemical Engineers**, v. 35, n. 11, p. 1813–1820, 1989.

ZEMAITIS, J. F. et al. **Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics: Theory & application**. Nova Iorque, NY, USA: American Institute of Chemical Engineers, 1986.