
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DO NOROESTE FLUMINENSE DE EDUCAÇÃO SUPERIOR

Aplicação do Método Luus Jaakola em um
Problema Termodinâmico

Autor: Mateus Braga Oliveira

Santo Antônio de Pádua-RJ

Março/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DO NOROESTE FLUMINENSE DE EDUCAÇÃO SUPERIOR
BACHARELADO EM MATEMÁTICA
ÊNFASE: MATEMÁTICA APLICADA E COMPUTACIONAL

Mateus Braga Oliveira

Aplicação do Método Luus Jaakola em um Problema
Termodinâmico

Santo Antônio de Pádua-RJ

2016

MATEUS BRAGA OLIVEIRA

APLICAÇÃO DO MÉTODO LUUS JAAKOLA EM UM PROBLEMA TERMODINÂMICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Matemática com ênfase em Matemática Aplicada e Computacional da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Bacharel em Matemática.

Orientadora: Profa. Dra. JOVIANA SARTORI DE SOUZA

Santo Antônio de Pádua-RJ

2016

Ficha catalográfica automática - SDC/BINF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

O48a Oliveira, Mateus Braga
Aplicação do Método Luus Jaakola em um Problema
Termodinâmico / Mateus Braga Oliveira ; Joviana Sartori de
Souza, orientador. Santo Antônio de Pádua, 2016.
68 f. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Matemática)-
Universidade Federal Fluminense, Instituto do Noroeste
Fluminense de Educação Superior, Santo Antônio de Pádua,
2016.

1. Otimização. 2. Modelagem Computacional. 3.
Termodinâmica. 4. Solução de Problema. 5. Produção
intelectual. I. Sartori de Souza, Joviana, orientador. II.
Universidade Federal Fluminense. Instituto do Noroeste
Fluminense de Educação Superior. III. Título.

CDD -

MATEUS BRAGA OLIVEIRA

APLICAÇÃO DO MÉTODO LUUS JAAKOLA EM UM PROBLEMA TERMODINÂMICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Matemática com ênfase em Matemática Aplicada e Computacional da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Bacharel. Área de Concentração: Matemática Aplicada e Computacional.

Aprovada em MARÇO de 2016.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. JOVIANA SARTORI DE SOUZA - Orientadora
UFF/INFES

Prof. Dr. THIAGO JORDEM PEREIRA
UFF/INFES

Prof. Dr. RICARDO SILVEIRA SOUSA
UFF/INFES

Santo Antônio de Pádua-RJ

2016

À minha família, que me acompanha em toda minha caminhada.

À Deus, por tornar meus projetos possíveis.

Agradecimentos

Agradeço a Deus por toda força que me fornece para sempre seguir em frente.

Aos meus pais, Silvanir e Luis, pelo apoio e incentivo em meu desenvolvimento e por minha educação. Pela paciência que tiveram em todo tempo que passei estudando.

Aos meus irmãos, Junior e Vinícius, pelo companheirismo e amizade nos momentos de necessidade.

À minha orientadora, Joviana, pela dedicação e paciência em me auxiliar em minhas dúvidas. Por todo tempo dedicado à minha orientação. Pelos conhecimentos transmitidos, e conselhos passados. Por me ajudar a realizar este trabalho.

À minha namorada, Fabíola, pela amizade, incentivo constante, paciência, compreensão e amor, nos meus momentos de incertezas e dúvidas.

Aos meus professores por toda ajuda durante o curso, transmitindo seus conhecimentos, contribuindo para minha formação.

Agradeço à todos que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O problema do cálculo do equilíbrio de fases de uma mistura dada, é um problema frequentemente presente em processos químicos. Para resolvê-lo é necessário conhecer-se previamente o número de fases presentes na mistura. Assim, é preciso a solução de um outro problema, que é o problema do teste de estabilidade. Este pode ser abordado como um problema de otimização. Como tem sido apresentado na literatura, para proporcionar uma completa predição do equilíbrio de fases, é necessário não apenas a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários. Este trabalho aborda o método estocástico Luus Jaakola, juntamente com uma técnica que permite encontrar todos os pontos estacionários, a técnica da polarização. Além disso, são propostas duas hibridizações a partir deste método. A primeira delas visa acrescentar o método da Busca Coordenada ao longo das iterações do Luus Jaakola. A segunda acrescenta o método de Hooke Jeeves, assim como a Busca Coordenada, ao longo das iterações do método Luus Jaakola. Os resultados numéricos com a utilização da metodologia proposta são apresentados para diferentes misturas já abordadas na literatura. Os resultados presentes na literatura, abordados em Souza [16], são utilizados para comparar os pontos estacionários encontrados pela metodologia proposta. Também é realizada uma comparação dos resultados obtidos para verificação da metodologia proposta mais eficiente na obtenção de todos os pontos estacionários.

Palavras-chave: Estabilidade Termodinâmica, Luus Jaakola, Polarização, Pontos Estacionários, Hibridizações.

Abstract

The problem of calculating the equilibrium phases of a given mixture is a commonly present in the chemical processing problem. To solve it is necessary to be known in advance the number of phases in the mixture. Thus, it is necessary the solution of another problem, which is the problem of the stability test. This can be approached as an optimization problem. As has been shown in the literature to provide a complete prediction of equilibrium phases, it is necessary not only to determine overall minimizing the objective function of the stability test, but also for obtaining all their stationary points. This paper seeks to address a stochastic method, the method of Luus Jaakola, along with a technique that allows you to find all stationary points, the technique of polarization. Furthermore, it proposes two hybridizations based on this method. The first is to add the method of coordinate search along the iterations of Luus Jaakola. The second method adds Hooke Jeeves, as well as the coordinate search, along Luus Jaakola iterations of the method. The numerical results using the proposed methodology are presented for different mixtures already addressed in the literature. The results in the literature, covered in Souza [16], are used to compare the stationary points found by the proposed methodology. A comparison of the results obtained to verify the proposed method more efficient in getting all stationary points is also performed.

Keywords: Thermodynamic Stability, Luus Jaakola, Polarization, Stationary Points, Hybridizations.

Lista de Figuras

2.1	O sistema após uma pequena perturbação.	11
2.2	Duas diferentes possibilidades para uma mistura.	13
3.1	Ilustração do Algoritmo da Busca Coordenada.	23
3.2	Ilustração dos passos do método de Hooke Jeeves.	24

Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros - Misturas binárias.	31
5.2	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) - LJ.	32
5.3	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) - LJ/BC.	33
5.4	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) - LJ/HJ.	33
5.5	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2) - LJ.	35
5.6	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2) - LJ/BC.	36
5.7	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2) - LJ/HJ.	37
5.8	Mistura etanol (1)/ciclohexano (2) - LJ.	38
5.9	Mistura etanol (1)/ciclohexano (2) - LJ/BC.	39
5.10	Mistura etanol (1)/ciclohexano (2) - LJ/HJ.	40
5.11	Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ.	42
5.12	Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ.	43
5.13	Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ/BC.	44
5.14	Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ/BC.	45
5.15	Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ/HJ.	46
5.16	Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ/HJ.	47
5.17	Parâmetros - Mistura quaternária.	48
5.18	Parâmetros - Mistura quaternária.	48
5.19	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ.	49
5.20	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/BC.	50
5.21	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/HJ.	51
5.22	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ.	52
5.23	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/BC.	53
5.24	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/HJ.	54
5.25	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5) - LJ.	56
5.26	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5) - LJ/BC.	57
5.27	Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5) - LJ/HJ.	57

Lista de Abreviaturas

LJ - Luus Jaakola;

LJ/BC - Luus Jaakola/Busca Coordinada;

LJ/HJ - Luus Jaakola/Hooke Jeeves;

NRTL - Non Random Two Liquids;

PSO - Particle swarm optimization.

Lista de Símbolos

- τ - Plano tangente de Gibbs;
- α - Fator de aceleração do método Hooke Jeeves;
- Δ - Tamanho do passo inicial para o método Hooke Jeeves;
- ε - Número de moles dos componentes químicos na fase incipiente;
- ε_i - Número de moles dos componentes químicos na fase incipiente;
- ε_l - Fator de redução da região de busca do método Luus Jaakola;
- ϵ - Tolerância para o método Luus Jaakola e Hooke Jeeves;
- μ - Potencial químico do componente;
- Ω - Conjunto de restrições ao problema de otimização global;
- μ_i - Potencial químico do componente i ;
- a_k - Comprimento do passo do Método da Busca Coordenada;
- d - Função distância do plano tangente à energia de Gibbs;
- d_i - Componente i das direções coordenadas;
- f - Função objetivo;
- g - Superfície da energia livre de Gibbs molar;
- G - Energia livre de Gibbs;
- G_0 - Energia livre de Gibbs na fase inicial;
- It_{ext} - Número de iterações externas;
- It_{in} - Número de iterações internas;
- N_i - Número de mols do componente químico i na mistura;
- n_{in} - Número máximo de iterações internas por loop externo;
- n_{out} - Número máximo de iterações externas;
- P - Pressão;
- P_0 - Pressão Inicial;
- r - número de componentes químicos presentes na mistura;
- r_a - Raio da região de busca do método Luus Jaakola;
- R - Constante universal dos gases;
- R_j - Vetor de números aleatórios;
- T - Temperatura;
- T_0 - Temperatura Inicial;

- x - Fração molar dos componentes químicos;
- $x^{(i)}$ - Fração molar do componente químico i presente na mistura;
- $x^{(j)}$ - Vetor solução na iteração j ;
- y - Vetor auxiliar para mudança de variável;
- y_i - Componente i do vetor auxiliar para mudança de variável;
- y^* - Polo repulsivo da função objetivo;
- z - Composição global da mistura;
- z_i - Fração molar global do componente i .

Sumário

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	1
Lista de Tabelas	2
Lista de Abreviaturas	2
Lista de Símbolos	3
1 INTRODUÇÃO	8
1.1 Relevância do Tema	8
1.2 Objetivos	8
1.3 Apresentação do Trabalho	9
2 O PROBLEMA DO TESTE DE ESTABILIDADE	10
2.1 O Problema do Teste de Estabilidade Básico	10
2.2 A Função Distância Modificada	14
2.3 A Segunda Identidade de Gibbs-Duhem	15
2.4 O Teste de Estabilidade Proposto	16
2.5 Modelos Termodinâmicos para o Potencial Químico	18
2.5.1 O modelo NRTL	18
3 OS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	20
3.1 A técnica de polarização	20
3.2 O Método de Luus Jaakola	21
3.3 O Método da Busca Coordenada	22
3.4 O Método de Hooke Jeeves	24

	7
4 OS MÉTODOS HÍBRIDOS	27
4.1 O Método de Luus Jaakola/Busca Coordenada	27
4.2 O Método de Luus Jaakola/Hooke Jeeves	28
5 RESULTADOS NUMÉRICOS	30
5.1 Misturas Binárias	31
5.1.1 Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)	32
5.1.2 Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2)	35
5.1.3 Mistura etanol (1)/ciclohexano (2)	38
5.2 Mistura Ternária	42
5.2.1 Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)	42
5.3 Mistura Quaternária	48
5.3.1 Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4)	49
5.3.2 Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / água (4)	52
5.4 Mistura de 5 componentes	56
5.4.1 Mistura <i>n</i> -propanol (1) / <i>n</i> -butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água(5)	56
6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	59
6.1 Conclusões	59
6.2 Trabalhos Futuros	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma introdução deste Trabalho de Conclusão de Curso, onde se destaca a importância do tema em estudo e os objetivos desta pesquisa realizada.

1.1 Relevância do Tema

O cálculo do equilíbrio de fases é um problema de muita importância em processos da engenharia química. E para resolvê-lo é aconselhável que se faça uma análise prévia da estabilidade termodinâmica do sistema. Tal problema pode ser abordado como um problema de otimização, conhecido como a minimização da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar, onde modelos termodinâmicos, de natureza não convexa e não linear, são utilizados para descrevê-lo.

Como enfatizado por Michelsen [9], Sun and Seider [17], Stadtherr et al. [18] e mais recentemente por Lucia et al. [7], para proporcionar uma completa predição do equilíbrio de fases, faz-se necessário não apenas a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários.

1.2 Objetivos

O foco do presente trabalho é apresentar os resultados encontrados pelo método estocástico Luus Jaakola.

Neste trabalho também serão apresentadas duas hibridizações. A primeira delas, visa acrescentar o método da Busca Coordenada ao longo das iterações do método Luus Jaakola [8]. Esta hibridização foi apresentada por Oliveira et al. [11]. A segunda hibridização a ser apresentada consiste no acréscimo do método Hooke Jeeves [6] ao longo das iterações do método Luus Jaakola. Para se obter mais de um ponto estacionário, é utilizada uma técnica de polarização, onde minimizam-se funções de mérito polarizadas, cujos pólos são os pontos previamente encontrados. Os resultados obtidos por uma metaheurística populacional, o método do enxame de partículas, abordado em Souza [16], serão apresentados com o objetivo de se validar os resultados encontrados pelos métodos propostos.

Estes métodos são utilizados juntamente com a técnica de polarização introduzida por Henderson et al. [5], a qual ajuda a determinar mais de um minimizador de uma função objetivo através da resolução de diferentes subproblemas auxiliares de minimização.

Aqui, a metodologia proposta é testada para seis misturas que constituem líquidos polares comumente tratados no âmbito das soluções não ideais, de interesse da engenharia química. São três misturas binárias, uma mistura ternária, uma mistura de quatro componentes e uma mistura de cinco componentes. É feita uma comparação entre os algoritmos híbridos propostos com o algoritmo simples, que usa apenas o método de Luus Jaakola juntamente com a técnica de polarização.

1.3 Apresentação do Trabalho

O presente trabalho é dividido em seis capítulos. Após esta introdução, no Capítulo 2 descreve-se os conceitos básicos da termodinâmica de Gibbs necessários para o entendimento do problema estudado e a formulação do problema de otimização propriamente dito. O Capítulo 3 é destinado à apresentação da técnica de polarização e dos algoritmos de otimização usados aqui. O Capítulo 4 é destinado à apresentação dos algoritmos de otimização híbridos aqui utilizados. Os resultados obtidos com a metodologia proposta encontram-se no Capítulo 5. As conclusões e perspectivas futuras são tratadas no Capítulo 6.

Capítulo 2

O PROBLEMA DO TESTE DE ESTABILIDADE

2.1 O Problema do Teste de Estabilidade Básico

Neste capítulo, formula-se o problema relacionado com a estabilidade termodinâmica de líquidos constituídos de vários componentes químicos. O estudo abordado trata apenas da estabilidade com relação ao número de fases, ou seja, trata da estabilidade termodinâmica com relação à transferência de massa entre subsistemas de um sistema composto.

Considera-se assim, um sistema em equilíbrio, onde são conhecidas as composições de cada componente químico, a pressão e a temperatura que determinam o referido estado. Assim, através de uma análise de estabilidade, busca-se saber, nas condições de temperatura e pressão, se o sistema termodinâmico se apresenta em uma fase simples, ou se exibe duas ou mais fases.

Para isso, considera-se uma mistura que se encontra a temperatura T , pressão P e possui r componentes químicos representados pelos seus números de moles N_1, \dots, N_r . Com o objetivo de se estudar a estabilidade dessa mistura em relação ao processo de transferência de massa, a T e P constantes, suponha inicialmente que tal mistura encontra-se numa fase simples, a qual será denominada de fase inicial. Sabe-se que a energia livre de Gibbs do sistema nestas condições de fase simples é dada por [3]

$$G_0 \equiv G(N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i. \quad (2.1)$$

Sabe-se também que o potencial químico de cada componente químico na fase simples é uma função homogênea de grau zero e, portanto, pode ser escrito na seguinte forma [16]

$$\mu_i = \mu_i(N_1, \dots, N_r) = \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (2.2)$$

Na Eq. (2.2) $z_i = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^r N_i}$, é a fração molar global do componente i ($i = 1, \dots, r$) na mistura multicomponente. Assim, por definição, as frações molares satisfazem à restrição $\sum_{i=1}^r z_i = 1$.

Neste trabalho, utiliza-se o princípio do plano tangente de Gibbs decorrente da teoria proposta por Baker et al. [1]. Na realidade, essa teoria é um formalismo moderno do referido princípio descoberto por Gibbs (1906) [3].

Seguindo a teoria acima citada, suponha que com a presença de uma pequena perturbação a mistura dividiu-se em duas fases, essencialmente a fase inicial e uma nova fase, denominada de fase incipiente. Nesse novo estado, considera-se que as duas fases em equilíbrio, a fase inicial e a incipiente, possuem números de moles $N_i - \varepsilon_i$ e ε_i ; $\forall i = 1, \dots, r$, respectivamente.

É notável que os números de moles dos componentes químicos na fase incipiente (denotados por ε_i) são, por hipótese, quantidades infinitesimais, cujos valores caracterizam a ordem de grandeza da pequena perturbação.

Imagina-se que no novo estado de equilíbrio a mistura encontra-se no interior de um cilindro isolado, onde as fases estão separadas uma da outra por uma parede impermeável ao fluxo de matéria (veja a Figura 2.1).

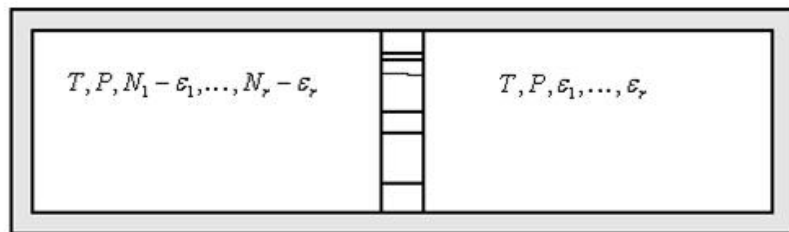


Figura 2.1: O sistema após uma pequena perturbação.

Fonte: Souza [16], 2010, p. 66.

No que segue, os parâmetros intensivos definidos por $x_i = \frac{\varepsilon_i}{\sum_{i=1}^r \varepsilon_i}$ são as frações molares dos componentes químicos na fase incipiente, que surge no novo estado de equilíbrio descrito na Figura 2.1, os quais satisfazem também a restrição $\sum_{i=1}^r x_i = 1$.

A energia livre de Gibbs do sistema nesse novo estado de equilíbrio toma a forma

$$G_I \equiv G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) + G(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r). \quad (2.3)$$

Na Eq. (2.3) a função

$$G(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r) = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \mu_i(x_1, \dots, x_r), \quad (2.4)$$

representa a energia livre de Gibbs da fase incipiente.

Considera-se que, por hipótese, cada componente encontra-se presente em ambas as fases, de modo que $0 < x_i < 1$, para todo $i = 1, \dots, r$.

Em seguida, suponha que o sistema original seja estável com relação à pequena perturbação. Neste caso, ao ser removida a restrição imposta pela parede interna mostrada na Figura 2.1, o sistema voltará ao seu estado inicial, e terá, neste estado, energia livre de Gibbs indicada na Eq. (2.1), a qual, em vista da Eq. (2.2), pode ser reescrita como segue,

$$G_{II} \equiv G(N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (2.5)$$

Devido ao fato do sistema retornar ao seu estado inicial de fase simples, tem-se (pelo princípio da mínima energia livre de Gibbs [3]) que neste estado de equilíbrio o sistema referido possui energia livre de Gibbs menor ou igual que no estado bifásico descrito na Figura 2.1.

Seja $\Delta G = G_I - G_{II}$ a diferença entre a energia livre de Gibbs do sistema nos dois últimos estados de equilíbrio. Assim, a partir da observação acima, pode-se inferir uma condição de estabilidade termodinâmica. De fato, tal condição é descrita matematicamente pela seguinte desigualdade:

$$\Delta G = G_I - G_{II} \geq 0. \quad (2.6)$$

Em vista das Eqs. (2.3), (2.4) e (2.5), a Eq. (2.6) toma a forma

$$\Delta G = G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) + \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \mu_i(x_1, \dots, x_r) - \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (2.7)$$

Uma expressão em série de Taylor, desprezando-se os termos de ordem maior ou igual a dois, permite considerar a seguinte aproximação:

$$G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) = G(N_1, \dots, N_r) - \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \frac{\partial G(N_1, \dots, N_r)}{\partial N_i}. \quad (2.8)$$

Pela definição de potencial químico, sabe-se que

$$\frac{\partial G(N_1, \dots, N_r)}{\partial N_i} \equiv \mu(N_1, \dots, N_r) = \mu(z_1, \dots, z_r). \quad (2.9)$$

Assim, a partir das Eqs. (2.5) e (2.9), a Eq. (2.8) torna-se

$$G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(z_1, \dots, z_r) - \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (2.10)$$

Substituindo a Eq. (2.10) em (2.7), chega-se a equação

$$\Delta G = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)]. \quad (2.11)$$

Se $\varepsilon = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i$ é o número de moles total da fase incipiente, então, por definição de fração molar, tem-se que $\varepsilon_i = \varepsilon x_i$; $\forall i = 1, \dots, r$. Consequentemente, a Eq. (2.11) pode ser reescrita na forma

$$\Delta G = \varepsilon \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)]. \quad (2.12)$$

Seja d a função definida por $d = \Delta G/\varepsilon$. Uma vez que $\varepsilon > 0$, então segue da Eq. (2.12) que o critério de estabilidade $\Delta G \geq 0$, indicado em (2.6), ocorre se, e somente se,

$$d(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)], \quad (2.13)$$

para todo $(x_1, \dots, x_r)^T$ pertencente ao conjunto

$$\Omega = \left\{ (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r; \quad 0 < x_i < 1, \quad \forall i = 1, \dots, r \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^r x_i = 1 \right\}. \quad (2.14)$$

Portanto, a análise acima desenvolvida fornece o seguinte critério de estabilidade: *se a desigualdade indicada na Eq. (2.13) ocorrer, para todo $(x_1, \dots, x_r)^T$ em Ω , a mistura com composições globais z_1, \dots, z_r é estável e permanecerá no estado homogêneo inicial, nas referidas temperatura e pressão. Caso contrário, a mistura é instável e deve se dividir em duas (ou mais) fases.*

A função definida na Eq. (2.13) admite uma interpretação geométrica. De fato, pode mostrar-se que: se ocorrer $d(x_1, \dots, x_r) \geq 0$, para todo elemento pertencente ao conjunto Ω , então a superfície da energia livre de Gibbs molar da fase incipiente, definida por $\mathbf{g} = G/\varepsilon$ e descrita mais precisamente por $\mathbf{g}(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i \mu_i(x_1, \dots, x_r)$ está sempre acima do plano tangente $\tau(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i \mu_i(z_1, \dots, z_r)$ que passa pelo ponto $(\mathbf{z}, g(\mathbf{z}))$, onde \mathbf{z} é o vetor cujas coordenadas são z_1, \dots, z_r , ver a Figura 2.2a. Por outro lado, se a mistura é instável, então parte da superfície de \mathbf{g} está sob o plano tangente τ , como mostrado na Figura 2.2b.

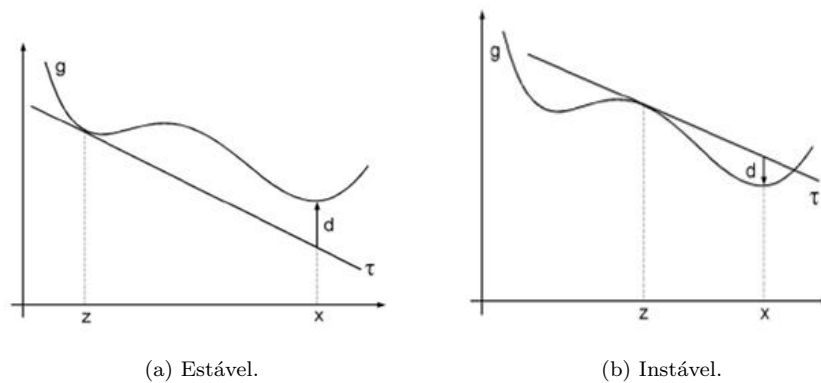


Figura 2.2: Duas diferentes possibilidades para uma mistura.

Fonte: Souza [16], 2010, p. 69.

Devido aos aspectos geométricos apresentados acima, a relação de estabilidade resumida na Eq. (2.13) é conhecida como *critério do plano tangente de Gibbs* [3].

Por satisfazer a igualdade $d = g - \tau$, a função d definida em (2.13) é chamada de *função distância do plano tangente à energia de Gibbs*. Apesar dessa denominação, é óbvio que a função d nem sempre é (do ponto de vista matemático) necessariamente uma distância, a menos que $g \geq \tau$. Caso contrário, a magnitude de d , e não d , é de fato a distância do plano tangente à energia de Gibbs molar.

Essa função distância varia com o valor de $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_r)^T$ tomado no conjunto Ω . Podendo, dependendo da natureza da mistura, assumir valores positivos, negativos ou mesmo se anular. No entanto, como enfatizado na Figura 2.2, independente desse valor, o plano tangente à superfície de \mathbf{g} é sempre aquele que passa pelo ponto $(\mathbf{z}, g(\mathbf{z}))$, o qual é determinado pela composição global da mistura cuja estabilidade está sendo analisada, denotada por $\mathbf{z} = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega$.

Percebe-se que durante toda a análise feita acima evitou-se explicitar a energia livre de Gibbs e os potenciais químicos como funções da temperatura e da pressão. Deve-se enfatizar que essa dependên-

cia funcional efetivamente existe. No entanto, como se tratam de processos de transferência de massa realizados a temperatura e pressão constantes, se tem essencialmente $T = T_0$ e $P = P_0$.

Uma possível maneira de se implementar um teste de estabilidade baseado no critério do plano tangente de Gibbs [16] consiste em resolver o problema de otimização global descrito abaixo,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0, \\ \text{Encontrar } \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } d(T_0, P_0, x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(T_0, P_0, x_1, \dots, x_r) - \mu_i(T_0, P_0, z_1, \dots, z_r)] \\ \text{Sujeito à seguinte restrição:} \\ \mathbf{x} \in \Omega = \left\{ (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r; 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r \text{ e } \sum_{i=1}^r x_i = 1 \right\}. \end{array} \right. \quad (2.15)$$

Se $\mathbf{x}^* \in \Omega$ é um minimizador global do problema (2.15), então (por definição) tem-se que $d(T_0, P_0, \mathbf{x}^*) \leq d(T_0, P_0, \mathbf{x})$ para todo $\mathbf{x} \in \Omega$. Consequentemente, o teste de estabilidade da mistura pode se restringir ao sinal da função d em um minimizador global \mathbf{x}^* . De fato, dado um estado termodinâmico definido por \mathbf{z} , T_0 e P_0 , após a determinação de \mathbf{x}^* pode-se afirmar que (neste estado) a mistura é estável se, e somente se, $d(T_0, P_0, \mathbf{x}^*) \geq 0$. Logo, por negação, ela será instável se, e somente se, $d(T_0, P_0, \mathbf{x}^*) < 0$. Neste último caso, a mesma apresentará duas (ou mais) fases.

2.2 A Função Distância Modificada

O conjunto Ω introduz restrições ao problema de otimização global descrito na Eq. (2.15). Com efeito, tem-se uma restrição de igualdade além de r restrições de desigualdades escritas na forma de uma “caixa” aberta em \mathbb{R}^r .

Seguindo Henderson et al. (2004) [4], substituindo-se a restrição de igualdade $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$ na função d , obtém-se

$$d(T_0, P_0, x_1, \dots, x_{r-1}) = \sum_{i=1}^{r-1} x_i [(\mu_r(x) - \mu_r(z)) - (\mu_i(x) - \mu_i(z))] - (\mu_r(x) - \mu_r(z)). \quad (2.16)$$

A partir da função mostrada na Eq. (2.16) pode-se estabelecer o seguinte problema modificado para o teste de estabilidade, o qual continua sendo um problema de otimização global.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0, \\ \text{Encontrar } \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_{r-1})^T \in \mathbb{R}^{r-1} \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } d(T_0, P_0, x_1, \dots, x_{r-1}) = \sum_{i=1}^{r-1} x_i [(\mu_r(\mathbf{x}) - \mu_r(\mathbf{z})) - (\mu_i(\mathbf{x}) - \mu_i(\mathbf{z}))] - (\mu_r(\mathbf{x}) - \mu_r(\mathbf{z})) \\ \text{Sujeito às seguintes restrições:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r-1 \\ \sum_{i=1}^{r-1} x_i < 1. \end{array} \right. \quad (2.17)$$

No problema acima, a fração molar x_r é tratada como uma variável secundária, cujo valor é obtido a partir das variáveis primárias, pela relação $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$.

Este teste de estabilidade modificado é um problema de minimização com $r - 1$ variáveis, cujas restrições representam (geometricamente) um simplex aberto no espaço Euclidiano \mathbb{R}^{r-1} .

No caso particular de uma mistura binária, nota-se que o problema formulado acima se torna efetivamente um problema unidimensional restrito apenas ao intervalo aberto $(0, 1)$.

2.3 A Segunda Identidade de Gibbs-Duhem

Aqui, a partir da identidade Gibbs-Duhem, é deduzida uma outra identidade de fundamental importância no presente estudo, a qual será utilizada para se formular o problema pretendido.

Para deduzí-la, nota-se que para os processos realizados a temperatura e a pressão constantes ($dT = dP = 0$) a relação de Gibbs-Duhem torna-se simplesmente

$$\sum_{i=1}^r N_i d\mu_i = 0. \quad (2.18)$$

Dividindo-se a Eq. (2.18) por $N = \sum_{i=1}^{r-1} N_i$ obtém-se

$$\sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0, \quad (2.19)$$

onde x_i denota a fração molar do componente i .

Por outro lado, diferenciando $\mu_i = \mu_i(x_1, \dots, x_{r-1})$ tem-se

$$d\mu_i = \sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j, \text{ para todo } i = 1, \dots, r. \quad (2.20)$$

Substituindo a Eq. (2.20) em (2.19), chega-se à equação

$$\sum_{i=1}^r x_i \left[\sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j \right] = 0, \quad (2.21)$$

ou seja,

$$\sum_{j=1}^{r-1} \left(\sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right) dx_j = 0. \quad (2.22)$$

Como as $r - 1$ frações molares x_1, \dots, x_{r-1} são variáveis independentes, então as $r - 1$ formas diferenciáveis associadas, dx_1, \dots, dx_{r-1} , são também linearmente independentes. Portanto, da Eq. (2.22) segue-se que

$$\sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = 0; \text{ para todo } j = 1, \dots, r - 1. \quad (2.23)$$

A Eq. (2.23) é denominada de segunda identidade de Gibbs-Duhem.

2.4 O Teste de Estabilidade Proposto

A formulação do teste de estabilidade a ser desenvolvido nesta seção utiliza a segunda identidade de Gibbs-Duhem.

Derivando a função $d = d(x_1, \dots, x_{r-1})$ definida na Eq. (2.16) com relação à x_j , obtém-se, para todo $j = 1, \dots, r - 1$,

$$\frac{\partial d}{\partial x_j} = (\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_r(x) - \mu_r(z)) + \sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial \mu_i(x)}{\partial x_j}. \quad (2.24)$$

Substituindo-se a segunda identidade de Gibbs-Duhem, Eq. (2.23), na Eq. (2.24) nota-se que os componentes de ∇d (o vetor gradiente da função d) ficam determinados, para todo $j = 1, \dots, r - 1$, pela equação

$$\frac{\partial d}{\partial x_j} = [\mu_j(x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_j(z_1, \dots, z_r)] - [\mu_r(x_1, \dots, x_{r-1}) - \mu_r(z_1, \dots, z_r)]. \quad (2.25)$$

Como consequência, $\nabla^2 d$ (a Hessiana da função d) é uma matriz simétrica obtida a partir das seguintes derivadas:

$$\frac{\partial^2 d}{\partial x_j \partial x_i} = \frac{\partial^2 d}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial \mu_j(x_1, \dots, x_{r-1})}{\partial x_i} - \frac{\partial \mu_r(x_1, \dots, x_{r-1})}{\partial x_i}; \quad \forall i, j = 1, \dots, r - 1. \quad (2.26)$$

Um ponto $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^{r-1}$ é denominado um ponto estacionário da função d , se

$$\nabla d(\mathbf{x}) = 0. \quad (2.27)$$

Dentre esses pontos estacionários encontram-se todos os minimizadores (locais) de d , os seus maximizadores (locais) e os possíveis pontos de sela dessa função.

Neste trabalho, utiliza-se um procedimento que permita uma caracterização global da função do teste de estabilidade, mostrado em Souza [16]. Mais precisamente, o interesse principal é o de encontrar todos os pontos estacionários da função distância d . Assim, em vista das Eqs. (2.25), (2.27) e do fato de x_r cumprir a restrição $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$, nota-se que tais pontos estacionários devem satisfazer simultaneamente as duas equações seguintes,

$$\frac{\partial d}{\partial x_j} = [\mu_j(x_1, \dots, x_r) - \mu_j(z_1, \dots, z_r)] - [\mu_r(x_1, \dots, x_r) - \mu_r(z_1, \dots, z_r)] = 0, \quad \forall j = 1, \dots, r - 1, \quad (2.28)$$

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1. \quad (2.29)$$

Estas r equações, possivelmente não lineares, nas r variáveis x_1, \dots, x_r constituem o problema proposto, o qual é descrito a seguir.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0, \\ \text{Encontrar todos os } \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ que resolvem o sistema} \\ (\mu_j(x_1, \dots, x_r) - \mu_j(z_1, \dots, z_r)) - (\mu_r(x_1, \dots, x_r) - \mu_r(z_1, \dots, z_r)) = 0, \forall j = 1, \dots, r-1 \\ \sum_{i=1}^r x_i = 1 \\ \text{Sujeito à restrição:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r. \end{array} \right. \quad (2.30)$$

Como T_0 e P_0 são constantes, nota-se que no problema acima citado, omite-se o fato de os potenciais químicos serem calculados em termos de T_0 e P_0 .

Para permitir o emprego de métodos de otimização, o problema relacionado com as soluções desse sistema de equações é transformado no seguinte problema de minimização equivalente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P, \\ \text{Encontrar todos os } \mathbf{x} = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_r(x) - \mu_r(z))]^2 + \left[\sum_{i=1}^r x_i - 1 \right]^2 \\ \text{Sujeito à restrição:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r. \end{array} \right. \quad (2.31)$$

A função objetivo do problema (2.31) é uma soma de quadrados e, portanto, nunca pode assumir um valor negativo. Além disso, as soluções do sistema de equações descrito anteriormente (ou seja, os pontos estacionários da função distância d) são exatamente os minimizadores globais de (2.31), os quais anulam a função f . Esse fato é interessante, porque permite reconhecer uma solução global do problema (2.31). Por último, ao contrário dos problemas anteriores, nota-se que (2.31) é um problema de minimização (global) com restrições na forma somente de uma “caixa” aberta em \mathbb{R}^r .

É possível eliminar as restrições existentes no problema acima, transformando (2.31) em um problema de minimização sem restrições. Para isso, considera-se a seguinte mudança de variáveis $y_i \mapsto x_i$, dada por

$$x_i = \frac{1}{e^{y_i} + 1}, \text{ para todo } i = 1, \dots, r. \quad (2.32)$$

Com essa troca de variáveis nota-se que x_i se mantém no intervalo $(0, 1)$ para qualquer que seja o valor de $y_i \in (-\infty, +\infty)$. Além disso, $x_i \rightarrow 0$, quando $y_i \rightarrow +\infty$, e $x_i \rightarrow 1$, quando $y_i \rightarrow -\infty$.

Com a mudança de variáveis definida na Eq. (2.32) o problema (2.31) toma a forma pretendida, sem restrições:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P, \\ \text{Encontrar todos os } \mathbf{y} = (y_1, \dots, y_r)^T \in \mathbb{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(\mathbf{y}) - \mu_j(\mathbf{z})) - (\mu_r(\mathbf{y}) - \mu_r(\mathbf{z}))]^2 + \left[\sum_{i=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_i} + 1} \right) - 1 \right]^2. \end{array} \right. \quad (2.33)$$

2.5 Modelos Termodinâmicos para o Potencial Químico

Para completar a descrição da função objetivo do teste de estabilidade (2.33), se faz necessário a utilização de modelos termodinâmicos descrevendo correlações para o potencial químico de cada componente presente na mistura.

Aqui é apresentado o modelo usado e apropriado para misturas líquidas que se encontram, essencialmente, a pressão ambiente. Tais misturas são soluções não-ideais que podem ser descritas por modelos bem estabelecidos na literatura, os quais são desenvolvidos a partir do conceito de energia de excesso, veja, por exemplo, os trabalhos de Prausnitz et al. (1986) [12] e Vidal (1997) [19].

Assim, dada uma mistura líquida que constitui uma solução não-ideal, o potencial químico do componente i na mistura multicomponente é escrito na seguinte forma,

$$\mu_i = \mu_i^{di} + \mu_i^E, \quad (2.34)$$

onde μ_i^{di} é o potencial químico do componente i em um estado ideal e μ_i^E é o chamado potencial químico de excesso do referido componente, Vidal [19].

A parcela da Eq. (2.34) relativa ao estado de idealidade é dada por

$$\mu_i^{di}(T, x_i) = RT(\mu_i^* + \ln x_i), \quad (2.35)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura do sistema e μ_i^* representa o potencial químico do componente puro i na temperatura da mistura.

Com a mudança de variáveis indicada em (2.32), a Eq. (2.35) fica

$$\mu_i^{di}(T, y_i) = RT \left[\mu_i^* + \ln \left(\frac{1}{e^{y_i} + 1} \right) \right]. \quad (2.36)$$

As não linearidades geralmente envolvidas na modelagem termodinâmica de um fluido não-ideal estão, em grande parte, contidas no potencial químico de excesso. Essa parte de μ_i , que descreve as interações que ocorrem entre os componentes químicos da solução além do estado de idealidade, pode, a princípio, ser formulada de diferentes maneiras, dependendo do modelo adotado. A seguir apresenta-se o potencial químico de excesso para um modelo clássico comumente usado na termodinâmica da engenharia química e do petróleo.

2.5.1 O modelo NRTL

O modelo NRTL (Non Random Two Liquids) foi proposto por Renon e Prausnitz (1968) [13]. Esse modelo estabelece que μ_i^E é da forma

$$\mu_i^E = RT \left[\frac{\sum_{j=1}^r x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^r x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^r \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^r x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^r x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^r x_k G_{kj}} \right) \right]. \quad (2.37)$$

Na Eq. (2.37) tem-se que $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$. O modelo NRTL exige os coeficientes de interação binárias α_{ij} e τ_{ij} entre os componentes i e j , sendo $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ e $\alpha_{ii} = \tau_{ii} = 0$.

Com a mudança de variáveis (2.32), o modelo NRTL se transforma em

$$\mu_i^E = RT \left[\frac{\sum_{j=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_j} + 1} \right) \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_k} + 1} \right) G_{ki}} + \sum_{j=1}^r \frac{\left(\frac{1}{e^{y_j} + 1} \right) G_{ij}}{\sum_{k=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_k} + 1} \right) G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_k} + 1} \right) \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^r \left(\frac{1}{e^{y_k} + 1} \right) G_{kj}} \right) \right]. \quad (2.38)$$

Capítulo 3

OS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

Temos que o problema de interesse exige a determinação de todos os minimizadores da função objetivo, e como essa tarefa será realizada via técnica de polarização, então o método a ser escolhido tem de lidar com funções com descontinuidades, além de ser suficientemente robusto de modo a obter minimizadores globais de $f(\mathbf{y})$. Assim, de imediato, as descontinuidades introduzidas pela técnica de polarização descartam métodos que exigem diferenciabilidade. Será utilizado, o método de busca aleatória Luus Jaakola [8]. E os resultados encontrados por Souza [16], utilizando uma metaheurística enxame de partículas (PSO), serão apresentados, com o objetivo de se validar os resultados encontrados pela metodologia proposta.

3.1 A técnica de polarização

A técnica da polarização é uma estratégia que auxilia na determinação de mais de um ponto estacionário da função distância, ou seja, uma ferramenta que permite encontrar mais de um minimizador global da função não negativa do problema descrito em (2.33).

Para resolver este problema multimodal de interesse, parte-se do pré-suposto que o método de otimização global disponível possui as seguintes características essenciais:

- (i) Pode lidar com problemas de minimização onde a função objetivo é provavelmente descontínua;
- (ii) Dê preferência para minimizadores globais;
- (iii) É suficientemente robusto a fim de escapar das vizinhanças de pontos já encontrados;
- (iv) Deve possuir convergência que não esteja fortemente ligada ao dado inicial do processo iterativo.

De acordo com Henderson et al. [5], um ponto $\mathbf{y}^* \in \mathbb{R}^r$ será chamado um pólo repulsivo (ou simplesmente um pólo) da função objetivo do problema (2.33), se f é descontínua em \mathbf{y}^* e $f(\mathbf{y}) \rightarrow \infty$, quando $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}^*$. Em geral, uma função f é chamada multipolarizada, se ela possui dois ou mais pólos.

A abordagem considerada neste problema parte do princípio a seguir. Suponha que o primeiro minimizador global de (2.33), denotado por $\mathbf{y}^{(1)}$ foi determinado pelo método de otimização global usado. Assim, tem-se que $f(\mathbf{y}^{(1)}) = 0$.

A seguir, para determinar um segundo minimizador global $\mathbf{y}^{(2)}$, emprega-se o mesmo algoritmo de otimização na resolução do subproblema:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_1(\mathbf{y}) = \frac{f(\mathbf{y})+\alpha}{\arctg\|\mathbf{y}-\mathbf{y}^{(1)}\|} \\ \mathbf{y} \in \mathbb{R}^r, \end{cases} \quad (3.1)$$

onde $\alpha > 0$.

Visto que $\lim_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}^{(1)}} \arctg\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^{(1)}\| = 0$ então, com a escolha de $\alpha > 0$ na equação (3.1), obtém-se que $\lim_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}^{(1)}} f_1(\mathbf{y}) = +\infty$. Mas, se ocorrer $\arctg\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^{(1)}\| \rightarrow 0$ mais rapidamente do que $f(\mathbf{y}) \rightarrow 0$, quando $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}^{(1)}$, pode-se tomar $\alpha = 0$ que novamente obtém-se $\lim_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}^{(1)}} f_1(\mathbf{y}) = +\infty$. Assim, na vizinhança de $\mathbf{y}^{(1)}$ a função objetivo do problema auxiliar (3.1) assume valores arbitrariamente grandes, sendo $f_1(\mathbf{y})$ descontínua neste ponto. Logo $\mathbf{y}^{(1)}$ é um pólo de $f_1(\mathbf{y})$.

Em muitos casos, na prática, pode-se tomar $\alpha = 0$. No entanto, quando esse valor não for suficiente, sugere-se um número pequeno como, por exemplo, $\alpha = 10^{-10}$ [5].

Nas condições acima, $f_1(\mathbf{y})$ é também uma função não negativa e a segunda solução $\mathbf{y}^{(2)} \neq \mathbf{y}^{(1)}$ obtida resolvendo-se o problema (3.1) é um minimizador global do problema original (2.33).

Uma vez que $(\arctg \mathbf{y}) \rightarrow \frac{\pi}{2}$, quando $\mathbf{y} \rightarrow +\infty$, nota-se que a função $\frac{1}{\arctg\|\mathbf{y}-\mathbf{y}^{(1)}\|}$ se mantém limitada em \mathbb{R}^r , mesmo quando $\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^{(1)}\| \rightarrow +\infty$. Esta propriedade impossibilita que a função auxiliar $f_1(\mathbf{y})$ tenda para zero por outro motivo, a não ser por estar aproximando-se de um minimizador global da função original. Isso explica a escolha da função \arctg para compor o denominador de f_1 .

De uma maneira análoga, tendo-se obtido $\mathbf{y}^{(2)}$, se o problema (2.33) apresenta um outro minimizador global $\mathbf{y}^{(3)}$, então procura-se $\mathbf{y}^{(3)}$ através da resolução do seguinte problema de otimização global:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_2(\mathbf{y}) = \frac{f_1(\mathbf{y})}{\arctg\|\mathbf{y}-\mathbf{y}^{(2)}\|} \\ \mathbf{y} \in \mathbb{R}^r \end{cases} \quad (3.2)$$

Mais geralmente, tendo-se resolvido o problema (3.1) e supondo-se que $n > 1$ soluções já foram determinadas, procura-se a $(n + 1)$ -ésima solução resolvendo o problema de minimização global:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_n(\mathbf{y}) = \frac{f_{n-1}(\mathbf{y})}{\arctg\|\mathbf{y}-\mathbf{y}^{(n)}\|} \\ \mathbf{y} \in \mathbb{R}^r \end{cases} \quad (3.3)$$

A função obtida na n -ésima etapa deste processo de polarização é a função multipolarizada, cujos pólos são as soluções anteriores $\mathbf{y}^{(1)}, \dots, \mathbf{y}^{(n)}$.

3.2 O Método de Luus Jaakola

O algoritmo de Luus-Jaakola é um método de busca aleatória que utiliza somente informações da função a ser otimizada. Ele foi apresentado inicialmente pelos autores Luus e Jaakola em 1973 [8].

Este algoritmo pode ser classificado como um algoritmo de busca aleatória com redução gradativa do espaço de busca. É uma metodologia de busca direta utilizando números pseudo-aleatórios.

A ideia utilizada no algoritmo é a seguinte: a partir de uma ampla região de busca no domínio da função objetivo, geram-se soluções aleatórias enquanto a região de busca é reduzida de tamanho ao longo das iterações. Quando uma melhor solução é encontrada, o valor da função objetivo é calculado para esta solução e é comparado com uma tolerância desejada. Caso essa tolerância seja alcançada, o algoritmo é encerrado e esse valor encontrado é o ponto ótimo.

Dessa forma, um pseudocódigo para o algoritmo de Luus-Jaakola pode ser definido da seguinte maneira:

Algoritmo 1: - Luus Jaakola

```

1  Dados  $\mathbf{x}^0$  - ponto inicial;  $r_a$  - raio inicial de busca;  $n_{in}$  - número máximo de iterações internas por
   loop externo;  $n_{out}$  - número máximo de iterações externas;  $\varepsilon_l$  - Fator de redução da região de
   busca;  $\epsilon$  - tolerância para o critério de parada.
2  para  $i = 1, 2, \dots, n_{out}$  faça
3      para  $j = 1, 2, \dots, n_{in}$  faça
4           $\mathbf{x}^j = \mathbf{x}^0 + \mathbf{R}_j \cdot r_a$ , onde  $\mathbf{R}_j$  é um vetor de números aleatórios entre  $-0,5$  e  $0,5$ , que segue
           uma distribuição uniforme.
5          se  $f(\mathbf{x}^j) < f(\mathbf{x}^0)$  então
6               $\mathbf{x}^0 = \mathbf{x}^j$ 
7          fim
8          se  $f(\mathbf{x}^0) < \epsilon$  então
9              Pare.
10         fim
11     fim
12      $r_a = (1 - \varepsilon_l) \cdot r_a$ 
13 fim

```

Assim, o procedimento seguido pelo algoritmo, divide-se em duas partes:

1. Inicialmente, são estabelecidos os valores dos parâmetros do método;
2. Após a escolha dos parâmetros, tem-se dois loops. No loop externo é realizado a contração da região de busca. No interno são geradas as configurações aleatórias do método.

3.3 O Método da Busca Coordenada

O método da Busca Coordenada é um dos primeiros exemplos de um método de busca direta usado para resolver problemas de otimização. Os métodos de busca direta, segundo Diniz-Ehrhardt et al. [2], são conhecidos deste modo por não utilizarem os valores da função objetivo e suas derivadas em nenhum cálculo do algoritmo, exceto na verificação de qual de dois pontos tem o menor valor da função objetivo.

O algoritmo baseia-se na seguinte ideia: dado o ponto inicial $\mathbf{x}^{(1)} \in \Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ e o passo inicial $a_1 > 0$, a cada iteração k , o algoritmo analisa todos os pontos da forma $\mathbf{x}^k + a_k d$, onde d são as direções canônicas do espaço \mathbb{R}^n . Se $f(\mathbf{x}^k + a_k d) < f(\mathbf{x}^k)$ para alguma direção canônica d façamos $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k + a_k d$. O comprimento do passo a_k pode ser alterado de acordo com o sucesso ou fracasso da iteração k .

Por exemplo, para funções reais de duas variáveis, segue-se o procedimento a seguir: tentam-se pontos nas direções paralelas aos eixos coordenados, ou seja, pontos ao norte, sul, leste e oeste do ponto inicial, como mostra na Figura 3.1. Se algum desses pontos obtiverem valores menores para a função objetivo, o ponto que possuir o valor mais baixo substituirá o ponto encontrado anteriormente. Se nenhum desses pontos produzirem uma melhora no valor da função objetivo, então se repete o procedimento com uma redução do tamanho do passo.

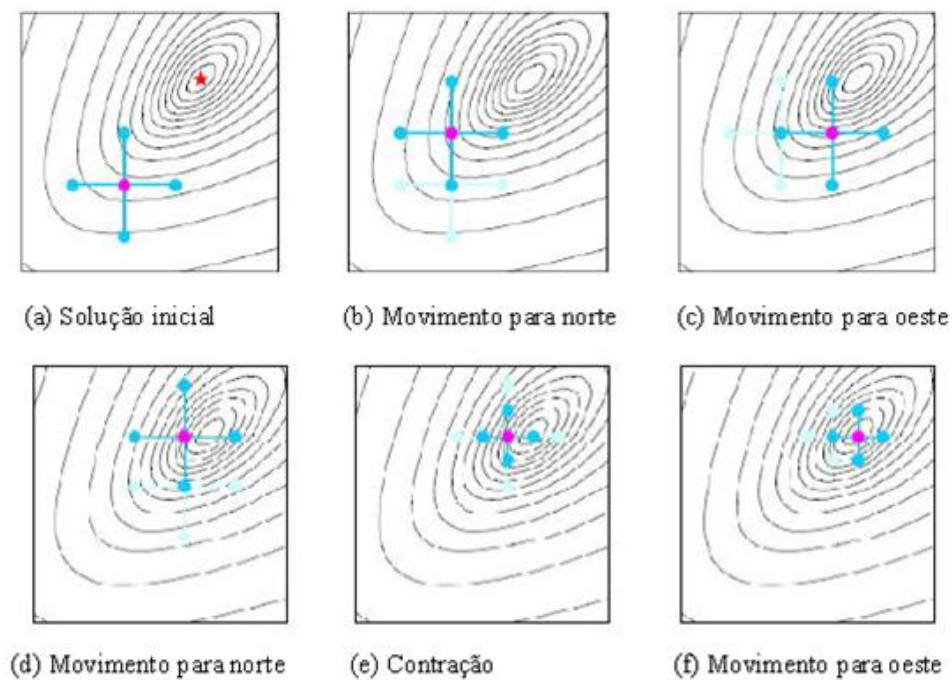


Figura 3.1: Ilustração do Algoritmo da Busca Coordenada.

Fonte: Souza [16], 2010, p. 85.

De Diniz-Ehrhardt, Lopes e Pedroso [2] temos um algoritmo para o Método da Busca Coordenada:

Algoritmo 2: - Busca Coordenada

```

1  Dados  $\mathbf{x}^1 \in \Omega \subseteq \mathbb{R}^n, a_1 > 0$ 
2   $m = n^2$ , onde  $n$  é a dimensão do espaço  $\mathbb{R}^n$ .
3  para  $k = 1, 2, \dots, m$  faça
4  |    $\mathbf{x}^* = \mathbf{x}^k + a_k \cdot d$ , onde  $d$  são as direções canônicas do espaço  $\mathbb{R}^n$ .
5  |   se  $f(\mathbf{x}^*) < f(\mathbf{x}^k)$  então
6  |       |    $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^*$ 
7  |       |    $a_{k+1} = a_k$ 
8  |       |   senão
9  |       |       |    $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k$ 
10 |       |       |    $a_{k+1} = \frac{a_k}{2}$ 
11 |       |   fim
12 |   fim
13 fim
```

3.4 O Método de Hooke Jeeves

O Algoritmo proposto por Hooke e Jeeves (1961) [6] é um algoritmo determinístico de busca local. Este método promove dois tipos de busca: a exploratória e a padrão. A primeira etapa é a busca exploratória. Para isso, a partir de um ponto inicial, o método explora todas as direções de busca para cada variável, selecionando a melhor (onde a função objetivo tem seu valor diminuído). Esta etapa define um novo ponto com um valor melhor para função objetivo. Depois de explorar todas as direções de busca, o método executa a próxima etapa, a busca padrão, também conhecida como de progressão ou aceleração, avançando na direção definida na última iteração até um valor $\alpha > 0$ (fator de aceleração). A partir deste ponto repete-se a primeira etapa até alcançar o próximo ponto. A Figura 3.2 ilustra as duas etapas do método.

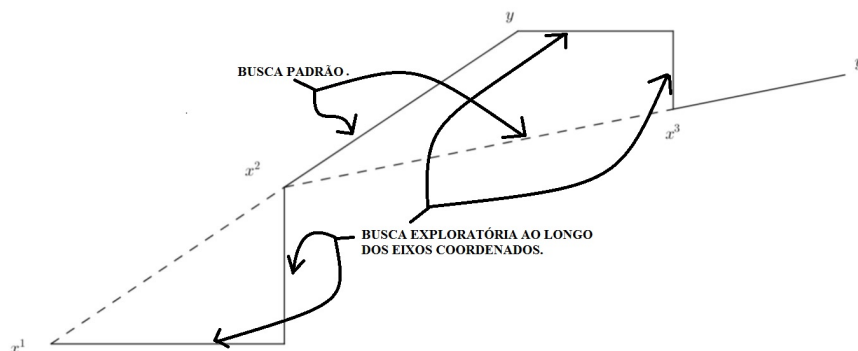


Figura 3.2: Ilustração dos passos do método de Hooke Jeeves.

Fonte: Silva [15], 2011, p.1755.

Conforme a Figura 3.2, a partir do ponto inicial \mathbf{x}^1 , o método executa uma busca exploratória em todas as direções, escolhendo a direção relacionada ao menor valor de $f(x_i)$, $i = 1, 2$, para cada eixo, chegando ao ponto \mathbf{x}^2 . Neste ponto, o método executa uma busca ao longo da direção $(\mathbf{x}^2 - \mathbf{x}^1)$ - multiplicada de um fator de aceleração α , alcançando o ponto resultante \mathbf{y} . A partir deste ponto, o método repete os passos, alcançando \mathbf{y}' , e assim sucessivamente até atender ao critério de parada.

A seguir, de Silva [15], tem-se um algoritmo para o método de Hooke Jeeves:

Algoritmo 3: - Hooke Jeeves

```

1 Passo de Inicialização:
2 Defina  $d_1, \dots, d_n$  como as direções coordenadas. Escolher um escalar  $\epsilon > 0$  para determinar a parada do algoritmo.
   Escolher o tamanho do passo inicial  $\Delta \geq \epsilon$ , e o fator de aceleração  $\alpha > 0$ . Escolha o ponto de partida  $\mathbf{x}^1$ , faça
    $\mathbf{y}^1 = \mathbf{x}^1$  e  $k = j = 1$  e vá ao passo principal.
3 Passo Principal:
4 Passo 1
5 se  $f(\mathbf{y}^i + \Delta d_i) < f(\mathbf{y}^i)$  então
6   | “sucesso”, faça  $\mathbf{y}^{i+1} = \mathbf{y}^i + \Delta d_i$  e vá ao passo 2.
7 fim
8 se  $f(\mathbf{y}^i + \Delta d_i) \geq f(\mathbf{y}^i)$  então
9   | “falha”. Neste caso:
10  | se  $f(\mathbf{y}^i - \Delta d_i) < f(\mathbf{y}^i)$  então
11  |   |  $\mathbf{y}^{i+1} = \mathbf{y}^i - \Delta d_i$  e vá ao passo 2.
12  |   fim
13  | se  $f(\mathbf{y}^i - \Delta d_i) \geq f(\mathbf{y}^i)$  então
14  |   | faça  $\mathbf{y}^{i+1} = \mathbf{y}^i$  e vá ao passo 2.
15  |   fim
16 fim
17 Passo 2
18 se  $j < n$  então
19   | troque  $j$  por  $j + 1$  e repita o passo 1.
20   senão
21     | se  $f(\mathbf{y}^{n+1}) < f(\mathbf{x}^k)$  então
22     |   | vá ao passo 3.
23     |   fim
24     | se  $f(\mathbf{y}^{n+1}) \geq f(\mathbf{x}^k)$  então
25     |   | vá ao passo 4.
26     |   fim
27     fim
28 fim
29 Passo 3
30 Faça  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{y}^{n+1}$ , e  $\mathbf{y}^1 = \mathbf{x}^{k+1} + \alpha(\mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k)$ . Troque  $k$  por  $k + 1$ , faça  $j = 1$  e vá ao passo 1.
31 Passo 4
32 se  $\Delta \leq \epsilon$  então
33   | Pare,  $\mathbf{x}^k$  é a solução.
34   senão
35     | troque  $\Delta$  por  $\frac{\Delta}{2}$ . Faça  $\mathbf{y}^i = \mathbf{x}^k$ ,  $\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k$ , troque  $k$  por  $k + 1$ , faça  $j = 1$  e repita o passo 1.
36     fim
37 fim

```

Observação:

- Os passos 1 e 2 acima descrevem uma busca exploratória;
- No passo 3, há uma aceleração na direção $\mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k$;
- Por fim, no passo 4, o tamanho de α é reduzido.

Capítulo 4

OS MÉTODOS HÍBRIDOS

Buscando melhorar a eficiência do método Luus Jaakola, são apresentadas aqui duas hibridizações. A primeira delas, visa acrescentar o método da Busca Coordenada ao longo das iterações do Luus Jaakola. Esta hibridização foi apresentada em Oliveira [11], onde foi aplicada à minimização de funções não lineares. O objetivo agora, é aplicá-la para o teste de estabilidade apresentado no Capítulo 2. A segunda hibridização testada é similar a primeira. No entanto, acrescenta o método Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Luus Jaakola.

Assim, com as hibridizações propostas, procura-se melhorar a eficiência do método Luus Jaakola, visando melhorar o desempenho computacional deste método aplicado ao problema do teste de estabilidade.

4.1 O Método de Luus Jaakola/Busca Coordenada

O algoritmo Luus Jaakola/Busca Coordenada (LJ/BC) é um método híbrido que adiciona o método da Busca Coordenada ao fim das iterações internas do algoritmo Luus Jaakola [8]. Esse método funciona da seguinte forma: realizam-se os primeiros passos do Luus Jaakola. Quando uma solução é encontrada, ele atualiza este ponto e realiza uma busca coordenada ao seu redor, tentando melhorar este novo ponto, ou não. Com o término da busca coordenada, o método retorna para o Luus Jaakola, verifica se a solução encontrada satisfaz a tolerância desejada. Caso essa tolerância seja alcançada, o algoritmo é encerrado e esse valor é o ponto ótimo. Caso contrário, é realizada a contração do método Luus Jaakola, e os procedimentos são reiniciados.

O Algoritmo 4 é um pseudocódigo para o algoritmo híbrido de LJ/BC:

Algoritmo 4: - Luus Jaakola/Busca Coordenada

```

1  Dados  $\mathbf{x}^0$  - ponto inicial;  $r_a$  - raio inicial de busca;  $n_{in}$  - número máximo de iterações internas por
   loop externo;  $n_{out}$  - número máximo de iterações externas;  $\varepsilon_l$  - Fator de redução da região de
   busca;  $\epsilon$  - tolerância para o critério de parada.
2  para  $i = 1, 2, \dots, n_{out}$  faça
3      para  $j = 1, 2, \dots, n_{in}$  faça
4           $\mathbf{x}^j = \mathbf{x}^0 + \mathbf{R}_j \cdot r_a$ , onde  $\mathbf{R}_j$  é um vetor de números aleatórios entre  $-0,5$  e  $0,5$ .
5          se  $f(\mathbf{x}^j) < f(\mathbf{x}^0)$  então
6              |  $\mathbf{x}^0 = \mathbf{x}^j$ 
7              fim
8           $\mathbf{x}^0 = \text{BuscaCoordenada}(\mathbf{x}^0)$  - Método Busca Coord. é realizado atualizando o ponto  $\mathbf{x}^0$ .
9          se  $f(\mathbf{x}^0) < \epsilon$  então
10             | Pare.
11             fim
12         fim
13      $r_a = (1 - \varepsilon_l) \cdot r_a$ 
14 fim
  
```

4.2 O Método de Luus Jaakola/Hooke Jeeves

O algoritmo Luus Jaakola/Hooke Jeeves (LJ/HJ) é um método híbrido que adiciona o método Hooke Jeeves ao fim das iterações internas do algoritmo Luus Jaakola [8]. O funcionamento deste método híbrido ocorre da seguinte maneira: realizam-se os primeiros passos do Luus Jaakola. Quando uma solução é encontrada, ele atualiza este ponto. O ponto encontrado funciona como a solução inicial para o método Hooke Jeeves. Assim, realiza-se a busca exploratória e a busca padrão por meio do método Hooke Jeeves. Com o término destas buscas, o método retorna para o Luus Jaakola, que verifica se a solução encontrada satisfaz a tolerância desejada. Caso essa tolerância seja alcançada, o algoritmo é encerrado e esse valor é o ponto ótimo. Caso contrário, é realizada a contração do método Luus Jaakola, e os procedimentos são reiniciados.

A seguir, segue um pseudocódigo para o algoritmo híbrido de LJ/HJ:

Algoritmo 5: - Luus Jaakola/Hooke Jeeves

```

1  Dados  $\mathbf{x}^0$  - ponto inicial;  $r_a$  - raio inicial de busca;  $n_{in}$  - número máximo de iterações internas por
   loop externo;  $n_{out}$  - número máximo de iterações externas;  $\varepsilon_l$  - Fator de redução da região de
   busca;  $\epsilon$  - tolerância para o critério de parada.
2  para  $i = 1, 2, \dots, n_{out}$  faça
3      para  $j = 1, 2, \dots, n_{in}$  faça
4           $\mathbf{x}^j = \mathbf{x}^0 + \mathbf{R}_j \cdot r_a$ , onde  $\mathbf{R}_j$  é um vetor de números aleatórios entre  $-0,5$  e  $0,5$ .
5          se  $f(\mathbf{x}^j) < f(\mathbf{x}^0)$  então
6              |  $\mathbf{x}^0 = \mathbf{x}^j$ 
7              fim
8           $\mathbf{x}^0 = \text{HookeJeeves}(\mathbf{x}^0)$  - Método Hooke Jeeves é realizado atualizando o ponto  $\mathbf{x}^0$ .
9          se  $f(\mathbf{x}^0) < \epsilon$  então
10             | Pare.
11             fim
12         fim
13      $r_a = (1 - \varepsilon_l) \cdot r_a$ 
14 fim

```

Capítulo 5

RESULTADOS NUMÉRICOS

O método Luus Jaakola, em conjunto com as hibridizações por meio da técnica de polarização foi testado para três misturas binárias, uma mistura ternária, uma mistura quaternária e uma mistura de 5 componentes, com o objetivo de encontrar todos os pontos estacionários da função distância do teste de estabilidade. Os resultados encontrados foram comparados com os resultados determinados em Souza [16], onde se utilizou a metaheurística enxame de partículas. Para implementação foi utilizado o software Matlab.

Os resultados apresentados neste capítulo se limitam à modelagem termodinâmica do potencial químico (de cada componente) através do modelo *NRTL*. Ressalta-se que um ponto estacionário trivial sempre será a composição global \mathbf{z} , desta maneira inicia-se o algoritmo já polarizando este ponto.

Para as misturas binárias e ternárias não foi necessário a mudança de variável, como apresentado no Capítulo 2. Assim, considerou-se um problema de minimização onde $0 < x_i < 1$. Isso deve-se ao fato das componentes dos pontos estacionários para estas misturas não se apresentarem muito próximos a 0 ou 1, os extremos do intervalo.

Para as misturas de 4 e 5 componentes, a mudança de variável para $x_i = \frac{1}{e^{y^i} + 1}$, foi necessária devido ao grande número de pontos estacionários próximos às extremidades (0 ou 1). Com isso, a região de busca foi ampliada, sem a restrição que foi utilizada nas misturas binárias e ternárias.

Os testes para as misturas binárias, ternária e quaternária, foram realizados em um Notebook Samsung munido de um processador Intel Core *i3*, 4,00 GB de memória RAM. Os testes realizados para a mistura de 5 componentes foram feitos em um Notebook Lenovo munido de um processador Intel Core *i5*, 4,00 GB de memória RAM.

5.1 Misturas Binárias

Os parâmetros do método Luus Jaakola utilizados nas misturas binárias estão apresentados na Tabela 5.1. Em todos os casos utilizou-se estes parâmetros, incluindo as hibridizações.

Tabela 5.1: Parâmetros - Misturas binárias.

Parâmetros - Luus Jaakola e Hibridizações	
ε_l	0,95
ϵ	10^{-7}
n_{in}	500
n_{out}	200
r_a	0,1

Foram testadas 3 misturas binárias.

- mistura *n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)*;
- mistura *n-pentanol (1)/2-metilpentano (2)*;
- mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)*.

A seguir, encontram-se nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 os resultados para a primeira mistura binária testada.

É importante destacar a utilização da técnica da polarização para permitir encontrar todos os pontos estacionários.

5.1.1 Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)

A Tabela 5.2 traz os resultados para a primeira mistura testada, por meio do método Luus Jaakola. Foram utilizados os parâmetros mostrados na Tabela 5.1. O objetivo é encontrar todos os pontos estacionários apresentados em Souza (2010). É apresentado o tempo gasto para encontrar o mínimo e também o número de iterações realizadas.

Tabela 5.2: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1300	517/2
	(0,1268 0,8732)	1,4800	6500/14
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1400	511/2
	(0,0692 0,9308)	0,1200	508/2
	(0,1500 0,8500)	0,1500	511/2
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,1500	574/2
	(0,0692 0,9308)	0,1300	500/2
	(0,1000 0,9000)	0,1300	533/2
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,1500	589/2
	(0,0777 0,9233)	1,6100	6500/14
	(0,0812 0,9188)	1,4800	6500/14

É possível perceber que todos os pontos estacionários apresentados em Souza (2010) foram encontrados, mostrando que o método foi eficiente na localização de todos os mínimos globais para esta mistura.

A Tabela 5.3 traz os resultados utilizando a primeira hibridização apresentada, Luus Jaakola/-Busca Coordenada.

Tabela 5.3: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1300	505/2
	(0,1268 0,8732)	1,4900	6500/14
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0500	154/1
	(0,0692 0,9308)	0,1309	463/1
	(0,1500 0,8500)	0,0600	133/1
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0800	282/1
	(0,0692 0,9308)	0,0710	182/1
	(0,1000 0,9000)	0,1000	290/1
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0700	203/1
	(0,0777 0,9233)	1,6200	6500/14
	(0,0812 0,9188)	1,4900	6500/14

Novamente, todos os pontos estacionários foram encontrados. É possível ver uma melhora, em alguns casos, em relação ao tempo para convergência.

A Tabela 5.4 traz os resultados obtidos pelo método Luus Jaakola/Hooke Jeeves.

Tabela 5.4: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1300	441/1
	(0,1268 0,8732)	1,8500	8000/17
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0600	83/1
	(0,0692 0,9308)	0,1000	269/1
	(0,1500 0,8500)	0,0700	86/1
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0700	119/1
	(0,0692 0,9308)	0,1100	163/1
	(0,1000 0,9000)	0,0400	84/1
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,1100	350/1
	(0,0777 0,9233)	1,8900	7500/16
	(0,0812 0,9188)	0,7200	3000/7

Assim como o método LJ/BC, a segunda hibridização, também ofereceu melhoras em relação ao método Luus Jaakola. Na maioria dos casos gastou-se menos tempo, sendo reduzido o número de iterações para a localização de todos os pontos estacionários.

Portanto, considerando esta primeira mistura, foi possível verificar que todos os métodos abordados encontraram todos os pontos estacionários, mostrando que a metodologia apresentada neste trabalho, além das hibridizações, foram eficientes na minimização do problema abordado.

Também, é notável a eficiência das hibridizações quando comparadas ao método Luus Jaakola sem alterações. O tempo gasto por ambas as hibridizações, que acrescentaram o método da Busca Coordenada e o método Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Luus Jaakola, e também o número de iterações foi reduzido, com a convergência mais rápida para os pontos estacionários.

O método Luus Jaakola/Busca Coordenada obteve, na maioria dos casos, uma convergência mais rápida para os pontos estacionários, quando comparado ao método Luus Jaakola. No entanto, o método Luus Jaakola/Hooke Jeeves, foi mais eficiente, que a primeira hibridização mostrada.

Sendo assim, para a mistura *n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)*, o método mais eficiente na localização de todos os pontos estacionários foi o LJ/HJ, convergindo para a solução em um número menor de iterações e tempo.

5.1.2 Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2)

Os resultados apresentados a seguir referem-se à mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2). A Tabela 5.5 traz os resultados obtidos pelo método Luus Jaakola.

Tabela 5.5: Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2) - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1600	565/2
	(0,1351 0,8649)	1,4660	6500/14
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1240	513/2
	(0,1657 0,8343)	0,1410	500/2
	(0,0688 0,9312)	0,1410	547/2
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	0,1400	524/2
	(0,1582 0,8418)	0,1400	559/2
	(0,0654 0,9346)	0,1250	509/2
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	0,1400	503/2
	(0,1495 0,8505)	0,1410	527/2
	(0,0633 0,9367)	0,1720	650/2
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,1400	593/2
	(0,0792 0,9212)	1,6070	6500/14
	(0,0813 0,9187)	1,4820	6500/14
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,1400	526/2
	(0,0765 0,9276)	1,5710	6500/14
	(0,0813 0,9187)	1,4900	6500/14

Todos os pontos estacionários foram obtidos, mostrando o bom comportamento da metodologia na procura dos minimizadores globais.

Na Tabela 5.6 apresentam-se os resultados encontrados para o método LJ/BC, utilizando-se dos mesmos parâmetros usados pelo método Luus Jaakola.

Tabela 5.6: Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2) - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1300	502/2
	(0,1351 0,8649)	1,4970	6500/14
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1100	339/1
	(0,1657 0,8343)	0,0940	272/1
	(0,0688 0,9312)	0,1250	404/1
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	0,0780	222/1
	(0,1582 0,8418)	0,0780	240/1
	(0,0654 0,9346)	0,1250	414/1
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	0,0470	156/1
	(0,1495 0,8505)	0,1090	376/1
	(0,0633 0,9367)	0,1410	515/2
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,1090	370/1
	(0,0792 0,9212)	1,6220	6500/14
	(0,0813 0,9187)	1,4820	6500/14
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0310	42/1
	(0,0765 0,9276)	1,6100	6500/14
	(0,0813 0,9187)	1,5000	6500/14

Os resultados obtidos pelo método híbrido LJ/BC, novamente mostram melhora em relação ao método Luus Jaakola. Encontrando todos os minimizadores do problema apresentado nesta mistura binária.

O método LJ/HJ tem seus resultados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2) - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1400	507/2
	(0,1351 0,8649)	1,6380	7000/15
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1100	305/1
	(0,1657 0,8343)	0,0620	110/1
	(0,0688 0,9312)	0,0780	162/1
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	0,0630	146/1
	(0,1582 0,8418)	0,0780	164/1
	(0,0654 0,9346)	0,0780	232/1
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	0,0620	130/1
	(0,1495 0,8505)	0,1240	302/1
	(0,0633 0,9367)	0,1410	500/2
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,1100	294/1
	(0,0792 0,9212)	1,5130	6000/13
	(0,0813 0,9187)	0,4830	2000/5
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0780	137/1
	(0,0765 0,9276)	1,0400	4000/9
	(0,0813 0,9187)	2,2300	9500/20

Para esta mistura, todos os pontos foram encontrados por todos os métodos testados. O método híbrido LJ/HJ assim como o método LJ/BC apresentaram resultados melhores se comparados ao método Luus Jaakola.

Com os testes realizados para a mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2), novamente observa-se que o método Luus Jaakola, sem nenhuma hibridização, foi eficiente encontrando todos os pontos estacionários. No entanto, foi inferior quando comparado às hibridizações em relação ao tempo gasto para encontrar os mínimos globais, e também ao número de iterações até a convergência do método para a solução ótima.

Em relação às hibridizações, pode-se concluir que tanto o método LJ/BC quanto o método LJ/HJ tiveram mesma eficiência. Em alguns dos pontos estacionários, a primeira hibridização (LJ/BC) foi mais eficiente. Nos outros casos, a hibridização LJ/HJ foi mais eficiente na convergência para o mínimo.

Mais uma vez, comprova-se a eficiência das hibridizações propostas. Vale ressaltar a importância da técnica da polarização, que facilita a localização de todos os mínimos globais da mistura.

5.1.3 Mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)*

A mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)* tem seus pontos estacionários e resultados para o método Luus Jaakola apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)* - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,1400	635/2
	(0,0942 0,9058)	0,2030	790/2
	(0,5979 0,4021)	0,1300	510/2
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1600	620/2
	(0,0475 0,9525)	0,1600	595/2
	(0,5878 0,4122)	0,1720	634/2
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,1700	629/2
	(0,0352 0,9648)	0,2500	1010/3
	(0,4879 0,5121)	0,1400	541/2
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,1700	565/2
	(0,4000 0,6000)	0,1500	541/2
	(0,0304 0,9696)	0,2200	745/2
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,1560	552/2
	(0,3314 0,6686)	0,1560	554/2
	(0,0285 0,9715)	0,2810	1206/3
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	0,1400	516/2
	(0,2351 0,7649)	0,1400	595/2
	(0,0288 0,9712)	0,2400	1031/3
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	0,1410	592/2
	(0,2000 0,8000)	0,1560	580/2
	(0,0304 0,9696)	0,3280	1140/3
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	0,1500	566/2
	(0,0327 0,9673)	0,2900	1017/3
	(0,1702 0,8298)	0,1600	597/2
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	0,1600	618/2
	(0,0506 0,9494)	0,1700	661/2
	(0,0929 0,9071)	0,1900	659/2
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	0,1800	600/2
	(0,0678 0,9323)	1,5900	7000/15

Como é possível verificar, todos os pontos estacionários foram encontrados. O método Luus Jaakola foi eficiente em encontrar todos estes pontos, em conjunto com a técnica da polarização.

A Tabela 5.9 traz os resultados obtidos para a hibridização LJ/BC.

Tabela 5.9: Mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)* - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0780	256/1
	(0,0942 0,9058)	0,0620	141/1
	(0,5979 0,4021)	0,0780	264/1
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1100	324/1
	(0,0475 0,9525)	0,1100	320/1
	(0,5878 0,4122)	0,1090	300/1
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,1100	216/1
	(0,0352 0,9648)	0,1600	573/2
	(0,4879 0,5121)	0,1200	426/1
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0700	212/1
	(0,4000 0,6000)	0,1100	328/1
	(0,0304 0,9696)	0,2300	640/2
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,1400	509/2
	(0,3314 0,6686)	0,1410	501/2
	(0,0285 0,9715)	0,2650	1011/3
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	0,1240	362/1
	(0,2351 0,7649)	0,1240	515/2
	(0,0288 0,9712)	0,2100	761/2
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	0,1250	468/1
	(0,2000 0,8000)	0,1240	513/2
	(0,0304 0,9696)	0,1710	526/2
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	0,1400	503/2
	(0,0327 0,9673)	0,1600	556/2
	(0,1702 0,8298)	0,1400	506/2
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	0,1300	507/2
	(0,0506 0,9494)	0,1600	527/2
	(0,0929 0,9071)	0,1600	610/2
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	0,1300	504/2
	(0,0678 0,9323)	1,8700	7000/15

O método LJ/BC foi eficiente na busca de todos os pontos estacionários, tendo gasto um número menor de iterações e também de tempo na maioria dos testes.

A seguir, na Tabela 5.10 mostram-se os resultados obtidos por meio da hibridização LJ/HJ para a mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)*.

Tabela 5.10: Mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)* - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	I_{in}/I_{ext}
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0620	122/1
	(0,0942 0,9058)	0,0620	163/1
	(0,5979 0,4021)	0,0470	131/1
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,1110	231/1
	(0,0475 0,9525)	0,1600	530/2
	(0,5878 0,4122)	0,0620	132/1
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,1400	503/2
	(0,0352 0,9648)	0,1800	598/2
	(0,4879 0,5121)	0,1000	258/1
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0800	194/1
	(0,4000 0,6000)	0,1000	267/1
	(0,0304 0,9696)	0,1900	595/2
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,1090	309/1
	(0,3314 0,6686)	0,0620	215/1
	(0,0285 0,9715)	0,1720	572/2
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	0,0620	132/1
	(0,2351 0,7649)	0,1090	416/1
	(0,0288 0,9712)	0,1760	574/2
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	0,0930	153/1
	(0,2000 0,8000)	0,0700	151/1
	(0,0304 0,9696)	0,1710	588/2
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	0,1000	329/1
	(0,0327 0,9673)	0,1400	510/2
	(0,1702 0,8298)	0,1500	530/2
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	0,0700	234/1
	(0,0506 0,9494)	0,1600	503/2
	(0,0929 0,9071)	0,1300	504/2
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	0,0700	137/1
	(0,0678 0,9323)	2,3100	10000/21

O método LJ/HJ foi eficiente encontrando todos os pontos estacionários, e na maioria dos casos, comportou-se melhor que o método Luus Jaakola.

Prevaleceu o método LJ/HJ a partir da análise dos resultados obtidos. Na grande maioria dos mínimos obtidos, este método comportou-se de maneira mais eficiente, encontrando todos os pontos, em menor tempo, e utilizando um número de iterações reduzidos, comparando-se aos outros métodos testados.

Apesar da maior eficiência do método LJ/HJ, a outra hibridização LJ/BC também se mostrou eficaz, considerando que para determinar alguns pontos estacionários foi mais rápida que os outros dois métodos propostos. Estes resultados reforçam que as duas hibridizações melhoraram o desempenho do método Luus Jaakola, tornando-o mais rápido na determinação das soluções do problema do teste de estabilidade.

Apesar de ser menos robusto, também fica claro que o método Luus Jaakola funcionou de maneira consistente, encontrando em todos os casos, todos os pontos estacionários. Apesar do aumento da dificuldade do problema a cada teste realizado, o método converge para a solução em um tempo consideravelmente bom, pois se aproxima dos melhores resultados obtidos para as hibridizações.

5.2 Mistura Ternária

Para testar a eficiência dos métodos apresentados, foi utilizada também uma mistura ternária. Os parâmetros do método Luus Jaakola utilizados para a mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* são os mesmos apresentados na Tabela 5.1, utilizados para as misturas binárias. Foram utilizados estes parâmetros nas hibridizações também testadas para esta mistura.

5.2.1 Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)*

As Tabelas 5.11 e 5.12 apresentam os resultados obtidos para a mistura apresentada por meio do método Luus Jaakola.

Tabela 5.11: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,8200	1398/3
	(0,0698 0,0108 0,9195)	2,6840	4503/10
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,6700	1129/3
(0,200 0,050 0,750)	(0,2000 0,0500 0,7500)	0,6240	1067/3
	(0,2530 0,1748 0,5722)	0,5900	1007/3
	(0,1752 0,0276 0,7972)	2,9020	4855/10
(0,050 0,100 0,850)	(0,0500 0,1000 0,8500)	0,9900	1592/4
	(0,0219 0,0034 0,9747)	2,6520	4500/10
	(0,0298 0,4964 0,4738)	0,7800	1301/3
(0,150 0,100 0,750)	(0,1500 0,1000 0,7500)	0,6550	1075/3
	(0,1544 0,2908 0,5548)	0,6080	1027/3
	(0,0835 0,0071 0,9094)	2,6680	4271/9
(0,200 0,100 0,700)	(0,2000 0,1000 0,7000)	0,6080	1047/3
	(0,2177 0,1838 0,5985)	0,5930	1026/3
	(0,1257 0,0119 0,8624)	2,5970	4545/10
(0,050 0,150 0,800)	(0,0500 0,1500 0,8000)	1,1230	1928/4
	(0,0363 0,3989 0,5649)	0,7180	1256/3
	(0,0190 0,0022 0,9789)	3,0550	5304/11

O aumento do número de componentes na mistura, aumenta a dificuldade de busca dos minimizadores globais. Ainda assim, o método Luus Jaakola mostrou-se eficiente.

Tabela 5.12: Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	$I_{t_{in}}/I_{t_{ext}}$
(0,100 0,150 0,750)	(0,1000 0,1500 0,7500)	0,7020	1209/3
	(0,0895 0,3230 0,5875)	0,6390	1089/3
	(0,0432 0,0032 0,9536)	3,7640	6628/14
(0,150 0,150 0,700)	(0,1500 0,1500 0,7000)	0,7020	1049/3
	(0,1506 0,2353 0,6141)	0,6240	1043/3
	(0,0733 0,0051 0,9216)	3,3900	5688/13
(0,050 0,200 0,750)	(0,0500 0,2000 0,7500)	0,6600	1161/3
	(0,0429 0,3218 0,6353)	0,6710	1185/3
	(0,0184 0,0018 0,9798)	6,0140	8000/17
(0,100 0,200 0,700)	(0,1000 0,2000 0,7000)	0,6500	1105/3
	(0,0965 0,2568 0,6467)	0,6240	1006/3
	(0,0418 0,0028 0,9554)	3,8500	5982/12
(0,200 0,200 0,600)	(0,2000 0,2000 0,6000)	0,6590	1109/3
	(0,1878 0,1126 0,6996)	0,6840	1033/3
	(0,1095 0,0093 0,8812)	3,1600	5558/12
(0,100 0,300 0,600)	(0,1000 0,3000 0,6000)	0,6860	1017/3
	(0,1080 0,1568 0,7352)	0,6430	1042/3
	(0,0471 0,0033 0,9495)	4,0900	6509/14

Novamente, todos os pontos estacionários foram encontrados, comprovando a eficiência do método Luus Jaakola na busca dos mínimos globais deste problema de teste de estabilidade.

As Tabelas 5.13 e 5.14 trazem os resultados obtidos por meio da hibridização LJ/BC.

Tabela 5.13: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	$I_{t_{in}}/I_{t_{ext}}$
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,6500	1012/3
	(0,0698 0,0108 0,9195)	2,5420	4216/9
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,6700	1002/3
(0,200 0,050 0,750)	(0,2000 0,0500 0,7500)	0,5610	883/2
	(0,2530 0,1748 0,5722)	0,5700	884/2
	(0,1752 0,0276 0,7972)	2,5280	4159/9
(0,050 0,100 0,850)	(0,0500 0,1000 0,8500)	0,8300	1275/3
	(0,0219 0,0034 0,9747)	4,6180	7670/16
	(0,0298 0,4964 0,4738)	0,7300	1120/3
(0,150 0,100 0,750)	(0,1500 0,1000 0,7500)	0,6400	1009/3
	(0,1544 0,2908 0,5548)	0,5770	878/2
	(0,0835 0,0071 0,9094)	2,5020	4266/9
(0,200 0,100 0,700)	(0,2000 0,1000 0,7000)	0,5770	890/2
	(0,2177 0,1838 0,5985)	0,4990	773/2
	(0,1257 0,0119 0,8624)	2,2480	3806/8
(0,050 0,150 0,800)	(0,0500 0,1500 0,8000)	0,7800	1190/3
	(0,0363 0,3989 0,5649)	0,6500	1069/3
	(0,0190 0,0022 0,9789)	13,9400	17015/35

A Tabela 5.14 traz a continuação dos resultados para o método LJ/BC. É possível analisar que todos os pontos estacionário foram encontrados. Assim como o método Luus Jaakola, esta hibridização está sendo eficiente na resolução do teste de estabilidade para esta mistura ternária.

Tabela 5.14: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	$I_{t_{in}}/I_{t_{ext}}$
(0,100 0,150 0,750)	(0,1000 0,1500 0,7500)	0,6550	1031/3
	(0,0895 0,3230 0,5875)	0,6200	1014/4
	(0,0432 0,0032 0,9536)	3,3600	5835/12
(0,150 0,150 0,700)	(0,1500 0,1500 0,7000)	0,4830	738/2
	(0,1506 0,2353 0,6141)	0,6080	883/2
	(0,0733 0,0051 0,9216)	3,0810	4788/10
(0,050 0,200 0,750)	(0,0500 0,2000 0,7500)	0,6200	1043/3
	(0,0429 0,3218 0,6353)	0,6400	1051/3
	(0,0184 0,0018 0,9798)	11,0950	6000/13
(0,100 0,200 0,700)	(0,1000 0,2000 0,7000)	0,5800	843/2
	(0,0965 0,2568 0,6467)	0,6090	1004/3
	(0,0418 0,0028 0,9554)	2,9100	4663/10
(0,200 0,200 0,600)	(0,2000 0,2000 0,6000)	0,6320	851/2
	(0,1878 0,1126 0,6996)	0,6360	1009/3
	(0,1095 0,0093 0,8812)	2,7010	4683/10
(0,100 0,300 0,600)	(0,1000 0,3000 0,6000)	0,6400	1013/3
	(0,1080 0,1568 0,7352)	0,6070	862/2
	(0,0471 0,0033 0,9495)	3,4310	5410/11

É importante notar, que na maioria dos pontos estacionários, o resultado obtido pelo método LJ/BC foi melhor que os resultados obtidos para o método Luus Jaakola. Para concluir os testes realizados para esta mistura ternária, os resultados obtidos para o método LJ/HJ são apresentados nas Tabelas 5.15 e 5.16.

Tabela 5.15: Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	$I_{t_{in}}/I_{t_{ext}}$
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,6200	1006/3
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,9670	1533/4
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,6300	1014/3
(0,200 0,050 0,750)	(0,2000 0,0500 0,7500)	0,4680	781/2
	(0,2530 0,1748 0,5722)	0,3590	598/2
	(0,1752 0,0276 0,7972)	1,4820	2394/5
(0,050 0,100 0,850)	(0,0500 0,1000 0,8500)	0,6200	1030/3
	(0,0219 0,0034 0,9747)	1,3100	2000/5
	(0,0298 0,4964 0,4738)	0,6600	1091/3
(0,150 0,100 0,750)	(0,1500 0,1000 0,7500)	0,5770	1016/3
	(0,1544 0,2908 0,5548)	0,4680	776/2
	(0,0835 0,0071 0,9094)	0,7950	1235/3
(0,200 0,100 0,700)	(0,2000 0,1000 0,7000)	0,4990	829/2
	(0,2177 0,1838 0,5985)	0,4210	700/2
	(0,1257 0,0119 0,8624)	0,6990	1005/3
(0,050 0,150 0,800)	(0,0500 0,1500 0,8000)	0,7200	1235/3
	(0,0363 0,3989 0,5649)	0,5920	1005/3
	(0,0190 0,0022 0,9789)	0,9360	1502/4

O método Hooke Jeeves contribui em sua hibridização com o Luus Jaakola (LJ/HJ) reduzindo o tempo gasto e o número de iterações na localização dos pontos estacionários desta mistura ternária.

Tabela 5.16: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,100 0,150 0,750)	(0,1000 0,1500 0,7500)	0,6400	1043/3
	(0,0895 0,3230 0,5875)	0,4300	710/2
	(0,0432 0,0032 0,9536)	1,3300	2151/5
(0,150 0,150 0,700)	(0,1500 0,1500 0,7000)	0,3740	581/2
	(0,1506 0,2353 0,6141)	0,3120	507/2
	(0,0733 0,0051 0,9216)	0,9500	1533/4
(0,050 0,200 0,750)	(0,0500 0,2000 0,7500)	0,5800	979/2
	(0,0429 0,3218 0,6353)	0,4900	826/2
	(0,0184 0,0018 0,9798)	1,5300	1554/4
(0,100 0,200 0,700)	(0,1000 0,2000 0,7000)	0,4490	719/2
	(0,0965 0,2568 0,6467)	0,5600	910/2
	(0,0418 0,0028 0,9554)	1,6300	2500/6
(0,200 0,200 0,600)	(0,2000 0,2000 0,6000)	0,4200	653/2
	(0,1878 0,1126 0,6996)	0,5440	924/2
	(0,1095 0,0093 0,8812)	1,0700	1773/4
(0,100 0,300 0,600)	(0,1000 0,3000 0,6000)	0,4700	687/2
	(0,1080 0,1568 0,7352)	0,3420	549/2
	(0,0471 0,0033 0,9495)	1,4600	2414/5

Verifica-se que para a mistura ternária, o aumento na dimensão do problema, pode dificultar mais a localização de todos os pontos estacionários. Como ocorreu com todas as misturas binárias, todos os métodos encontraram todos os mínimos globais para a mistura ternária *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)*.

O método Luus Jaakola obteve o pior resultado, em relação a tempo e número de iterações, do que as duas hibridizações também testadas. Novamente, este método mostra-se eficiente na minimização da função objetivo para esta mistura, no entanto, ele é inferior em comparação às hibridizações propostas neste trabalho.

A hibridização LJ/BC foi melhor em poucos casos se comparada ao método híbrido LJ/HJ. Apesar disso, ela comportou-se melhor se for analisada em conjunto com o método Luus Jaakola. O acréscimo da Busca Coordenada contribuiu para uma melhor convergência do algoritmo Luus Jaakola.

Com os resultados analisados, percebe-se que o método LJ/HJ teve o melhor desempenho na localização dos pontos estacionários desta mistura ternária. A eficiência é comprovada visualizando o tempo gasto, além do número de iterações realizadas pelo método. Assim, esta hibridização contribuiu de maneira mais eficiente para obtenção de melhores resultados para a mistura ternária *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* analisada.

5.3 Mistura Quaternária

Para a mistura quaternária *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) foi realizada uma análise de um parâmetro do método Luus Jaakola, o parâmetro ε_l . Assim, foram feitas duas avaliações para esta mistura. As Tabelas 5.17 e 5.18 apresentam os valores utilizados.

Tabela 5.17: Parâmetros - Mistura quaternária.

Parâmetros - Luus Jaakola e Hibridizações	
ε_l	0,95
ϵ	10^{-7}
n_{in}	600
n_{out}	200
r_a	2,0

A Tabela 5.17 mostra que foram mantidos os parâmetros utilizados para as misturas binárias e ternária, apenas com o aumento do número de iterações internas n_{in} , para garantir a convergência do método encontrando os pontos estacionários, e no valor do raio de busca r_a .

Neste caso, como foi feita a mudança de variável para este problema, a região de busca foi ampliada, conseqüentemente, foi necessário um aumento do raio de busca para a localização dos pontos estacionários. Inicialmente, manteve-se o coeficiente de redução da região de busca ε_l , aumentando apenas o valor do raio de busca r_a .

Tabela 5.18: Parâmetros - Mistura quaternária.

Parâmetros - Luus Jaakola e Hibridizações	
ε_l	0,20
ϵ	10^{-7}
n_{in}	600
n_{out}	200
r_a	2,0

Na Tabela 5.18 é possível notar a redução do coeficiente ε_l . Esta mudança busca aumentar a região de busca, facilitando a procura dos pontos estacionários para o problema do teste de estabilidade.

5.3.1 Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)

Nestes testes foram utilizados os parâmetros da Tabela 5.17. Os resultados apresentados na Tabela 5.19 foram realizados para o método Luus Jaakola.

Tabela 5.19: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	2,1680	1962/4
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	81,3620	68976/115
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	133,6070	114402/191
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,2500 0,2500 0,2500 0,2500)	1,6800	1461/3
	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	2,9800	2507/5
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	89,7700	76461/128
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,1480 0,0520 0,7000 0,1000)	82,5500	72885/122
	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	81,6660	70165/117
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	93,5120	84220/141
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,2500 0,1500 0,4000 0,2000)	2,4010	2091/4
	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	2,0710	1804/4
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	88,1090	79245/133
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2500 0,1500 0,3500 0,2500)	2,2000	1918/4
	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	1,6310	1408/3
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	88,4730	78794/132

Mais uma vez, o aumento do número de componentes na mistura, traz um aumento na dificuldade do problema. Apesar disso, o método Luus Jaakola conseguiu encontrar todos os pontos estacionários para esta mistura quaternária.

A seguir, são exibidos os resultados encontrados para a mistura de 4 componentes na Tabela 5.20 pela hibridização LJ/BC.

Tabela 5.20: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	2,1520	1815/4
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	91,0420	80887/135
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	131,2900	117033/196
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,2500 0,2500 0,2500 0,2500)	1,6340	1257/3
	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	2,5740	1944/4
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	95,4710	81680/137
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,1480 0,0520 0,7000 0,1000)	86,8550	62420/105
	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	91,3240	75320/126
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	97,7400	84212/141
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,2500 0,1500 0,4000 0,2000)	1,8700	1557/3
	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	2,2400	1784/3
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	96,5130	85256/143
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2500 0,1500 0,3500 0,2500)	2,3500	1806/4
	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	1,5140	1232/3
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	88,4410	75038/126

Foi possível observar a rápida convergência para alguns pontos estacionários, e a demora para outros. Este fato deve-se à proximidade das extremidades (0 ou 1) de alguns valores dos pontos estacionários. Ainda assim, todos os mínimos globais foram encontrados por meio do método LJ/BC.

A Tabela 5.21 traz os resultados obtidos para o método LJ/HJ.

Tabela 5.21: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	2,3710	1823/4
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	80,3870	70774/118
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	123,5520	103745/173
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,2500 0,2500 0,2500 0,2500)	1,5910	1210/3
	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	2,4960	1819/4
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	86,6900	76657/128
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,1480 0,0520 0,7000 0,1000)	78,0630	69337/116
	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	76,1580	67212/113
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	85,7860	77082/129
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,2500 0,1500 0,4000 0,2000)	2,1530	1792/3
	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	1,7320	1371/3
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	103,8180	76791/128
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2500 0,1500 0,3500 0,2500)	2,2150	1801/4
	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	1,6060	1267/3
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	124,1390	77814/130

Assim como no método LJ/BC, os resultados encontrados para esta hibridização apresentou pontos estacionários de difícil localização. São pontos próximos as extremidades, o que aumentou ainda mais a dificuldade do problema desta mistura de 4 componentes.

5.3.2 Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)

Para os resultados apresentados a seguir, os parâmetros utilizados referem-se à Tabela 5.18. Foi realizado apenas a troca no coeficiente ε_l , aumentando assim a região de busca para o método Luus Jaakola.

A Tabela 5.22 traz os resultados para o método Luus Jaakola com esta mudança de parâmetro.

Tabela 5.22: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	3,6660	2699/5
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	22,6660	18491/31
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	41,3090	36196/61
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,2500 0,2500 0,2500 0,2500)	2,4020	1845/4
	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	4,1340	2607/5
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	32,8840	28664/48
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,1480 0,0520 0,7000 0,1000)	21,6070	19244/33
	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	22,0590	19713/33
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	35,5680	31617/53
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,2500 0,1500 0,4000 0,2000)	2,0130	1816/4
	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	2,6050	2060/4
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	25,8810	23343/39
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2500 0,1500 0,3500 0,2500)	2,3870	2169/4
	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	2,9180	2032/4
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	25,7410	23070/39

É possível observar uma grande melhora em relação aos primeiros parâmetros utilizados. Os pontos estacionários foram encontrados de maneira mais rápida a partir do aumento da região de busca para o método Luus Jaakola.

O método LJ/BC também foi testado para a mistura de 4 componentes com esta mudança no parâmetro. Seus resultados encontram-se na Tabela 5.23 a seguir.

Tabela 5.23: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	3,0110	2538/5
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	21,1850	18970/32
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	27,2380	23133/39
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,2500 0,2500 0,2500 0,2500)	2,1690	1846/4
	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	3,2910	2515/5
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	26,8480	23196/39
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,1480 0,0520 0,7000 0,1000)	21,1380	18785/32
	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	19,4380	17296/29
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	42,2140	31885/54
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,2500 0,1500 0,4000 0,2000)	3,7750	2690/5
	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	2,4490	2008/4
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	27,7440	24121/41
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2500 0,1500 0,3500 0,2500)	3,2290	2541/5
	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	2,3810	1915/4
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	32,1970	26062/44

Todos os pontos estacionários foram encontrados por este método. Foi gasto um tempo menor em relação ao parâmetro utilizado anteriormente. O método apresentou algumas melhoras em relação ao Luus Jaakola, e em alguns casos, obteve um resultado pior, gastando mais tempo e um maior número de iterações.

Assim como a hibridização LJ/BC, a segunda hibridização LJ/HJ sofreu a mudança de parâmetro. Os resultados encontram-se na Tabela 5.24.

Tabela 5.24: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	2,5020	2018/4
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	22,1440	18581/31
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	38,0190	30694/52
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,2500 0,2500 0,2500 0,2500)	2,2000	1809/4
	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	3,0130	2375/4
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	22,8540	20157/34
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,1480 0,0520 0,7000 0,1000)	20,6570	17827/30
	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	19,3020	17023/29
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	36,8470	29755/50
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,2500 0,1500 0,4000 0,2000)	2,1500	1824/4
	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	2,3740	1930/4
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	27,1490	20367/34
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2500 0,1500 0,3500 0,2500)	2,2100	1848/4
	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	2,5430	1802/4
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	23,2590	20359/34

Mais uma vez, todos os pontos estacionários foram encontrados. Como foi notado nas Tabelas 5.22, 5.23 e 5.24, a mudança no parâmetro de redução do espaço de busca melhorou os resultados obtidos para a mistura de 4 componentes. Assim, tem-se um parâmetro mais adequado quando a região de busca é ampliada.

Desta forma, para a mistura de 4 componentes são necessárias duas análises, devido aos diferentes parâmetros adotados para o método Luus Jaakola e suas hibridizações.

Para o primeiro conjunto de parâmetros referentes à Tabela 5.17, é possível perceber uma oscilação em relação aos resultados. Em alguns casos, o método Luus Jaakola foi mais eficiente. O método LJ/BC foi também melhor em outros pontos estacionários. Mas, o método LJ/HJ convergiu em menos tempo na maior parte dos mínimos encontrados.

Também é notado que, para alguns pontos estacionários, o método híbrido LJ/HJ utilizou um número menor de iterações, quando comparado aos outros métodos, no entanto, o tempo gasto foi superior.

Com este primeiro parâmetro adotado para o método Luus Jaakola, foi possível ver um grande tempo gasto na minimização da função objetivo para os pontos próximos aos extremos (0 ou 1).

Quando realizou-se a mudança no coeficiente ε_l , o tempo gasto para encontrar estes pontos

estacionários, sofreu uma grande redução, mostrando uma melhor escolha com o uso deste parâmetro para o método Luus Jaakola.

Considerando os resultados obtidos com os parâmetros da Tabela 5.18 os métodos híbridos obtiveram um desempenho melhor que o método Luus Jaakola. Tanto o LJ/BC quanto o LJ/HJ foram melhores na maioria dos pontos estacionários obtidos, em tempo gasto e número de iterações.

Mais uma vez, o método híbrido LJ/HJ apresentou um número maior de resultados mais rápidos. No entanto, a hibridização LJ/BC também obteve ótimos resultados.

Para esta mistura de 4 componentes, foi possível verificar a influência da escolha de um parâmetro nos resultados obtidos. Ambos os parâmetros utilizados obtiveram êxito na localização de todos os pontos estacionários, mas o segundo conjunto de parâmetros, referentes à Tabela 5.18, mostrou que, para este problema, um aumento na região de busca fornece melhores soluções para o problema. Portanto, a escolha dos parâmetros podem melhorar os resultados, assim reduzindo o tempo gasto na busca dos mínimos globais.

5.4 Mistura de 5 componentes

Para a mistura de 5 componentes *n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água(5)* foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 5.18. Como estes parâmetros apresentaram melhores resultados do que os apresentados na Tabela 5.17, é mais adequado utilizá-los, tendo em vista a grande melhora fornecida por esta alteração.

5.4.1 Mistura *n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água(5)*

A Tabela 5.25 traz os resultados para o método Luus Jaakola para a mistura de 5 componentes.

Tabela 5.25: Mistura *n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5)* - LJ.

Luus Jaakola			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,500 0,100 0,200)	(0,0698 0,0226 0,8108 0,0515 0,0452)	24,1100	25968/44
	(0,0243 5,4504 $\times 10^{-4}$ 0,0017 0,0355 0,9379)	24,1630	26271/44
(0,148 0,052 0,540 0,080 0,180)	(0,0690 0,0226 0,8221 0,0430 0,0432)	20,5070	22143/37
	(0,0231 4,8103 $\times 10^{-4}$ 0,0014 0,0289 0,9461)	23,5630	25675/43
(0,148 0,052 0,560 0,080 0,160)	(0,0799 0,0268 0,7940 0,0485 0,0504)	20,7510	22587/38
	(0,0249 5,5190 $\times 10^{-4}$ 0,0016 0,0314 0,9416)	29,3990	31105/52
(0,148 0,052 0,500 0,120 0,180)	(0,1360 0,0392 0,1516 0,1555 0,5179)	19,7900	21608/37
	(0,0295 8,2508 $\times 10^{-4}$ 0,0027 0,0493 0,9177)	22,3910	24459/41
	(0,1186 0,0411 0,6419 0,0941 0,1043)	20,6950	22297/38
	(0,1117 0,0384 0,6683 0,0890 0,0925)	18,7740	20535/35
(0,148 0,052 0,520 0,100 0,180)	(0,0260 6,1819 $\times 10^{-4}$ 0,0019 0,0383 0,9332)	24,1170	26325/44
	(0,1626 0,0563 0,4065 0,1149 0,2598)	20,6410	22535/38
	(0,1622 0,0530 0,2681 0,1285 0,3882)	28,2670	30848/52
	(0,0796 0,0263 0,7840 0,0577 0,0524)	37,3850	39221/66

Todos os pontos estacionários foram encontrados pelo método Luus Jaakola, que apesar da complexidade do problema, comportou-se de maneira eficiente em todos os problemas apresentados.

Os resultados obtidos para o método LJ/BC são exibidos na Tabela 5.26. É importante destacar a contribuição da Busca Coordenada para a minimização deste problema do teste de estabilidade, encontrando todos os mínimos globais, e, na maioria dos casos, reduzindo o tempo gasto em consideração ao método Luus Jaakola.

Tabela 5.26: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5) - LJ/BC.

LJ/BC			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,500 0,100 0,200)	(0,0698 0,0226 0,8108 0,0515 0,0452)	25,7190	26769/45
	(0,0243 5,4504 $\times 10^{-4}$ 0,0017 0,0355 0,9379)	20,8840	22237/38
(0,148 0,052 0,540 0,080 0,180)	(0,0690 0,0226 0,8221 0,0430 0,0432)	24,7540	26045/44
	(0,0231 4,8103 $\times 10^{-4}$ 0,0014 0,0289 0,9461)	29,0780	28579/48
(0,148 0,052 0,560 0,080 0,160)	(0,0799 0,0268 0,7940 0,0485 0,0504)	26,8130	27369/46
	(0,0249 5,5190 $\times 10^{-4}$ 0,0016 0,0314 0,9416)	27,3440	27720/47
(0,148 0,052 0,500 0,120 0,180)	(0,1360 0,0392 0,1516 0,1555 0,5179)	19,1500	20653/35
	(0,0295 8,2508 $\times 10^{-4}$ 0,0027 0,0493 0,9177)	19,2660	20701/35
	(0,1186 0,0411 0,6419 0,0941 0,1043)	17,9590	19316/33
	(0,1117 0,0384 0,6683 0,0890 0,0925)	21,4610	23020/39
(0,148 0,052 0,520 0,100 0,180)	(0,0260 6,1819 $\times 10^{-4}$ 0,0019 0,0383 0,9332)	22,1360	23614/40
	(0,1626 0,0563 0,4065 0,1149 0,2598)	23,7280	25714/43
	(0,1622 0,0530 0,2681 0,1285 0,3882)	29,8530	31140/52
	(0,0796 0,0263 0,7840 0,0577 0,0524)	16,9140	18090/31

O último teste realizado traz o método LJ/HJ para a mistura de 5 componentes. Os resultados são apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5) - LJ/HJ.

LJ/HJ			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	It_{in}/It_{ext}
(0,148 0,052 0,500 0,100 0,200)	(0,0698 0,0226 0,8108 0,0515 0,0452)	30,1480	27779/47
	(0,0243 5,4504 $\times 10^{-4}$ 0,0017 0,0355 0,9379)	20,0320	20637/35
(0,148 0,052 0,540 0,080 0,180)	(0,0690 0,0226 0,8221 0,0430 0,0432)	22,3670	23240/39
	(0,0231 4,8103 $\times 10^{-4}$ 0,0014 0,0289 0,9461)	26,1330	26098/44
(0,148 0,052 0,560 0,080 0,160)	(0,0799 0,0268 0,7940 0,0485 0,0504)	23,7890	24159/41
	(0,0249 5,5190 $\times 10^{-4}$ 0,0016 0,0314 0,9416)	28,3210	27699/47
(0,148 0,052 0,500 0,120 0,180)	(0,1360 0,0392 0,1516 0,1555 0,5179)	20,2730	21049/36
	(0,0295 8,2508 $\times 10^{-4}$ 0,0027 0,0493 0,9177)	19,8660	21062/36
	(0,1186 0,0411 0,6419 0,0941 0,1043)	20,4310	21314/36
	(0,1117 0,0384 0,6683 0,0890 0,0925)	19,7980	19810/34
(0,148 0,052 0,520 0,100 0,180)	(0,0260 6,1819 $\times 10^{-4}$ 0,0019 0,0383 0,9332)	19,6720	20707/35
	(0,1626 0,0563 0,4065 0,1149 0,2598)	21,1940	22415/38
	(0,1622 0,0530 0,2681 0,1285 0,3882)	31,8440	31317/53
	(0,0796 0,0263 0,7840 0,0577 0,0524)	28,7420	28809/49

Como foi possível observar, o método LJ/HJ também foi eficiente para esta mistura de 5 componentes, encontrando todos os pontos estacionários. Cabe ressaltar que com a mudança de variável, ocorreu uma ampliação da região de busca. Assim, foi necessário obter uma maior área de busca para o método Luus Jaakola. Assim, a alteração dos parâmetros contribuiu para melhores resultados.

Com os resultados apresentados para esta mistura, é possível perceber uma diferença no comportamento dos métodos. O método Luus Jaakola, teve melhor desempenho em alguns pontos estacionários encontrados. Nesta mistura, ele se comportou muito bem, tendo todos seus resultados um tempo e número de iterações pequeno.

O método LJ/BC também apresentou melhores resultados que o método híbrido LJ/HJ. Em alguns casos, este método apresentou-se de maneira mais robusta do que os outros métodos testados, sendo inferior que o método Luus Jaakola na localização de alguns mínimos globais.

Para esta mistura, o método menos robusto foi o LJ/HJ, tendo sido melhor em um número reduzido de pontos estacionários. Vale a pena ressaltar, que todos os métodos foram eficientes, encontrando todos os pontos mínimos para a mistura *n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água (5)*.

Este último teste realizado mostrou uma similaridade nos resultados obtidos. Todos os métodos apresentaram bons resultados, e o uso dos parâmetros da Tabela 5.18 ajudaram a manter a qualidade deste resultado.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões acerca do trabalho, e também uma perspectiva para trabalhos futuros a partir do tema abordado.

6.1 Conclusões

O objetivo a ser alcançado neste trabalho foi avaliar a eficiência da metodologia proposta neste problema termodinâmico apresentado, verificando qual dos métodos comportou-se de maneira mais eficaz na resolução do problema do teste de estabilidade das misturas testadas.

Para que fosse realizada uma melhor comparação entre os métodos, além de todos utilizarem os mesmos parâmetros apresentados nas Tabelas 5.1, 5.17 e 5.18, para o valor inicial \mathbf{x}_0 , todos os métodos testados partiram do mesmo ponto, para cada ponto estacionário encontrado.

A partir dos resultados apresentados, foi possível fazer uma análise da metodologia proposta neste trabalho e avaliar a qualidade dos resultados obtidos.

De modo geral, todos os métodos testados podem ser considerados eficientes, por encontrarem todos os pontos estacionários para as misturas apresentadas. É possível verificar, no entanto, que as duas hibridizações apresentaram, em sua maioria, resultados melhores que o método Luus Jaakola.

Verificou-se claramente, no Capítulo 5 a grande contribuição da associação do Luus Jaakola com o método da Busca Coordenada e também com o Hooke Jeeves, a ponto de determinarem os pontos estacionários da função distância em um tempo reduzido com um menor número de iterações.

Além disso, é possível afirmar que a hibridização LJ/HJ foi mais eficiente se comparada também com a hibridização LJ/BC. Os resultados mostram um tempo menor gasto e também o número de iterações inferior com o acréscimo do método Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Luus Jaakola.

Portanto, conclui-se que a metodologia proposta é uma boa ferramenta para a análise global da estabilidade de fases, onde todos os pontos estacionários da chamada função distância do plano tangente

à energia livre de Gibbs são necessários.

6.2 Trabalhos Futuros

A partir dos testes já realizado utilizando a metodologia apresentada neste trabalho, é possível trabalhar com outros métodos de otimização e também outras hibridizações, além de trabalhar em outras misturas acima de 5 componentes. Algumas propostas são mostradas a seguir.

- Utilização de misturas de 6 e mais componentes;
- Utilização da metaheurística Simulated Annealing no problema do teste de estabilidade, na busca de todos os pontos estacionários;
- Proposição de hibridizações envolvendo o Método Simulated Annealing, em conjuntos com o Método da Busca Coordenada e Hooke Jeeves;
- Utilização do Método Simplex Nelder Mead no problema do teste de estabilidade;
- Estudo dos parâmetros dos métodos propostos, buscando um melhor ajuste para o problema trabalhado.

É importante destacar que algumas destas propostas já estão sendo trabalhadas, e outras já foram testadas, como o uso do método Nelder Mead no problema do teste de estabilidade presente em Oliveira, Souza (2013) [10].

Referências Bibliográficas

- [1] Baker, L. E.; Pierce, A.C.; Lukes, K. D. *Gibbs energy analysis of phase equilibria*. Soc. Pet. Eng. J., v. 22, n. 5, p. 731-724, oct. 1982.
- [2] Diniz-Ehrhardt, Maria Aparecida; Lopes, Véra Lucia da Rocha; Pedroso, Lucas Garcia. *Métodos sem derivadas para minimização irrestrita*. Disponível em: www.sbmac.org.br/notas.php. Acesso: 12 de jan. de 2015.
- [3] Gibbs, J. W. *On the equilibrium of heterogeneous substances*. In: Scientific papers of J. Willard Gibbs, v. I.: thermodynamics. London: Longmans ; Green and Co., 1906.
- [4] Henderson, N.; Freitas, L.; Platt, G. M. *Prediction of critical points: a new methodology using global optimization*. AIChE Journal, v. 50, n. 6, p. 1300-1314, 2004.
- [5] Henderson, N., Sacco, W. F., Platt, G. M. *Finding more than one root of nonlinear equations via a polarization technique: an application to double retrograde vaporization*. Chemical Engineering Research and Design, v. 88, n.5-6, p. 551-561, 2010.
- [6] Hooke, R.; Jeeves. T. A. *Direct search solution of numerical and statistical problems*. Journal of the Association for Computing Machinery, v. 8. p. 212-229, 1961.
- [7] Lucia, A., DiMaggio, P. A., Bellows, M. L. and Octavio L. M. *The Phase Behavior of n-Alkane Systems*. Computers and Chemical Engineering, 29, 2363-2379, 2005.
- [8] Luus, R.; Jaakola, T. *Optimization by direct search and systematic reduction of the size of search region*. AIChE Journal, vol. 19, 1973.
- [9] Michelsen, M. L. *The Isothermal Flash Problem. Part I - Stability Analysis. Part II - Phase Split Calculation*. Fluid Phase Equilibria 9, 1-19, 21-40, 1982.
- [10] Oliveira, M. B., Souza, J. S. *Aplicação dos Algoritmos Nelder Mead e Enxame de Partículas na Resolução de um Problema Termodinâmico*. In: XVI Encontro de Modelagem Computacional/ IV Encontro de Ciência e Tecnologia de Materias/ III Encontro Regional de Matemática Aplicada e Computacional. Ilhéus - BA. Anais do XVI EMC, 2013.
- [11] Oliveira, M. B., Souza, J. S., Viana, P. E. S. *Comparação entre os algoritmos Luus Jaakola e Nelder Mead na busca de minimizadores globais*. In: XVII Encontro Nacional de Modelagem Com-

- putacional/ V Encontro de Ciência e Tecnologia de Materiais. Petrópolis - RJ. Anais do XVII EMC, 2014.
- [12] Prausnitz, J.; Lichtenthaler, R. N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. New Jersey: Prentice Hall, 1986.
- [13] Renon, H.; Prausnitz, J. M. *Local composition in thermodynamics excess functions for liquid mixtures*. AIChE Journal, v.14, p. 135-144, 1968.
- [14] Silva, M. R. *Um Novo Método Híbrido Aplicado à Solução de Sistemas Não-Lineares com Raízes Múltiplas*. Tese de Doutorado, UERJ, Nova Friburgo, RJ, 2009.
- [15] Silva, M. R. *Um Novo Método Híbrido Aplicado à Solução de Sistemas Não-Lineares com Raízes Múltiplas*. In: XLIII Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional - SBPO, 2011, Ubatuba - SP. XLIII Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional - SBPO, 2011.
- [16] Souza, J. S. *Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo com o método do conjunto gerador*. Tese de Doutorado, IPRJ-UERJ, 2010.
- [17] Sun, A. C. and Seider, W. D. *Homotopy-Continuation Method for Stability Analysis in the Global Minimization of Gibbs Free Energy*. Fluid Phase Equilibria, 103, 213-249, 1995.
- [18] Stadtherr, M. A.; Schnepper, C.A.; Brennecke, J. F. *Robust phase stability analysis using interval methods*. AIChE Symp. Ser., v. 91, n. 304, p. 356-359, 1995.
- [19] Vidal, J. *Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière*. Paris:Technip, 1997.