

**Universidade Federal Fluminense**

**MATEUS BRAGA OLIVEIRA**

**A Proposta de um Método Híbrido Baseado no  
Recozimento Simulado para a Resolução do Problema  
de Estabilidade Termodinâmica**

VOLTA REDONDA

2017

MATEUS BRAGA OLIVEIRA

**A Proposta de um Método Híbrido Baseado no  
Recozimento Simulado para a Resolução do Problema  
de Estabilidade Termodinâmica**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Modelagem Computacional.

Orientador:

Thiago Jordem Pereira

Coorientador:

Joviana Sartori de Souza

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

VOLTA REDONDA

2017

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM

O48p Oliveira, Mateus Braga  
A Proposta de um Método Híbrido Baseado no Recozimento Simulado para a Resolução do Problema de Estabilidade Termodinâmica / Mateus Braga Oliveira; Thiago Jordem Pereira, orientador; Joviana Sartori de Souza, coorientadora. Volta Redonda, 2017.  
114 f.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2017.

1. Otimização. 2. Metaheurística Híbrida. 3. Termodinâmica. 4. Modelagem Computacional. 5. Produção intelectual. I. Título II. Pereira, Thiago Jordem, orientador. III. Souza, Joviana Sartori de, coorientadora. IV. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda.

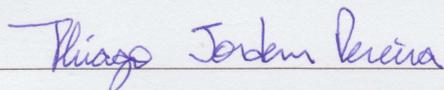
CDD -

A Proposta de um Método Híbrido Baseado no Recozimento Simulado  
para a Resolução do Problema de Estabilidade Termodinâmica

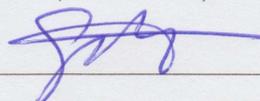
Mateus Braga Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Modelagem Computacional em Ciência e Tecnologia. Área de Concentração: Modelagem Computacional.

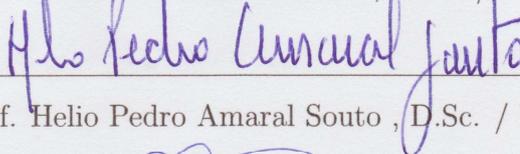
Aprovada por:



Prof. Thiago Jordem Pereira, D.Sc. / MCCT-UFF  
(Presidente)



Prof. Gustavo Benitez Alvarez, D.Sc. / MCCT-UFF



Prof. Helio Pedro Amaral Souto, D.Sc. / IPRJ-UERJ



Prof. Wagner Rambaldi Telles, D.Sc. / MCCT-UFF

Volta Redonda, 14 de Dezembro de 2017.

Para meus pais, minha família e meus orientadores.

# Agradecimentos

Para Deus, pela saúde e pela ajuda que encontro somente Nele.

A minha família, em especial a minha mãe Silvanir, meu pai Luis e meus irmãos Luis Junior e Vinícius, pelo apoio e incentivo neste longo caminho. Essa ajuda é um diferencial que leva a conclusão desse importante trabalho.

A minha namorada Fabíola, pelo companheirismo no desenvolvimento desse trabalho.

A minha orientadora Joviana, que está comigo desde o começo, e me ajudou até hoje em tudo o que precisei. Sei que posso contar com seu apoio no meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

Ao meu orientador Thiago, por todo o tempo a mim dedicado. Por toda paciência e orientação, além de todo suporte em diversos momentos de minha vida.

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

# Resumo

O problema do cálculo do equilíbrio de fases de uma dada mistura é um problema muito presente em processos químicos, e para resolvê-lo é aconselhável se conhecer previamente o número de fases presentes na mistura, para isso a solução de um outro problema se faz necessária. Este problema é o teste de estabilidade, que pode ser abordado como um problema de otimização. Ressalta-se na literatura que 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. Nesse trabalho aborda-se uma metaheurística, o método Simulated Annealing, juntamente com uma técnica que permite se encontrar todos os pontos estacionários, a técnica da polarização. Os resultados numéricos são apresentados para sete misturas já abordadas na literatura. Propõe-se também um método híbrido, que visa incluir o método determinístico Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Simulated Annealing, fazendo assim hibridização Simulated Annealing/Hooke Jeeves. Para obter uma melhor qualidade dos resultados numéricos, será feito um estudo acerca de um grupo de parâmetros do método Simulated Annealing. Esse estudo visa a escolha do melhor conjunto para ser aplicado na resolução do problema de estabilidade termodinâmica. Portanto, após a definição dos parâmetros, as sete misturas serão utilizadas para comparação entre os dois métodos aqui trabalhados. Visa-se observar a contribuição da inserção do método Hooke Jeeves, em conjunto com o método Simulated Annealing.

# Abstract

The problem of calculating the phase equilibrium of a given mixture is a very present problem in chemical processes, and to solve it it is advisable to know beforehand the number of phases present in the mixture, for this the solution of another problem becomes necessary. This problem is the stability test, which can be approached as an optimization problem. It is emphasized in the literature that to provide a complete prediction of phase equilibrium, it is necessary not only to determine the overall minimizer of the objective function of the stability test, but also to obtain all its stationary points. In this work we approach a metaheuristic, the Simulated Annealing method, together with a technique that allows us to find all stationary points, the technique of polarization. The numerical results are presented for seven mixtures already discussed in the literature. It is also proposed a hybrid method, which aims to include the deterministic Hooke Jeeves method along the iterations of the Simulated Annealing method, thus doing hybridization Simulated Annealing/Hooke Jeeves. To obtain a better quality of the numerical results, a study will be done on a group of parameters of the Simulated Annealing method. This study aims to choose the best set to be applied in solving the problem of thermodynamic stability. Therefore, after defining the parameters, the seven mixtures will be used to compare the two methods used here. It is intended to observe the contribution of the insertion of the Hooke Jeeves method, in conjunction with the Simulated Annealing method.

# Palavras-chave

1. Estabilidade Termodinâmica
2. Otimização
3. Metaheurística
4. Simulated Annealing
5. Hooke Jeeves
6. Método Híbrido
7. Estudo de Parâmetros

# Lista de Abreviaturas

HJ	:	Hooke Jeeves
It.	:	Iterações
NRTL	:	Non Random Two Liquids
Red.	:	Redução
SA	:	Simulated Annealing
SA/HJ	:	Simulated Annealing/Hooke Jeeves
Temp.	:	Temperatura
UNIQUAC	:	Universal Quasichemical

# Lista de Símbolos

$\tau$	: plano tangente de Gibbs
$\alpha_h$	: fator de aceleração do método Hooke Jeeves
$\alpha_{SA}$	: coeficiente de redução de temperatura do método Simulated Annealing
$\Delta_h$	: tamanho do passo inicial para o método Hooke Jeeves
$\varepsilon_i$	: número de moles dos componentes químicos na fase incipiente
$\epsilon$	: tolerância para o método Hooke Jeeves
$\mu_i$	: potencial químico do componente $i$
$\Omega$	: conjunto de restrições ao problema de otimização global
$D$	: função distância do plano tangente à energia de Gibbs
$f$	: função objetivo
$g$	: superfície da energia livre de Gibbs molar
$G$	: energia livre de Gibbs
$G_0$	: energia livre de Gibbs na fase inicial
$k$	: constante de Boltzmann
$N_i$	: número de mols do componente químico $i$ na mistura
$P$	: pressão
$P_0$	: pressão Inicial
$r$	: número de componentes químicos presentes na mistura
$R$	: constante universal dos gases
$T$	: temperatura
$T_0$	: temperatura Inicial
$x_i$	: fração molar do componente químico $i$ presente na mistura
$y_i$	: componente $i$ do vetor auxiliar para mudança de variável
$y^*$	: polo repulsivo da função objetivo

# Lista de Símbolos

$z$	:	composição global da mistura
$z_i$	:	fração molar global do componente $i$
$k$	:	constante de Boltzmann
$s^*$	:	melhor solução obtida até então pelo método Simulated Annealing
$IterT$	:	número de iterações na temperatura T
$SA_{max}$	:	número máximo de iterações do método Simulated Annealing

# Lista de Figuras

2.1	O sistema após uma pequena perturbação. . . . .	27
2.2	Duas diferentes possibilidades para uma mistura. . . . .	30
3.1	Ilustração dos passos do método de Hooke Jeeves. . . . .	43
4.1	Redução lenta de temperatura - Mistura Binária. . . . .	67
4.2	Redução lenta de temperatura - Mistura Ternária. . . . .	67
4.3	Redução rápida de temperatura - Mistura Binária. . . . .	68
4.4	Redução rápida de temperatura - Mistura Ternária. . . . .	69
5.1	Iterações do método <i>Simulated Annealing</i> . . . . .	80
5.2	Iterações do método Híbrido SA/HJ. . . . .	80
5.3	Passos do método <i>Simulated Annealing</i> na obtenção do ponto estacionário. . . . .	81
5.4	Comportamento do método Híbrido SA/HJ na obtenção de um ponto estacionário. . . . .	82
5.5	Passos do método SA. . . . .	83
5.6	Deslocamento da solução do método Híbrido SA/HJ. . . . .	84
5.7	Comportamento das Iterações do método SA. . . . .	85
5.8	Movimento da solução ao longo das Iterações do método Híbrido SA/HJ. . . . .	85
5.9	Soluções do método SA ao longo de suas iterações. . . . .	86
5.10	Deslocamento das soluções obtidas pelo método Híbrido SA/HJ. . . . .	87
5.11	Mistura n-pentanol /2,2-dimetilbutano - Tempo Computacional. . . . .	94
5.12	Mistura n-pentanol/2,2-dimetilbutano - Número de Avaliações. . . . .	94
5.13	Mistura n-pentanol/2-metilpentano - Tempo Computacional. . . . .	95
5.14	Mistura n-pentanol/2-metilpentano - Número de Avaliações. . . . .	96

---

5.15	Mistura etanol/ciclohexano - Tempo Computacional. . . . .	96
5.16	Mistura etanol/ciclohexano - Número de Avaliações. . . . .	97
5.17	Mistura água/butilglicol - Tempo Computacional. . . . .	98
5.18	Mistura água/ butilglicol - Número de Avaliações. . . . .	98

# Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros Utilizados no Método <i>Simulated Annealing</i> . . . . .	50
4.2	Parâmetros Recomendados para o Método <i>Simulated Annealing</i> . . . . .	50
4.3	Parâmetros para o Método <i>Simulated Annealing</i> . . . . .	51
4.4	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,20$ . . . . .	53
4.5	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,30$ . . . . .	54
4.6	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,40$ . . . . .	54
4.7	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,50$ . . . . .	55
4.8	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,60$ . . . . .	55
4.9	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,70$ . . . . .	56
4.10	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,80$ . . . . .	57
4.11	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,90$ . . . . .	57
4.12	Mistura <i>n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)</i> - $\alpha_{SA} = 0,25$ . . . . .	58
4.13	Mistura <i>água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)</i> - $\alpha_{SA} = 0,20$ . . . . .	59
4.14	Mistura <i>água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)</i> - $\alpha_{SA} = 0,30$ . . . . .	60
4.15	Mistura <i>água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)</i> - $\alpha_{SA} = 0,40$ . . . . .	60
4.16	Mistura <i>água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)</i> - $\alpha_{SA} = 0,80$ . . . . .	61
4.17	Mistura <i>água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)</i> - $\alpha_{SA} = 0,90$ . . . . .	61
4.18	Mistura <i>água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)</i> - $\alpha_{SA} = 0,25$ . . . . .	62
4.19	Mistura <i>n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)</i> - $\alpha_{SA} = 0,20$ . . . . .	63
4.20	Mistura <i>n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)</i> - $\alpha_{SA} = 0,30$ . . . . .	63
4.21	Mistura <i>n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)</i> - $\alpha_{SA} = 0,80$ . . . . .	64
4.22	Mistura <i>n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)</i> - $\alpha_{SA} = 0,25$ . . . . .	65

---

4.23	Melhor Conjunto de Parâmetros para o Método SA. . . . .	66
5.1	Mistura Binária 1 - Tempo Computacional. . . . .	71
5.2	Mistura Binária 1 - Número de Avaliações. . . . .	72
5.3	Mistura Binária 2 - Tempo Computacional. . . . .	73
5.4	Mistura Binária 2 - Número de Avaliações. . . . .	74
5.5	Mistura Binária 3 - Tempo Computacional. . . . .	75
5.6	Mistura Binária 3 - Número de Avaliações. . . . .	76
5.7	Mistura Binária 4 - Tempo Computacional. . . . .	77
5.8	Mistura Binária 4 - Número de Avaliações. . . . .	78
5.9	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2). . . . .	79
5.10	Mistura Ternária - Tempo Computacional. . . . .	88
5.11	Mistura Ternária - Número de Avaliações. . . . .	89
5.12	Mistura de 4 Componentes - Tempo Computacional. . . . .	90
5.13	Mistura de 4 Componentes - Número de Avaliações. . . . .	91
5.14	Mistura de 5 Componentes - Tempo Computacional. . . . .	92
5.15	Mistura de 5 Componentes - Número de Avaliações. . . . .	93
5.16	Mistura Ternária. . . . .	99
5.17	Mistura de 4 Componentes. . . . .	99
5.18	Mistura de 5 Componentes. . . . .	100
5.19	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2). . . . .	101
5.20	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2). . . . .	102
5.21	Mistura etanol (1)/ciclohexano (2). . . . .	103
5.22	Mistura água (1) / butilglicol (2). . . . .	104
5.23	Mistura acetonitrilo (1) / benzeno (2) / <i>n</i> -heptano (3). . . . .	105
5.24	Mistura <i>n</i> -propanol (1)/ <i>n</i> -butanol (2)/benzeno (3)/água (4). . . . .	106
5.25	Mistura <i>n</i> -propanol (1)/ <i>n</i> -butanol (2)/benzeno (3)/etanol (4)/água (5). . .	106

# Sumário

<b>Dedicatória</b>	<b>iii</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>iv</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Palavras-chave</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>19</b>
1.1 Relevância do Tema . . . . .	19
1.2 Descrição do Problema do Teste de Estabilidade Termodinâmica . . . . .	20
1.3 Objetivos do Trabalho . . . . .	21
1.3.1 Objetivos Gerais . . . . .	21
1.3.2 Objetivos Específicos . . . . .	21
1.4 Apresentação do Trabalho . . . . .	22
<b>2 Teste de Estabilidade Termodinâmica</b>	<b>25</b>

---

2.1	O Problema do Teste de Estabilidade Básico . . . . .	25
2.2	A Função Distância Modificada . . . . .	31
2.3	A Segunda Identidade de Gibbs-Duhem . . . . .	32
2.4	O Teste de Estabilidade Proposto . . . . .	33
2.5	Modelos Termodinâmicos para o Potencial Químico . . . . .	36
2.5.1	O modelo NRTL . . . . .	37
2.5.2	O Modelo UNIQUAC . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Métodos de Otimização</b>	<b>40</b>
3.1	Métodos de Otimização Determinísticos e Estocásticos . . . . .	40
3.2	<i>Simulated Annealing</i> - Recozimento Simulado . . . . .	41
3.2.1	Espaço Contínuo para o Método <i>Simulated Annealing</i> . . . . .	42
3.3	Hooke Jeeves . . . . .	43
3.4	Método Híbrido de Otimização . . . . .	45
3.4.1	Simulated Annealing/Hooke Jeeves . . . . .	45
3.5	A Técnica de Polarização . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Estudo dos Parâmetros do Método Simulated Annealing</b>	<b>49</b>
4.1	Parâmetros Estudados . . . . .	49
4.1.1	Coefficiente de Redução de Temperatura . . . . .	50
4.1.2	Temperatura Inicial . . . . .	50
4.1.3	Número de Iterações Antes da Redução de Temperatura . . . . .	51
4.2	Parâmetros Testados . . . . .	51
4.3	Resultados Encontrados . . . . .	51
4.3.1	Mistura Binária . . . . .	51
4.3.2	Mistura Ternária . . . . .	58
4.3.3	Mistura Quaternária . . . . .	62

---

4.3.4	Mistura Quinternária . . . . .	65
4.4	Conjunto de Parâmetros de Maior Eficiência . . . . .	65
4.5	Análise Gráfica da Temperatura . . . . .	66
4.5.1	Redução de Temperatura Lenta . . . . .	66
4.5.2	Redução de Temperatura Rápida . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Resultados Numéricos</b>	<b>70</b>
5.1	Mistura de 2 componentes . . . . .	71
5.1.1	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) . . . . .	71
5.1.2	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2) . . . . .	72
5.1.3	Mistura etanol (1)/ciclohexano (2) . . . . .	74
5.1.4	Mistura água (1)/butilglicol (2) . . . . .	77
5.1.5	Análise Gráfica dos Métodos . . . . .	79
5.2	Mistura de 3 componentes . . . . .	87
5.2.1	Mistura acetonitrilo (1)/benzeno (2)/ <i>n</i> -heptano (3) . . . . .	88
5.3	Mistura de 4 componentes . . . . .	90
5.3.1	Mistura <i>n</i> -propanol (1)/ <i>n</i> -butanol (2)/benzeno (3)/água (4) . . . . .	90
5.4	Mistura de 5 componentes . . . . .	91
5.4.1	Mistura <i>n</i> -propanol (1)/ <i>n</i> -butanol (2)/benzeno (3)/etanol (4)/água(5) . . . . .	92
5.5	Análise dos Resultados Numéricos . . . . .	93
5.5.1	Misturas Binárias . . . . .	93
5.5.2	Misturas de 3, 4 e 5 Componentes . . . . .	99
5.6	Estabilidade Termodinâmica . . . . .	100
5.6.1	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) . . . . .	100
5.6.2	Mistura <i>n</i> -pentanol (1)/2-metilpentano (2) . . . . .	101
5.6.3	Mistura etanol (1)/ciclohexano (2) . . . . .	102
5.6.4	Mistura água (1) / butilglicol (2) . . . . .	103

---

5.6.5	Mistura <i>acetonitrilo (1)/benzeno (2)/n-heptano (3)</i> . . . . .	105
5.6.6	Mistura <i>n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)</i> . .	105
5.6.7	Mistura <i>n-propanol (1)/n-butanol (2)/benzeno (3)/etanol (4)/água (5)</i> . . . . .	106
<b>6</b>	<b>Conclusões e Trabalhos Futuros</b>	<b>107</b>
6.1	Conclusões . . . . .	107
6.1.1	Estudo dos Parâmetros do Método Simulated Annealing . . . . .	108
6.1.2	Hibridização - Simulated Annealing/Hooke Jeeves . . . . .	108
6.1.3	Comparativo entre os Métodos SA e SA/HJ . . . . .	108
6.1.4	Conclusão Final . . . . .	109
6.2	Trabalhos Futuros . . . . .	109
	<b>Referências</b>	<b>111</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo é feita uma introdução do trabalho, destacando a importância do tema em estudo. Além disso são apresentados os objetivos da pesquisa realizada. Concluindo o capítulo, é mostrado uma apresentação do presente trabalho, destacando todo o conteúdo desenvolvido em cada capítulo.

### 1.1 Relevância do Tema

O cálculo do equilíbrio de fases em misturas multifásicas é um problema de grande importância na engenharia química e do petróleo. Esse problema se faz presente no melhoramento de diversas técnicas industriais, como na separação dos componentes químicos por destilação, em processos de extração e processos de injeção de fluidos miscíveis em reservatórios de óleo e gás.

Quando ocorre, em uma tubulação de óleo pesado, a precipitação de asfaltenos, tem-se um problema que tem causado grandes danos financeiros em todo o mundo para empresas de petróleo. Assim como a precipitação de asfaltenos, tem-se que o surgimento de hidrato é outro tipo de problema altamente indesejado pelas empresas no processo de exploração de petróleo em águas profundas (Moura e Rosa, 2014 [20]).

O surgimento de tais fases acima citadas pode ser pré-ditado pela modelagem matemática. Aí se faz presente o cálculo numérico do equilíbrio de fases. Com o auxílio computacional, torna-se possível resolver esses problemas.

Logo, a pesquisa científica tem investido um grande esforço para desenvolver novos modelos termodinâmicos, aplicando novas técnicas numéricas para o cálculo do equilíbrio multifásico. Baker et. al. (1982) [2], Michelsen (1982) [19], Trangenstein (1985) [36], Sun

and Seider (1995) [35], McDonald e Floudas (1995) [17], Stadtherr et al. (1995) [34], Pan e Firoozabadi (1998) [24], Zhu et. al. (1999) [38], Henderson et al. (2001) [9], Ballard e Sloan (2004) [3], Lucia et. al. (2005) [16] e Saber and Shaw (2008) [27] são alguns dos pesquisadores que tem trabalhado nesse tema.

## 1.2 Descrição do Problema do Teste de Estabilidade Termodinâmica

Do ponto de vista termodinâmico, o cálculo do equilíbrio multifásico (para processos realizados a temperatura e pressão constantes) deve ser feito através da minimização da chamada energia livre de Gibbs, apresentado em Hobbie e Roth (2007) [12], que é uma função dos números de moles dos componentes químicos presentes em cada fase que constitui a mistura.

No entanto, como foi destacado por Souza (2012) [31], esse princípio físico só pode ser aplicado conhecendo-se *a priori* o número de fases presentes no estado de equilíbrio de um dado sistema. Este é, sem dúvida, um dos aspectos que dificulta a realização do estudo numérico do comportamento termodinâmico do equilíbrio de fases. Assim, se faz necessário o uso do que se costuma chamar de um teste de estabilidade termodinâmica, o qual procura informar se um dado sistema se encontra em uma fase simples ou se apresenta duas (ou mais) fases.

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 (1982) [19], Sun and Seider (1995) [35], Stadtherr et. al. (1995) [34] e mais recentemente por Lucia et. al. (2005) [16], 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.

## 1.3 Objetivos do Trabalho

O objetivo central deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia destinada ao cálculo de todos os pontos estacionários da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar.

### 1.3.1 Objetivos Gerais

Inicialmente, o problema do teste de estabilidade original é reformulado, dando origem a um problema de minimização sem restrições, cujos minimizadores globais são os pontos estacionários dessa função distância, como mostrado em Oliveira (2016)[21].

A seguir, aplica-se a metaheurística *Simulated Annealing* (SA), proposta por Scott Kirkpatrick et. al. (1983) [15] para a resolução do problema do teste de estabilidade termodinâmica, o qual foi transformado em um problema de minimização sem restrições. Esse método é usado para determinar todos os minimizadores globais de diferentes misturas testadas, como as misturas presentes no trabalho de Souza (2010) [30], com o objetivo de determinar a estabilidade termodinâmica destas misturas. Esse método é utilizado juntamente com a técnica de polarização introduzida por Henderson et. al. (2010) [11], a qual ajuda a determinar mais de um minimizador de uma função objetivo através da resolução de diferentes subproblemas auxiliares de minimização.

Além da metaheurística SA, propõe-se um método Híbrido que inclui o método determinístico de Hooke Jeeves (1961) [13], ao longo das iterações do método *Simulated Annealing*, visando a melhorar o desempenho da metaheurística. Além disso, utiliza-se a técnica da polarização para determinação de todos os minimizadores globais.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

A metodologia proposta é testada para sete misturas que constituem líquidos polares comumente tratados no âmbito das soluções não ideais, de interesse da engenharia química. São quatro misturas binárias, uma mistura ternária, uma mistura de quatro componentes e uma mistura de cinco componentes. São feitas comparações entre o algoritmo Híbrido proposto com o algoritmo simples, que usa apenas o método *Simulated Annealing* juntamente com a técnica de polarização.

Dentre as contribuições deste trabalho encontram-se:

1. formulações matemáticas para o teste de estabilidade termodinâmica, modificando-o e transformando-o em um problema de minimização sem restrições;
2. apresentação de uma metaheurística para a resolução do teste de estabilidade termodinâmica;
3. proposta de uma hibridização para a minimização da função distância na resolução do problema do teste de estabilidade termodinâmica, combinando uma metaheurística com um método determinístico de otimização global;
4. análise computacional da metaheurística em relação aos parâmetros utilizados na minimização de funções;
5. determinação de conjuntos de parâmetros aplicados ao teste de estabilidade termodinâmica;
6. resolução do problema de estabilidade termodinâmica, comparando-se os diferentes métodos testados;
7. análise gráfica do comportamento dos métodos;
8. avaliação da metodologia testada no problema apresentado para diferentes testes realizados.

## 1.4 Apresentação do Trabalho

O presente trabalho é dividido em seis capítulos. Cada capítulo detalha um tópico do trabalho, passando pela formulação do problema (sua modelagem matemática), descrição dos métodos trabalhados para resolução deste modelo matemático, análise da metodologia aplicada, apresentação dos resultados obtidos para o problema, resolvido por meio da metodologia abordada e, finalmente, uma conclusão geral, apresentando e destacando a importância do mesmo.

Logo, esta dissertação é dividida da seguinte maneira:

1. Capítulo 1, o trabalho é detalhado:
  - (a) destaca-se a relevância do tema escolhido;
  - (b) descreve-se brevemente o problema a ser trabalhado;

- (c) aponta-se os objetivos deste trabalho;
  - (d) a dissertação é estruturada.
2. Capítulo 2, é feita a formulação matemática do Teste de Estabilidade Termodinâmica:
- (a) o Problema do Teste de Estabilidade Básico é apresentado;
  - (b) explicita-se a Função Distância Modificada;
  - (c) a Segunda Identidade de Gibbs-Duhem é exibida;
  - (d) mostra-se o Teste de Estabilidade Termodinâmica Proposto;
  - (e) apresenta-se o Modelo Termodinâmico para o Potencial Químico.
3. Capítulo 3, são apresentados os métodos utilizados na resolução do problema do Teste de Estabilidade Termodinâmica:
- (a) apresenta-se a metaheurística *Simulated Annealing*;
  - (b) detalha-se o método determinístico de Hooke Jeeves;
  - (c) mostra-se o método Híbrido proposto neste trabalho;
  - (d) exhibe-se a técnica da polarização, utilizada para facilitar a obtenção de todos os minimizadores globais do problema.
4. Capítulo 4, faz-se uma análise dos parâmetros do método trabalhado:
- (a) define-se os parâmetros estudados e o motivo deste estudo;
  - (b) mostra-se todos os conjuntos de parâmetros trabalhados;
  - (c) apresenta-se os resultados para cada conjunto de parâmetros;
  - (d) escolhe-se o melhor conjunto de parâmetros do método trabalhado para cada mistura proposta.
5. Capítulo 5, traz os resultados numéricos obtidos com a metodologia proposta, aplicada no problema apresentado:

- 
- (a) mostra-se os resultados para misturas binárias, ilustrando o comportamento dos métodos;
  - (b) apresenta-se os resultados para misturas ternárias, analisando o comportamento dos métodos;
  - (c) exhibe-se os resultados para misturas quaternárias, comparando-se a metodologia;
  - (d) observa-se os resultados para misturas quinternárias, mostrando e analisando os resultados obtidos.
6. Por fim, na última parte deste trabalho, no Capítulo 6, apresenta-se as conclusões, onde:
- (a) concluí-se de maneira geral todo o trabalho realizado;
  - (b) apresenta-se propostas de trabalhos futuros que podem ser realizados a partir desta dissertação.

# Capítulo 2

## Teste de Estabilidade Termodinâmica

O foco deste capítulo é a formulação do problema relacionado com a estabilidade termodinâmica de líquidos constituídos de vários componentes químicos. É feita a modelagem matemática do problema, apresentando sua formulação como um problema de minimização não linear sem restrições. Parte-se de uma formulação básica do teste de estabilidade, e aprimora-se esta formulação, até alcançar o problema que será trabalhado, um problema de otimização.

### 2.1 O Problema do Teste de Estabilidade Básico

O Teste de Estabilidade Termodinâmica que é aqui abordado trata apenas da estabilidade com relação ao número de fases. Assim, este problema trata da estabilidade termodinâmica com relação à transferência de massa de um sistema composto, entre seus subsistemas.

Logo, é considerado um sistema em equilíbrio, onde se conhece a pressão e a temperatura que determinam o referido estado, e as composições de cada componente químico. Portanto, por meio 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 um sistema multifásico, com duas ou mais fases.

Considera-se uma mistura que se encontra a temperatura  $T$ , pressão  $P$  e possui  $r$  componentes químicos, onde estes componentes são representados pelos seus números de moles  $N_1, \dots, N_r$ . Com a ênfase de se estudar a estabilidade dessa mistura em relação ao processo de transferência de massa, a temperatura e pressão constantes, inicialmente, supõe-se que esta mistura encontra-se numa fase simples, denominada de fase inicial.

Sabe-se que a energia livre de Gibbs do sistema, que é a medida da quantidade de energia utilizável (energia que pode realizar trabalho) naquele sistema, na condição de fase simples é dada por

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

Sabe-se também que o potencial químico,  $\mu_i$ , de cada componente químico na fase simples, que é uma função homogênea de grau zero, pode ser escrito da seguinte maneira

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

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. Por definição, as frações molares satisfazem à restrição  $\sum_{i=1}^r z_i = 1$ .

Neste trabalho, é utilizado o princípio do plano tangente de Gibbs decorrente da teoria proposta por Baker et al. (1982) [2]. De modo geral, essa teoria é um formalismo moderno do princípio descoberto por Gibbs (1906) [8].

Seguindo o princípio do plano tangente de Gibbs, suponha que, com a existência de uma pequena perturbação, a mistura dividi-se em duas fases, sendo essencialmente a fase inicial e uma nova fase, denominada fase incipiente. Nesse novo estado, considerando-se o equilíbrio entre as duas fases, a fase inicial e a incipiente, possuem números de moles  $N_i - \varepsilon_i$  e  $\varepsilon_i$ ;  $\forall i = 1, \dots, r$ , respectivamente.

É perceptível que os números de moles dos componentes químicos na fase incipiente (denotados por  $\varepsilon_i$ ) são, por hipótese, quantidades infinitesimais, cujos valores são caracterizados pela ordem de grandeza da pequena perturbação considerada.

Imagina-se que, no estado novo de equilíbrio, a mistura encontra-se no interior isolado de um cilindro, onde existe uma parede impermeável ao fluxo de matéria, separando as fases uma da outra, conforme mostrado na Figura 2.1.

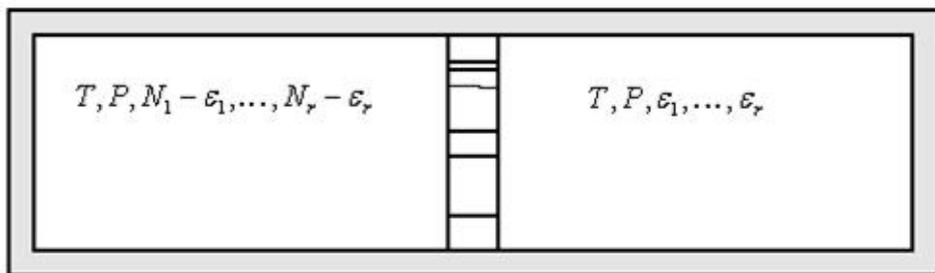


Figura 2.1: O sistema após uma pequena perturbação.  
 Fonte: Souza (2010) [30], p.66.

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

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

$$G_I \equiv G(N_1 - \epsilon_1, \dots, N_r - \epsilon_r) + G(\epsilon_1, \dots, \epsilon_r). \quad (2.3)$$

Na Eq. (2.3) a função

$$G(\epsilon_1, \dots, \epsilon_r) = \sum_{i=1}^r \epsilon_i \mu_i(x_1, \dots, x_r), \quad (2.4)$$

representa a energia livre de Gibbs da fase incipiente.

Por hipótese, considera-se que 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 referindo-se à pequena perturbação. Assim, removendo a restrição imposta pela parede interna exibida na Figura 2.1, o sistema retornará ao seu estado inicial, e, neste estado, terá a energia livre de Gibbs indicada na Eq. (2.1), a qual, tendo em vista a Eq. (2.2), pode ser reescrita do seguinte modo:

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

Como o sistema retorna ao seu estado inicial de fase simples, tem-se que, pelo princípio da mínima energia livre de Gibbs, neste estado de equilíbrio, o sistema possui uma energia

livre de Gibbs menor ou igual que no estado bifásico apresentado na Figura 2.1.

Considerando  $\Delta G = G_I - G_{II}$ , a diferença entre a energia livre de Gibbs do sistema nos dois últimos estados de equilíbrio, a partir dessa observação, infere-se uma condição de estabilidade termodinâmica. 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) - (2.5), a Eq. (2.6) pode ser reescrita como

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

A partir de uma expressão em série de Taylor, desprezando-se os termos de ordem maior ou igual a dois, considera-se que:

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

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. (2.2), (2.5) e (2.9), a Eq. (2.8) transforma-se em

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

Substituindo a Eq. (2.10) na Eq. (2.7), chega-se à 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 da seguinte maneira:

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

Seja  $D$  a função definida por  $D(x_1, \dots, x_r) = \Delta G/\varepsilon$ . Uma vez que  $\varepsilon > 0$ , então segue da Eq. (2.12) que o critério de estabilidade  $\Delta G \geq 0$ , presente na Eq. (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

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

Em vista disso, a análise desenvolvida fornece o critério de estabilidade a seguir (Souza (2012) [31]): *se a desigualdade indicada na Eq. (2.6) ocorrer, para todo  $(x_1, \dots, x_r)^T$  em  $\Omega$ , 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.*

É possível definir uma interpretação geométrica partindo da função que foi definida na Eq. (2.13). Assim, partindo-se do que foi mostrado por Souza (2010) [30], tem-se que: se ocorrer  $D(x_1, \dots, x_r) \geq 0$ , para todo elemento pertencente ao conjunto  $\Omega$ , então a superfície da energia livre de Gibbs molar da fase incipiente, definida por  $g = G/\varepsilon$  e descrita com precisão por  $g(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i \mu_i(x_1, \dots, x_r)$  estará 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. Consequentemente, se a mistura é instável, então parte da superfície de  $g$  está sob o plano tangente  $\tau$ , como mostrado na Figura 2.2b.

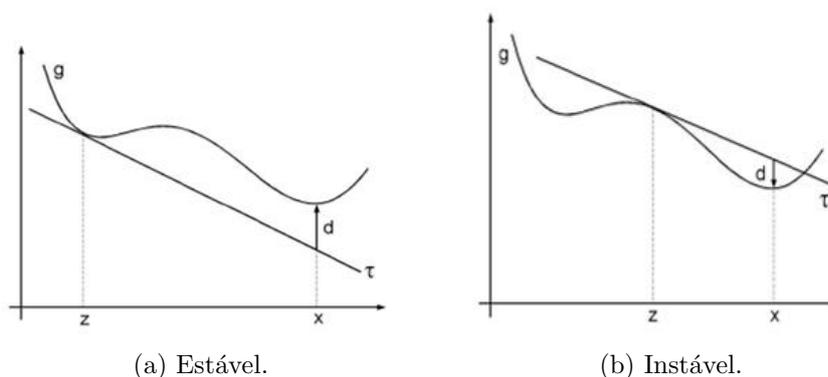


Figura 2.2: Duas diferentes possibilidades para uma mistura.  
 Fonte: Souza (2010) [30], p.69.

Por causa dos aspectos geométricos mostrados, a relação de estabilidade presente na Eq. (2.13) é conhecida como *critério do plano tangente de Gibbs*.

Pelo fato de satisfazer a igualdade  $D = g - \tau$ , a função  $D$  definida na Eq. (2.13) é chamada de *função distância do plano tangente à energia de Gibbs*. É destacado por Souza e Henderson (2010) [32] que, apesar da denominação que esta função leva, 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 a função  $D$ , é de fato a distância do plano tangente à energia de Gibbs molar.

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

Observa-se que, durante toda a análise feita anteriormente, evitou-se explicitar a energia livre de Gibbs e os potenciais químicos como funções da temperatura e da pressão. Enfatiza-se que essa dependência funcional efetivamente existe. Apesar disso, como se tratam de processos de transferência de massa executados a pressão e temperatura constantes, tem-se essencialmente  $T = T_0$  e  $P = P_0$ .

Um possível modo de se implementar um teste de estabilidade, baseado no critério do plano tangente de Gibbs, consiste em resolver um problema de otimização global. Este problema é descrito pela expressão (2.15),

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

Se  $\mathbf{x}^* \in \Omega$  é um minimizador global do problema descrito na Eq. (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  $\mathbf{x} \in \Omega$ . Logo, o teste de estabilidade termodinâmica da mistura pode se restringir ao sinal da função  $D$  em um minimizador global  $\mathbf{x}^*$ . Certamente, dado um estado termodinâmico definido por  $\mathbf{z}$ ,  $T_0$  e  $P_0$ , após o estabelecimento de  $\mathbf{x}^*$  pode-se afirmar que (neste estado) a mistura é estável se, e somente se,  $D(T_0, P_0, \mathbf{x}^*) \geq 0$ . Conseqüentemente, por negação, ela será instável se, e somente se,  $D(T_0, P_0, \mathbf{x}^*) < 0$ . Neste último caso, a mistura apresentará duas (ou mais) fases.

## 2.2 A Função Distância Modificada

O conjunto  $\Omega$  impõe restrições ao problema de otimização global descrito na Eq. (2.15). De fato, 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) [10], substituindo-se a restrição de igualdade  $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$  na função  $D$ , encontra-se

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

Por meio da função mostrada na Eq. (2.16) pode-se construir o seguinte problema modificado para o teste de estabilidade termodinâmica, mantendo este problema como sendo um problema de otimização global.

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

No problema da expressão (2.17), a fração molar  $x_r$  é considerada como uma variável secundária, onde seu valor é obtido a partir das variáveis primárias, considerando a relação  $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$ .

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

Considerando o caso particular de uma mistura binária, percebe-se que o problema formulado na Eq. (2.17), torna-se efetivamente um problema unidimensional restrito apenas ao intervalo aberto  $(0, 1)$ .

## 2.3 A Segunda Identidade de Gibbs-Duhem

Partindo da Primeira Identidade de Gibbs-Duhem, uma outra identidade de fundamental importância no presente estudo é deduzida. Esta identidade será utilizada para a formulação do problema pretendido.

Para deduzí-la, observa-se que para processos realizados com pressão e temperatura constantes ( $dT = dP = 0$ ), a relação de Gibbs-Duhem transforma-se simplesmente em

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

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) na Eq. (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) recebe o nome de Segunda Identidade de Gibbs-Duhem.

## 2.4 O Teste de Estabilidade Proposto

A formulação do teste de estabilidade que será trabalhado utiliza a Segunda Identidade de Gibbs-Duhem, detalhada em Callen (1985) [5].

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  $j = 1, \dots, r - 1$ ,

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

Assim, substituindo-se a Segunda Identidade de Gibbs-Duhem da Eq. (2.23), na Eq. (2.24), percebe-se que os componentes de  $\nabla D$  (o vetor gradiente da função  $D$ ) fi-

cam 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:

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

Portanto, tem-se que um ponto  $x \in \mathbb{R}^{r-1}$  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) da função  $D$ , os seus maximizadores (locais) e os possíveis pontos de sela dessa função.

Neste presente trabalho, faz-se uso de um procedimento que permite uma caracterização global da função do teste de estabilidade termodinâmica. Este procedimento é mostrado em Souza (2010) [30]. Mais precisamente, tem-se o interesse principal de encontrar todos os pontos estacionários da função distância  $D$ . Assim, levando em consideração as Eqs. (2.25), (2.26) e o fato de  $x_r$  verificar a restrição  $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$ , constata-se que tais pontos estacionários devem satisfazer simultaneamente as duas equações que seguem,

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

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

Estas  $r$  equações, possivelmente não lineares, nas  $r$  variáveis  $x_1, \dots, x_r$  constituem o problema de estabilidade termodinâmica 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, identifica-se que no problema mostrado na expressão (2.30) omite-se o fato dos potenciais químicos serem calculados em termos de  $T_0$  e  $P_0$ .

No entanto, ainda é necessário uma nova modificação neste problema. Para permitir o emprego de métodos de otimização, o problema relacionado com as soluções desse sistema de equações é transformado em um 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 da expressão (2.31) é uma soma de quadrados e, portanto, não pode assumir um valor negativo. Além disso, as soluções do sistema de equações descrito na expressão (2.30) (os pontos estacionários da função distância  $D$ ) são exatamente os minimizadores globais da expressão (2.31), os quais anulam a função  $f$ . Esse fato é interessante, por permitir reconhecer uma solução global do problema dado pela expressão (2.31).

Finalizando, ao contrário dos problemas anteriores, nota-se que na Eq. (2.31) tem-se um problema de minimização (global) com restrições na forma somente de uma “caixa” aberta em  $\mathbb{R}^r$ . Mas, é possível eliminar as restrições existentes no problema da Eq. (2.31), transformando este problema 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 observa-se que  $x_i$  mantém-se 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 presente na expressão (2.31) toma a forma pretendida, sem restrições:

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

## 2.5 Modelos Termodinâmicos para o Potencial Químico

Para completar a descrição da função objetivo do teste de estabilidade termodinâmica da expressão (2.33), faz-se necessário utilizar modelos termodinâmicos, introduzindo as correlações para o potencial químico de cada componente presente na mistura.

Aqui são apresentados modelos apropriados para misturas líquidas que se encontram à pressão ambiente. Estas misturas são soluções não-ideais que são descritas por modelos bem estabelecidos na literatura. Estes modelos são desenvolvidos a partir do conceito de energia de excesso, veja, por exemplo, Prausnitz et. al. (1986) [25] e Vidal (1997) [37].

Assim, considerando 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  $\mu_i^{di}$  é o potencial químico do componente  $i$  em um estado ideal e  $\mu_i^E$  é chamado potencial químico de excesso do referido componente, Vidal (1997) [37].

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  $\mu_i^*$  representa o potencial químico do componente puro  $i$  na temperatura da mistura.

Aplicando a mudança de variáveis indicada na Eq. (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  $\mu_i$ , que retrata as interações que ocorrem entre os componentes químicos da solução além do estado de idealidade, pode, a princípio, ser formulada de diferentes modos, de acordo com o modelo adotado. A seguir, apresenta-se o potencial químico de excesso para dois modelos clássicos, normalmente usados 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) [26]. Esse modelo estabelece que  $\mu_i^E$  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  $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ . Assim, o modelo NRTL utiliza os coeficientes de interação binárias  $\alpha_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  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 dada pela Eq. (2.32), o modelo NRTL se transforma em

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

### 2.5.2 O Modelo UNIQUAC

No modelo UNIQUAC, desenvolvido por Abrams and Prausnitz (1978) [1], o potencial químico de excesso pode ser resumido como segue,

$$\begin{aligned} \mu_i^E = RT & \left[ \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^r x_j l_j \right] \\ & - RT \left[ q_i \left( \ln \left( \sum_{j=1}^r \theta_j \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^r \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^r \theta_k \tau_{kj}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Na Eq. (2.39) tem-se que

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^r x_j r_j}, \quad (2.40)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^r x_j q_j}, \quad (2.41)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - r_i + 1. \quad (2.42)$$

O parâmetro de interação binária do modelo UNIQUAC é  $\tau_{ij}$ , sendo que  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$  e  $\tau_{ii} = 0$ . Os termos  $r_i$  e  $q_i$  são parâmetros relacionados com os componentes puros.

Com a mudança de variáveis da Eq. (2.32), reescreve-se o modelo UNIQUAC como

$$\begin{aligned} \mu_i^E = RT & \left[ \ln \phi_i (e^{y_i} + 1) + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \phi_i (e^{y_i} + 1) \sum_{j=1}^r \frac{l_j}{e^{y_j} + 1} \right] \\ & - RT \left\{ q_i \left( \ln \left( \sum_{j=1}^r \theta_j \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^r \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^r \theta_k \tau_{kj}} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

onde agora tem-se

$$\phi_i = \frac{r_i}{(e^{y_i} + 1) \sum_{j=1}^r \frac{r_j}{e^{y_j} + 1}}, \quad (2.44)$$

e

$$\theta_i = \frac{q_i}{(e^{y_i} + 1) \sum_{j=1}^r \frac{q_j}{e^{y_j} + 1}}. \quad (2.45)$$

# Capítulo 3

## Métodos de Otimização

Tem-se que o problema de interesse, presente na expressão (2.33), 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 da função  $f(\mathbf{y})$  do problema da expressão (2.33).

O método a ser trabalhado, que atenda às condições acima expostas, é a metaheurística *Simulated Annealing*.

### 3.1 Métodos de Otimização Determinísticos e Estocásticos

Um método de otimização é chamado de Determinístico se for possível prever todos os seus passos conhecendo seu ponto de partida. É destacado por Secchi (2005) [28] que, em outras palavras, um método determinístico sempre leva à mesma resposta se partir do mesmo ponto inicial. Em oposição a estes métodos, existem os chamados métodos Estocásticos ou Aleatórios, onde o caráter aleatório de vários processos é simulado. Nestes métodos, várias escolhas são feitas com base em números aleatórios, sorteados no momento de execução do código. Como a cada execução do código os números sorteados serão diferentes, um método aleatório não executará a mesma sequência de operações em duas execuções sucessivas. Partindo de um mesmo ponto inicial, cada execução do código seguirá o seu próprio caminho e, possivelmente, levará a uma resposta final diferente.

Assim, são trabalhados dois métodos. O método *Simulated Annealing*, uma metaheurística estocástica (um método heurístico para resolver de forma genérica problemas de

otimização), trabalha com números aleatórios em sua execução. Também é usado o método determinístico Hooke Jeeves. Esse método é usado para compor um método Híbrido, em conjunto com o método *Simulated Annealing*, para a resolução do teste de estabilidade termodinâmica.

## 3.2 *Simulated Annealing* - Recozimento Simulado

O método *Simulated Annealing* (Recozimento Simulado, SA) foi proposto por Scott Kirkpatrick et al. (1983) [15]. Esse método simula o processo de recozimento de metais, apresentando diferentes etapas. É descrito em Costa (2012) [7] que o resfriamento rápido conduz a produtos meta-estáveis, de maior energia interna. Já o resfriamento lento conduz a produtos mais estáveis, estruturalmente fortes, de menor energia. Durante o recozimento, o material passa por vários estados possíveis.

O método SA pode ser apresentado a partir da seguinte fundamentação, que está presente em Izquierdo (1998) [14]:

1. A cada iteração do método, um novo estado é gerado a partir do estado corrente por uma modificação aleatória neste;
2. Se o novo estado é de energia menor que o estado corrente, esse novo estado passa a ser o estado corrente;
3. Se o novo estado tem uma energia maior que o estado corrente em  $\Delta$  unidades, a probabilidade de se mudar do estado corrente para o novo estado é:  $e^{\frac{-\Delta}{kT}}$ , onde  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura atual;
4. Este procedimento é repetido até se atingir o equilíbrio térmico (algoritmo de Metropolis) (1953) [18].

Portanto, pode-se observar que, como destacou Costa (2012) [7], a altas temperaturas, cada estado tem (praticamente) a mesma chance de ser o estado corrente; a baixas temperaturas, somente estados com baixa energia têm alta probabilidade de se tornar o estado corrente; atingido o equilíbrio térmico em uma dada temperatura, esta é diminuída e aplica-se novamente o passo de Metropolis. O método termina quando a temperatura se aproxima de zero. No início do processo, a temperatura é elevada e a probabilidade de se aceitar soluções cujo valor é pior que o valor atual é maior; As soluções onde ocorre a piora no método são aceitas para escapar de ótimos locais; quanto menor a temperatura,

menor a probabilidade de se aceitar soluções de piora; A taxa de aceitação de movimentos de piora é, portanto, diminuída com o decorrer das iterações.

A seguir, apresenta-se o algoritmo do método SA (Algoritmo 1). Esse método parte de uma solução inicial  $s$  e, partindo desta solução inicia seus procedimentos, que dependem de alguns parâmetros: a temperatura inicial  $T_0^{SA}$ , que é atualizada ao longo das iterações sendo multiplicada pela constante de redução de temperatura  $\alpha_{SA}$ ; o número de iterações antes da redução de temperatura, que é um parâmetro de controle das iterações, antes de cada redução de temperatura executada pelo método e a tolerância, utilizada para verificação do critério de parada do método.

---

**Algoritmo 1:** *Simulated Annealing*

---

```

1  $s^* \leftarrow s$  (Melhor solução obtida até então)
2  $IterT \leftarrow 0$  (Número de iterações na temperatura T)
3  $T_{SA} \leftarrow T_0^{SA}$  (temperatura corrente)
4 enquanto ( $T_{SA} > tolerância$ ) faça
5     enquanto ( $IterT < SA_{max}$ ) faça
6          $IterT \leftarrow IterT + 1$ 
7         Gerar um vizinho ( $s'$ ) aleatoriamente na vizinhança de ( $s$ )
8          $\Delta_{SA} = f(s') - f(s)$ 
9         se ( $\Delta_{SA} < 0$ ) então
10             $s \leftarrow s'$ 
11         fim
12         se ( $f(s') < f(s^*)$ ) então
13             $s^* \leftarrow s'$ 
14         senão
15            | Tome  $x \in [0, 1]$ , um número aleatório entre 0 e 1
16         fim
17         fim
18         se ( $x < e^{\frac{-\Delta_{SA}}{T_{SA}}}$ ) então
19             $s = s'$ .
20         fim
21     fim
22      $T_{SA} = T_{SA} \times \alpha_{SA}$ 
23      $IterT = 0$ 
24 fim
25 Retorne  $s^*$ .

```

---

### 3.2.1 Espaço Contínuo para o Método *Simulated Annealing*

Usualmente, o método SA é utilizado em um domínio discreto, trabalhando com problemas como o do Caixeiro Viajante, mas no problema considerado neste trabalho trata-se de um problema no espaço contínuo, onde deseja-se calcular os mínimos globais de uma

função. Assim, seguindo a modificação proposta em Corana (1987) [6], foi feita uma modificação no método SA anteriormente descrito. Diferentemente da proposta presente em Corana (1987) [6], neste trabalho, baseou-se apenas na ideia de um controle no espaço das soluções do problema. Assim, previamente define-se a região onde a função será minimizada, e no decorrer das iterações do método SA, essa região é reduzida, evitando manter uma região ampla de busca no domínio da função (função que não possui restrições).

Com essa alteração, não alterou-se a essência do método *Simulated Annealing*, mantendo todos os seus conceitos, apenas delimitando uma região do domínio, para evitar o alto custo computacional na minimização da função que define o teste de estabilidade termodinâmica.

### 3.3 Hooke Jeeves

O Método Hooke Jeeves (HJ), proposto em 1961 por Hooke e Jeeves [13] é um algoritmo determinístico de busca local. Esse método promove dois tipos de busca: a busca exploratória e a busca padrão.

Como é mostrado em Oliveira e Souza (2016) [22], 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 direção de busca (onde a função objetivo tem seu valor diminuído). Essa etapa define um novo ponto com um valor melhor para a 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 multiplicado por um valor  $\alpha_h > 0$  (fator de aceleração). A partir deste ponto, repete-se a primeira etapa até alcançar o próximo ponto. A seguir, na Figura 3.1 encontra-se ilustrado as duas etapas do método.

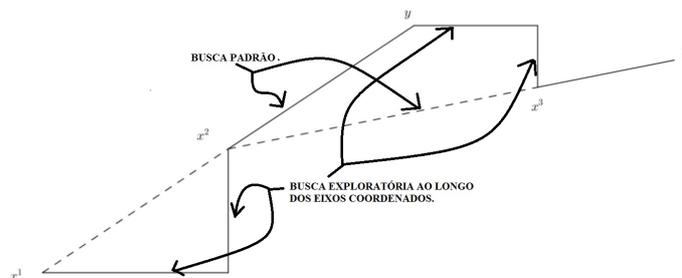


Figura 3.1: Ilustração dos passos do método de Hooke Jeeves.

Fonte: O Autor.

De acordo com a figura, 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 por um fator de aceleração  $\alpha_h$ , 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, como já destacado por Oliveira e Souza (2016) [22].

A seguir, de Silva [29], o método de Hooke Jeeves é apresentado no Algoritmo 2:

---

**Algoritmo 2:** Hooke Jeeves

---

```

1 Passo de Inicialização:
2 Defina  $dc_1, \dots, dc_n$  como as direções coordenadas. Escolher um escalar  $\epsilon > 0$  para determinar a
   parada do algoritmo. Escolher o tamanho do passo inicial  $\Delta_h \geq \epsilon$ , e o fator de aceleração  $\alpha_h > 0$ .
   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  $f(y^i + \Delta_h dc_i) < f(y^i)$  então
6   | “sucesso”, faça  $y^{i+1} = y^i + \Delta_h dc_i$  e vá ao passo 2.
7 fim
8 se  $f(y^i + \Delta_h dc_i) \geq f(y^i)$  então
9   | “falha”. Neste caso:
10  | se  $f(y^i - \Delta_h dc_i) < f(y^i)$  então
11  |   |  $y^{i+1} = y^i - \Delta_h dc_i$  e vá ao passo 2.
12  | fim
13  | se  $f(y^i - \Delta_h dc_i) \geq f(y^i)$  então
14  |   | faça  $y^{i+1} = y^i$  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  $\mathbf{y}^1 = \mathbf{x}^{k+1} + \alpha_h(\mathbf{x}^{k+1} - \mathbf{x}^k)$ . Troque  $k$  por  $k + 1$ , faça  $j = 1$  e vá ao passo 1.
31 Passo 4
32 se  $\Delta_h \leq \epsilon$  então
33   | Pare,  $\mathbf{x}^k$  é a solução.
34   | senão
35   |   | troque  $\Delta_h$  por  $\frac{\Delta_h}{2}$ . 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
36   |   | passo 1.
37   | fim
38 fim

```

---

Observações:

- os passos 1 e 2 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  $\Delta_h$  é reduzido.

## 3.4 Método Híbrido de Otimização

Buscando melhorar a eficiência da metaheurística *Simulated Annealing*, é proposta uma hibridização. Esta hibridização busca incluir o método determinístico Hooke Jeeves ao longo das iterações do método *Simulated Annealing*. Assim, pretende-se trabalhar com métodos de características distintas, buscando avaliar a influência desta hibridização na resolução do teste de estabilidade termodinâmica. Nos trabalhos de Souza et al. (2002) [33] e Oliveira e Souza (2015) [23] utilizou-se diferentes hibridizações do *Simulated Annealing* na resolução de outros tipos de problemas buscando melhorar a eficiência do método SA.

### 3.4.1 Simulated Annealing/Hooke Jeeves

O método Híbrido visa a inserir o método Hooke Jeeves ao longo das iterações do método *Simulated Annealing*. Quando uma solução é gerada pelo método SA, seguindo os critérios de aleatoriedade do método, é feita uma busca com o método HJ nesta solução, após o processo de aceite deste novo ponto gerado. O método HJ realiza seus passos, buscando melhorar a solução gerada pelo método SA. Se uma melhora é realizada no ponto inicial gerado pelo método SA, esta nova solução é aceita e seguem-se os passos do método *Simulated Annealing*, realizando a redução de temperatura e reiniciando a iteração. Caso contrário, a solução gerada pelo SA é mantida, seguindo o procedimento normal.

Portanto, em cada ponto aceite pelo método SA é realizada uma busca local por meio do método HJ. Essa busca visa a melhorar a qualidade da solução gerada pelo *Simulated Annealing* nas proximidades da região onde este ponto (solução) gerado se encontra.

Por se tratar de um problema de minimização global, o método *Simulated Annealing* facilita com que ocorra o distanciamento de mínimos locais, com a devida aproximação a mínimos globais. Assim, o método Hooke Jeeves trabalha buscando refinar a região

onde está a solução gerada pelo método SA. Este refinamento pode influenciar no tempo computacional gasto na resolução do problema proposto.

A seguir, tem-se o Algoritmo 3 referente ao método Híbrido SA/HJ.

---

**Algoritmo 3:** - Simulated Annealing/Hooke Jeeves

---

```

1  $s^* \leftarrow s$  (Melhor solução obtida até então)
2  $IterT \leftarrow 0$  (Número de iterações na temperatura T)
3  $T_{SA} \leftarrow T_0^{SA}$  (temperatura corrente)
4 enquanto ( $T_{SA} > tolerância$ ) faça
5   enquanto ( $IterT < SA_{max}$ ) faça
6      $IterT \leftarrow IterT + 1$ 
7     Gerar um vizinho ( $s'$ ) aleatoriamente na vizinhança de ( $s$ )
8      $\Delta_{SA} = f(s') - f(s)$ 
9     se ( $\Delta_{SA} < 0$ ) então
10      |  $s \leftarrow s'$ 
11      fim
12      se ( $f(s') < f(s^*)$ ) então
13        |  $s^* \leftarrow s'$ 
14        senão
15          | Tome  $x \in [0, 1]$ , um número aleatório entre 0 e 1
16          fim
17        fim
18        se ( $x < e^{\frac{-\Delta_{SA}}{T_{SA}}}$ ) então
19          |  $s = s'$ .
20          fim
21      fim
22       $s = \text{Hooke\_Jeeves}(s)$  - Executa-se o método HJ, executando uma busca no ponto  $s$ .
23       $T_{SA} = T_{SA} \times \alpha_{SA}$ 
24       $IterT = 0$ 
25 fim
26 Retorne  $s^*$ .

```

---

## 3.5 A Técnica de Polarização

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

Assim, para resolver este problema multimodal, parte-se do pré-suposto de que o método de otimização global disponível possui algumas características essenciais:

1. lida com problemas de minimização onde tem-se uma função objetivo provavelmente descontínua;

2. dá preferência para minimizadores globais e não locais;
3. o método é suficientemente robusto com o objetivo de escapar das vizinhanças de pontos já encontrados;
4. deve possuir convergência que não esteja fortemente ligada ao dado inicial do processo iterativo.

Mostra-se em Henderson et. al. (2010) [11], que um ponto  $\mathbf{y}^* \in \mathbb{R}^r$  é chamado um pólo repulsivo da função objetivo do problema dado pela expressão (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 tem dois ou mais pólos.

Logo, considera-se, neste problema, a abordagem que parte do seguinte princípio: suponha que o primeiro minimizador global da expressão (2.33), denotado por  $\mathbf{y}^{(1)}$  foi determinado pelo método de otimização global usado. Assim, tem-se  $f(\mathbf{y}^{(1)}) = 0$ .

Seguindo, 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 Eq. (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  $\alpha = 0$  e 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 da Eq. (3.1) assume valores arbitrariamente grandes. Logo  $\mathbf{y}^{(1)}$  é um pólo de  $f_1(\mathbf{y})$ .

Em muitos casos, na prática, pode-se tomar  $\alpha = 0$ . Mas, quando esse valor não for suficiente, sugere-se um número pequeno como, por exemplo,  $\alpha = 10^{-10}$ .

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 da Eq. (3.1) é um minimizador global do problema original da Eq. (2.33).

Uma vez que  $\arctg \mathbf{y} \rightarrow \frac{\pi}{2}$ , quando  $\mathbf{y} \rightarrow +\infty$ , nota-se que a função

$$\frac{1}{\arctg\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^{(1)}\|} \quad (3.2)$$

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.

De uma maneira análoga, tendo-se obtido  $\mathbf{y}^{(2)}$ , se o problema exposto na Eq. (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:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_2(\mathbf{y}) = \frac{f_1(\mathbf{y})}{\arctg\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^{(2)}\|} \\ \mathbf{y} \in \mathbb{R}^r, \end{cases} \quad (3.3)$$

Geralmente, tendo-se resolvido o problema mostrado na Eq. (3.1) e supondo-se que  $m > 1$  soluções já foram determinadas, procura-se a  $(n + 1)$ -ésima solução resolvendo o problema de minimização global:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_n(\mathbf{y}) = \frac{f_{n-1}(\mathbf{y})}{\arctg\|\mathbf{y} - \mathbf{y}^{(n)}\|} \\ \mathbf{y} \in \mathbb{R}^r, \end{cases} \quad (3.4)$$

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

# Capítulo 4

## Estudo dos Parâmetros do Método Simulated Annealing

O método estocástico utilizado neste trabalho é o *Simulated Annealing*. Em sua formulação há um grande número de parâmetros que devem ser definidos previamente. Assim, neste capítulo é feita uma análise para verificar quais são os melhores conjuntos a serem trabalhados no problema do teste de estabilidade termodinâmica. A escolha dos parâmetros a serem estudados deve-se à influência que estes valores podem ter na resolução do problema de minimização estudado.

Mostra-se em Bonilla-Petriciolet et al. (2006) [4] alguns possíveis conjuntos de parâmetros. Visando a refinar a escolha dos parâmetros de simulação a serem testados, é feita uma consulta aos trabalhos encontrados na literatura. Além da análise de artigos que abordam os parâmetros do método SA, também foi analisado um conjunto maior de ajustes para os parâmetros utilizados no método SA.

### 4.1 Parâmetros Estudados

Baseado nos parâmetros testados em Bonilla-Petriciolet et al. (2006) [4], os valores dos parâmetros que são estudados neste trabalho referem-se à Temperatura Inicial, ao Coeficiente de Redução de Temperatura, e também ao número de Iterações a serem realizadas antes da Redução de Temperatura.

Do trabalho de Bonilla-Petriciolet et al. (2006) [4] obteve-se o conjunto de parâmetros testados, mostrados na Tabela 4.1, onde  $n$  refere-se ao número de variáveis do problema.

Assim, os parâmetros que são aqui testados tem como base o estudo já feito sobre

Tabela 4.1: Parâmetros Utilizados no Método *Simulated Annealing*.

Opções de Parâmetros	
Temperatura Inicial	10, 100, 1000, 10000
Coefficiente de Redução de Temperatura	0,25 , 0,45 , 0,65 , 0,85
Número de Iteração antes da Redução de Temperatura	$2n$ , $3n$ , $4n$ , $5n$

a influência deles no método *Simulated Annealing*. Portanto, do trabalho de Bonilla-Petriciolet et al. (2006) [4] recomenda-se o uso dos valores presentes na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros Recomendados para o Método *Simulated Annealing*.

Parâmetros Recomendados	
Temperatura Inicial	1000
Coefficiente de Redução de Temperatura	0,85
Número de Iteração antes da Redução de Temperatura	$5n$

#### 4.1.1 Coeficiente de Redução de Temperatura

Indica-se na literatura a utilização de valores entre 0,8 e 0,99 para o coeficiente de redução de temperatura. Com os valores recomendados, o método SA vai trabalhar com uma redução lenta de temperatura, permitindo a aceitação de soluções de piora, para facilitar a fuga de mínimos locais. Pensando neste fator, os valores escolhidos inicialmente para este parâmetro foram: 0,80, 0,85, 0,90. No entanto, para ampliar o conjunto de testes para este coeficiente também são testadas reduções de temperaturas rápidas, onde soluções de piora são aceitas no início das iterações do método, com valores a partir de 0,20, alternando em 0,05 para cada valor a ser testado.

#### 4.1.2 Temperatura Inicial

Assim como o coeficiente de redução de temperatura, a Temperatura Inicial tem influência no custo computacional e, conseqüentemente, no desempenho do método SA. Assim, os valores testados para este parâmetro foram os mesmos testados por Bonilla-Petriciolet et al. (2006) [4], com exceção da temperatura mais alta, 10000. Para temperatura inicial são utilizados os seguintes valores: 10, 100 e 1000. Esses valores são utilizados para todas as misturas testadas.

### 4.1.3 Número de Iterações Antes da Redução de Temperatura

Para o número de iterações antes da redução de temperatura, também é seguido os testes realizados em Bonilla-Petriciolet et al. (2006) [4]. No entanto, é testado um conjunto menor de valores. Os testes estão relacionados ao número de variáveis do problema trabalhado. Logo, os valores que são testados neste trabalho variam de acordo com o número de componentes de cada mistura. Contudo, pode-se limitar os conjuntos testados, referindo-se ao número  $n$  de variáveis do problema. Assim, os valores testados para este parâmetro são:  $n$ ,  $2n$  e  $3n$ .

## 4.2 Parâmetros Testados

A Tabela 4.3 traz os parâmetros empregados no método *Simulated Annealing* que são utilizados para a resolução do teste de estabilidade termodinâmica.

Tabela 4.3: Parâmetros para o Método *Simulated Annealing*.

Opções de Parâmetros	Parâmetros Testados
Temperatura Inicial	10, 100, 1000
Coefficiente de Red. de Temp.	de 0,20 a 0,90
No de It. antes da Red. de Temp.	$n$ , $2n$ , $3n$

Portanto, são testadas variações dos três parâmetros, de modo a analisar-se como este conjunto influencia na resolução do problema proposto.

## 4.3 Resultados Encontrados

A seguir, são apresentados os resultados obtidos para as misturas, empregando-se os parâmetros da Tabela 4.3. Para a realização dos testes foi utilizado um notebook Lenovo, com processador Intel(R) Core(TM) i5-5200U. Os métodos foram implementados no Software MATLAB R12, Versão 6.0.0.88.

### 4.3.1 Mistura Binária

A primeira mistura que tem estabelecidos os melhores parâmetros para o método *Simulated Annealing* é uma mistura binária. Aqui, são apresentados os resultados para

cada conjunto de parâmetros, que podem ser formados a partir dos valores da Tabela 4.3. Cada conjunto testado encontra-se explicitado nas Tabelas 4.4 a 4.12.

Na realização dos testes, para garantir uma equivalência dos resultados obtidos, foi utilizado o mesmo gerador de números aleatórios em todos os métodos. Com isso, foi possível verificar que, não se faz necessário a execução dos métodos mais de uma vez para obter um ponto estacionário das misturas trabalhadas. Utilizando o mesmo gerador aleatório, os resultados obtidos, referentes ao tempo computacional e número de avaliações que os métodos executaram, se repetiam ao longo de várias execuções. Assim, foi realizado apenas uma execução de cada método para obter cada um dos pontos estacionários. E, independente da mudança do gerador de números aleatórios, os resultados obtidos foram os mesmos.

Para a mistura binária, alguns resultados envolvendo o parâmetro que determina o número de iterações antes da redução de temperatura são omitidos. Os valores para o parâmetro  $n$  (duas iterações antes da redução de temperatura) e  $2n$  (quatro iterações antes da redução de temperatura) não levaram à convergência do método, em nenhuma combinação conjunta quando se considera uma redução rápida de temperatura. O método se aproxima da solução, porém não verifica o critério de parada dentro da tolerância desejada para o problema. Devido a este fato, os resultados dos conjuntos de parâmetros que contêm estes componentes não são exibidos.

Diferentemente do fato anteriormente destacado, quando trabalha-se com uma redução rápida de temperatura, é mais indicado usar-se um número menor de iterações antes da redução de temperatura. Isso leva em consideração o custo computacional para a minimização da função. Assim, quando se trabalha com um coeficiente de redução de temperatura, para uma redução lenta, com valores acima de 0,70, utiliza-se apenas o valor  $n$ , como número de iterações antes da redução de temperatura do método SA.

A partir de agora, são mostrados os resultados obtidos para uma alimentação da mistura binária de componentes *n*-pentanol e 2,2-dimetilbutano, onde o primeiro componente, *n*-pentanol, corresponde à primeira componente do vetor que contém os pontos estacionários dessa mistura e, conseqüentemente, o 2,2-dimetilbutano é a segunda componente do mesmo vetor. Para critério de comparação, em todos os testes da mistura binária foram utilizados os mesmos pontos estacionários a serem obtidos. A alimentação mostrada na Tabela 4.4 refere-se ao vetor  $\mathbf{z}$ , sendo assim, o percentual inicial de cada componente presente na mistura. Os pontos estacionários obtidos pelo método SA foram os mesmo pontos que os obtidos por Souza (2010) [30]. Assim, evita-se mostrar esta repetição de

valores nas Tabelas 4.4 a 4.22, mostrando-se apenas os pontos obtidos.

A Tabela 4.4 traz os primeiros resultados obtidos neste estudo de parâmetros do Método *Simulated Annealing*.

Tabela 4.4: Mistura *n-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2)* -  $\alpha_{SA} = 0,20$ .

Conjunto 1 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,20$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	—	—
	(0,0692 0,9308)	—	—
	(0,1500 0,8500)	—	—
Conjunto 2 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,20$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	—	—
	(0,0692 0,9308)	—	—
	(0,1500 0,8500)	—	—
Conjunto 3 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,20$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	229
	(0,0692 0,9308)	0,0160	229
	(0,1500 0,8500)	0,0150	217

Nos resultados apresentados, foi possível perceber que, com uma redução rápida da temperatura, considerando temperaturas iniciais pequenas, o método não convergiu para os mínimos globais da função. Quando aumentou-se a temperatura, ocorreu a convergência.

Na Tabela 4.5 são mostrados os resultados onde se alterou o coeficiente de redução de temperatura para 0,30. Assim como na Tabela 4.4, esta tabela segue o mesmo padrão, considerando-se os mesmos pontos estacionários a serem encontrados. Nos resultados da Tabela 4.5, foi possível encontrar todos os minimizadores, para todos os conjuntos de parâmetros testados, independentemente do valor da temperatura maior ou menor.

Tabela 4.5: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,30$ .

Conjunto 4 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,30$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	241
	(0,0692 0,9308)	0,0150	229
	(0,1500 0,8500)	0,0160	205
Conjunto 5 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,30$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	229
	(0,0692 0,9308)	0,0150	229
	(0,1500 0,8500)	0,0160	253
Conjunto 6 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,30$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	277
	(0,0692 0,9308)	0,0160	253
	(0,1500 0,8500)	0,0160	277

A seguir, na Tabela 4.6 altera-se novamente o coeficiente de redução de temperatura.

Tabela 4.6: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,40$ .

Conjunto 7 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,40$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0150	277
	(0,0692 0,9308)	0,0160	301
	(0,1500 0,8500)	0,0160	289
Conjunto 8 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,40$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	325
	(0,0692 0,9308)	0,0160	301
	(0,1500 0,8500)	0,0150	337
Conjunto 9 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,40$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0150	337
	(0,0692 0,9308)	0,0150	361
	(0,1500 0,8500)	0,0150	349

Trabalhando agora com uma redução de temperatura mediana, o método SA converge para todos os mínimos globais sem dificuldades. O que se percebe é um aumento no número de avaliações da função.

Alterando novamente o conjunto de parâmetros, tem-se os resultados que seguem na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,50$ .

Conjunto 10 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,50$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	337
	(0,0692 0,9308)	0,0320	349
	(0,1500 0,8500)	0,0150	361
Conjunto 11 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,50$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0310	361
	(0,0692 0,9308)	0,0310	409
	(0,1500 0,8500)	0,0310	421
Conjunto 12 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,50$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0320	409
	(0,0692 0,9308)	0,0310	457
	(0,1500 0,8500)	0,0310	445

Com o coeficiente de redução de temperatura no valor de 0,50, o método SA convergiu para todos os casos. No entanto, é possível perceber um aumento de 0,010 segundos no tempo gasto na minimização da função do teste de estabilidade termodinâmica.

A partir do momento que aumenta-se o coeficiente  $\alpha_{SA}$  de redução de temperatura, é necessário observar que, apesar da convergência do método *Simulated Annealing*, ocorre um aumento considerável no custo computacional, considerando o tempo de execução do método e também o número de avaliações da função objetivo.

Assim, espera-se que continue ocorrendo o mesmo tipo de comportamento com o aumento do coeficiente  $\alpha_{SA}$  (redução de temperatura), ou seja, um aumento no tempo computacional de minimização da função e também um aumento no número de avaliações.

Tabela 4.8: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,60$ .

Conjunto 13 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,60$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0320	481
	(0,0692 0,9308)	0,0320	469
	(0,1500 0,8500)	0,0310	445
Conjunto 14 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,60$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0320	541
	(0,0692 0,9308)	0,0310	517
	(0,1500 0,8500)	0,0310	493
Conjunto 15 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,60$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0310	565
	(0,0692 0,9308)	0,0310	577
	(0,1500 0,8500)	0,0470	577

Conforme o esperado, ocorreu um aumento no número de avaliações em conjunto com um aumento de 0,0150 segundos do tempo, vide a Tabela 4.8.

No que diz respeito às Tabelas 4.9 a 4.11, por se tratar de uma redução lenta de temperatura, utiliza-se como número de iterações antes da redução de temperatura o valor  $n = 2$ . Com valores mais altos ( $2n$  ou  $3n$ ), o método SA converge, porém com um tempo muito superior (de 0,050 a 0,120 segundos) aos tempos já mostrados nas tabelas anteriores, assim, omite-se estes resultados.

A Tabela 4.9 mostra o primeiro resultado com essa modificação, considerando uma redução mais lenta da temperatura inicial utilizada. Novamente, utiliza-se o mesmo valor para a alimentação do teste de estabilidade termodinâmica, detalhando a solução para uma alimentação  $\mathbf{z}$  da mistura binária *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2).

Tabela 4.9: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,70$ .

Conjunto 16 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,70$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	213
	(0,0692 0,9308)	0,0150	213
	(0,1500 0,8500)	0,0150	213
Conjunto 17 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,70$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0150	229
	(0,0692 0,9308)	0,0150	241
	(0,1500 0,8500)	0,0160	229
Conjunto 18 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,70$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0150	269
	(0,0692 0,9308)	0,0150	261
	(0,1500 0,8500)	0,0160	273

Com este conjunto de parâmetros, levando em consideração a mudança citada, foi possível verificar a convergência do método *Simulated Annealing*. Assim, estes resultados obtidos foram exibidos para que se tenha uma comparação entre a redução lenta e rápida de temperatura.

Na Tabela 4.10 tem-se o resultado para  $\alpha_{SA} = 0,80$ .

Tabela 4.10: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,80$ .

Conjunto 19 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0300	333
	(0,0692 0,9308)	0,0320	329
	(0,1500 0,8500)	0,0280	333
Conjunto 20 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0280	345
	(0,0692 0,9308)	0,0400	333
	(0,1500 0,8500)	0,0360	365
Conjunto 21 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0360	417
	(0,0692 0,9308)	0,0360	405
	(0,1500 0,8500)	0,0360	417

Mesmo com um número menor de iterações antes da redução de temperatura, os conjuntos de parâmetros mostrados obtiveram resultados inferiores aos que foram obtidos quando foi considerado um pequeno valor para  $\alpha_{SA}$ , como já esperava-se. Logo, é possível perceber que para este tipo de problema, da estabilidade termodinâmica, para a garantia de um bom resultado, aparenta ser mais adequado o uso de uma redução rápida de temperatura.

Finalizando a primeira etapa de testes, tem-se na Tabela 4.11 os resultados considerando  $\alpha_{SA} = 0,90$ , sendo a redução mais lenta de temperatura testada. O objetivo é verificar se este valor oferece melhora na obtenção dos mínimos globais quando comparado com os valores obtidos com uma redução rápida de temperatura.

Tabela 4.11: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0,90$ .

Conjunto 22 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,90$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0560	661
	(0,0692 0,9308)	0,0560	681
	(0,1500 0,8500)	0,0600	661
Conjunto 23 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,90$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0760	741
	(0,0692 0,9308)	0,0680	697
	(0,1500 0,8500)	0,0600	785
Conjunto 24 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,90$ , $it = 2$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0760	853
	(0,0692 0,9308)	0,0640	853
	(0,1500 0,8500)	0,0680	881

Novamente, esta melhora não foi obtida. Pode-se verificar, agora, que os melhores resultados encontram-se nos parâmetros de redução de temperatura de 0, 20 a 0, 30. Assim, para finalizar os testes para esta mistura binária, será testado o valor para o coeficiente de redução de temperatura de 0, 25, apresentados na Tabela 4.12.

Esse valor será testado para verificar se há uma melhora com esta pequena variação no valor do coeficiente de redução de temperatura. Mas, de modo geral, já foi possível observar a grande variação que pode-se ter na resolução do teste de estabilidade termodinâmica com o método *Simulated Annealing*, quando se faz pequenas variações em um grupo de parâmetros necessários para o funcionamento do método.

Tabela 4.12: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2) -  $\alpha_{SA} = 0, 25$ .

Conjunto 25 - T=10, $\alpha_{SA} = 0, 25$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0, 1000 0, 9000)	0,0200	217
	(0, 0692 0, 9308)	0,0200	193
	(0, 1500 0, 8500)	0,0200	205
Conjunto 26 - T=100, $\alpha_{SA} = 0, 25$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0, 1000 0, 9000)	0,0200	217
	(0, 0692 0, 9308)	0,0200	229
	(0, 1500 0, 8500)	0,0200	229
Conjunto 27 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0, 25$ , $it = 6$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,900)	(0, 1000 0, 9000)	0,0200	241
	(0, 0692 0, 9308)	0,0200	241
	(0, 1500 0, 8500)	0,0200	229

Assim, encerram-se os testes para a mistura binária, onde foi possível verificar que com uma redução mais rápida da temperatura trabalhada no método *Simulated Annealing*, encontra-se os minimizadores globais do problema do teste de estabilidade termodinâmica com um menor custo computacional. Ainda assim, o tempo de minimização desta função, considerando o problema binário, é muito pequeno, com isso foi possível ver a convergência para quase todos os conjuntos de parâmetros testados, com exceção dos Conjuntos 1 e 2.

### 4.3.2 Mistura Ternária

A partir de agora, os testes de parâmetros são realizados para a mistura ternária água/ácido cítrico/2-butanol, onde cada componente aparece na mistura nessa ordem. Assim como na mistura binária, é utilizado uma alimentação da função que esta mistura define, que possui três minimizadores globais. Logo, visa-se a encontrar estes minimizadores, verificando o conjunto de parâmetros de maior eficiência.

Como ocorreu na mistura binária, nesta mistura ternária também foram omitidos os resultados onde o número de iterações antes da redução de temperatura foram  $n$  e  $2n$ , quando se considera uma redução rápida de temperatura. Quando se tem uma redução de temperatura lenta, o valor que determina este parâmetro foi  $n$ , omitindo-se os outros valores, devido à lenta convergência do método SA para os minimizadores globais da função trabalhada. A Tabela 4.13 traz os primeiros resultados.

Nestes resultados mostra-se apenas os pontos estacionários, visto que as soluções obtida pelo método *Simulated Annealing* foram os mesmos valores presentes na literatura, em Souza (2010) [30].

Tabela 4.13: Mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) -  $\alpha_{SA} = 0,20$ .

Conjunto 1 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,20$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0620	487
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0940	622
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0940	676
Conjunto 2 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,20$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0780	595
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0780	514
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0620	460
Conjunto 3 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,20$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0780	541
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0780	541
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0790	514

Percebe-se que mesmo considerando um fator  $\alpha_{SA}$  de redução de temperatura pequeno, o método SA convergiu com facilidade.

Dando prosseguimento aos testes, aumenta-se o fator  $\alpha_{SA}$  para 0,30. Todos os minimizadores também foram encontrados para estes conjuntos de parâmetros.

Tabela 4.14: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* -  $\alpha_{SA} = 0,30$ .

Conjunto 4 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,30$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0780	541
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0780	541
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0790	514
Conjunto 5 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,30$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0940	595
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0780	595
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0940	568
Conjunto 6 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,30$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0930	622
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0930	649
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0940	649

Como percebe-se, já é possível perceber algo em comum com o ocorrido com a mistura binária. Com o aumento do coeficiente de redução de temperatura, o custo computacional para a resolução do problema proposto tende a aumentar.

Então, na Tabela 4.15, pode-se ver novamente este fato ocorrendo.

Tabela 4.15: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* -  $\alpha_{SA} = 0,40$ .

Conjunto 7 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,40$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0940	703
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0940	622
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0940	676
Conjunto 8 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,40$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,1090	757
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0940	703
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0930	703
Conjunto 9 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,40$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,1250	838
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,1090	757
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,1250	811

Tendo em vista que observa-se uma similaridade com os resultados determinados para a mistura binária e percebendo, mais uma vez, a influência do fator de redução de temperatura no custo computacional da resolução do teste de estabilidade termodinâmica, omitem-se os resultados onde ocorrem reduções rápidas e medianas da temperatura utilizada no método *Simulated Annealing*. Logo, objetiva-se agora exibir os resultados quando se tem uma redução lenta da temperatura. Para o coeficiente  $\alpha_{SA} = 0,80$  e  $\alpha_{SA} = 0,90$

foram consideradas 3 iterações antes da redução de temperatura. As Tabelas 4.16 e 4.17 trazem estes resultados.

Tabela 4.16: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* -  $\alpha_{SA} = 0,80$ .

Conjunto 10 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 3$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,1690	774
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,1770	757
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,1670	766
Conjunto 11 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 3$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,2070	871
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,2000	857
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,1970	869
Conjunto 12 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 3$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,1520	950
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,1580	968
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,1510	949

Tabela 4.17: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* -  $\alpha_{SA} = 0,90$ .

Conjunto 13 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,90$ , $it = 3$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,2420	1584
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,2450	1579
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,2370	1572
Conjunto 14 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,90$ , $it = 3$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,2640	1750
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,2650	1764
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,2740	1788
Conjunto 15 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,90$ , $it = 3$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,2980	1963
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,2960	1954
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,3000	1970

Mais uma vez, quando considerada uma redução lenta de temperatura no método SA, a convergência do método ocorre, mas o custo computacional é superior, quando comparado com uma redução rápida de temperatura.

Agora, como os melhores conjuntos testados tem coeficiente de redução de temperatura de 0,20 e 0,30, testa-se o valor de 0,25 para este parâmetro.

Este conjunto é testado para verificar se existe alguma melhora levando-se em consideração este valor mediano. É esperada a convergência do método SA para os pontos estacionários, mas visa-se a verificar se haverá uma melhora em relação ao conjunto de parâmetros que tem como coeficiente de redução de temperatura 0,20.

Tabela 4.18: Mistura *água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3)* -  $\alpha_{SA} = 0,25$ .

Conjunto 16 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,25$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0780	487
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0620	460
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0620	487
Conjunto 17 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,25$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0930	595
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0780	514
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0780	568
Conjunto 18 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,25$ , $it = 9$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,100 0,050 0,850)	(0,1000 0,0500 0,8500)	0,0790	595
	(0,0698 0,0108 0,9195)	0,0820	595
	(0,0846 0,4743 0,4411)	0,0780	568

Com este resultado, pode-se observar mais um conjunto eficiente a ser utilizado para a mistura ternária, na resolução do problema de estabilidade termodinâmica.

### 4.3.3 Mistura Quaternária

A mistura a ser trabalhada agora possui quatro componentes, sendo eles o n-propanol (1), o n-butanol (2), o benzeno (3) e a água (4), onde os índices (de 1 a 4) indicam sua posição na presente mistura. Assim, também é feito o estudo de parâmetros desta mistura, visto que ocorre um aumento na dificuldade de minimização do problema de estabilidade termodinâmica, à medida que ocorre o aumento no número de variáveis da mistura.

Mais uma vez, omitem-se os resultados quando se considera os valores  $n$  e  $2n$  para o número de iterações antes da redução de temperatura, visto a não convergência do método SA. Os resultados estão presentes na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) -  $\alpha_{SA} = 0, 20$ .

Conjunto 1 - T=10, $\alpha_{SA} = 0, 20$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2190	817
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	—	—
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2030	769
Conjunto 2 - T=100, $\alpha_{SA} = 0, 20$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2180	817
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	—	—
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2190	817
Conjunto 3 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0, 20$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2510	961
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,2810	1057
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2670	1009

Nestes primeiros conjuntos testados, considera-se uma redução rápida de temperatura ( $\alpha_{SA} = 0, 20$ ). Para temperaturas iniciais menores (10 e 100), o método SA não obteve todos os minimizadores globais. Mas, com uma temperatura maior ( $T = 1000$ ), foi possível obter todos os pontos estacionários da mistura testada.

Prosseguindo, verifica-se agora os conjuntos de parâmetros que consideram  $\alpha_{SA} = 0, 30$ , na Tabela 4.20.

Tabela 4.20: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) -  $\alpha_{SA} = 0, 30$ .

Conjunto 4 - T=10, $\alpha_{SA} = 0, 30$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2650	961
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	—	—
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2650	961
Conjunto 5 - T=100, $\alpha_{SA} = 0, 30$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,3060	1105
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,3470	1249
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2920	1057
Conjunto 6 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0, 30$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,3250	1153
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,3990	1441
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,3190	1153

Para uma temperatura inicial muito pequena ( $T = 10$ ), o método SA não convergiu para todas as soluções do problema proposto. Novamente, com o aumento da temperatura,

foi possível obter todos os mínimos da função. É possível perceber que já ocorre um aumento no custo computacional. Assim, à medida que ocorre um aumento do coeficiente de redução de temperatura, o método tende a convergir para a solução, porém consome mais tempo e necessita de um número maior de avaliações da função objetivo. Assim, não são mostrados os resultados para reduções rápidas e medianas de temperatura, visto que os mínimos globais são obtidos, mas o custo computacional é aumentado.

Para efeito de comparação, mostra-se os conjuntos de parâmetros para uma redução lenta de temperatura, onde se considera apenas o valor de  $n$  para o número de iterações antes da redução de temperatura. Valores maiores que estes levam a uma convergência muito lenta do método SA. O valor considerado para a resolução do teste é de  $\alpha_{SA} = 0,80$ . A Tabela 4.21 mostra estes resultados destacando, novamente, que o método SA obteve os mesmos pontos estacionários apresentados na literatura, assim, omite-se as suas exibições nas tabelas.

Tabela 4.21: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) -  $\alpha_{SA} = 0,80$ .

Conjunto 7 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 4$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,3750	1393
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,4220	1537
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,3750	1393
Conjunto 8 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 4$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,4210	1553
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,4370	1569
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,4220	1553
Conjunto 9 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,80$ , $it = 4$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,4530	1681
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,4690	1713
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,4690	1713

Como é possível perceber nos resultados apresentados na Tabela 4.21, o custo computacional também foi maior, quando comparado com uma redução rápida de temperatura. Sendo assim, é mais eficaz trabalhar-se com coeficientes de redução de temperatura menores.

Mais uma vez, tendo observado que os melhores resultados foram obtidos com os coeficientes de redução de temperatura iguais a 0,20 e 0,30, também é realizado um teste com o valor 0,25.

Tabela 4.22: Mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) -  $\alpha_{SA} = 0,25$ .

Conjunto 10 - T=10, $\alpha_{SA} = 0,25$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2190	817
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	—	—
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2190	817
Conjunto 11 - T=100, $\alpha_{SA} = 0,25$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2500	961
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	—	—
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2500	961
Conjunto 12 - T=1000, $\alpha_{SA} = 0,25$ , $it = 12$ .			
Alimentação	Pontos Estacionários	Tempo(s)	Avaliações
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,1480 0,0520 0,6000 0,2000)	0,2810	1057
	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	0,2970	1105
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2960	1105

Portanto, é possível verificar que para reduções rápidas de temperatura, é melhor considerar uma temperatura inicial  $T$  mais alta, para ter a garantia de convergência do método SA para todos os pontos estacionários.

#### 4.3.4 Mistura Quinternária

Para a mistura de 5 componentes, não serão mostrados os testes realizados, visto que, como a dificuldade é similar a da mistura de 4 componentes, os resultados obtidos para a escolha do melhor conjunto de parâmetros foi o mesmo.

Para esta mistura é ideal considerar uma redução rápida de temperatura com uma temperatura inicial alta. Essa combinação garante a convergência do método *Simulated Annealing* com qualidade dos resultados.

## 4.4 Conjunto de Parâmetros de Maior Eficiência

Analisando os testes dos diferentes conjuntos de parâmetros considerados, pode-se definir um conjunto que é utilizado no método *Simulated Annealing* e também no método Híbrido *Simulated Annealing/Hooke Jeeves*, na resolução do teste de estabilidade termodinâmica. O melhor conjunto de parâmetros para cada mistura é apresentado a seguir na Tabela 4.23

Tabela 4.23: Melhor Conjunto de Parâmetros para o Método SA.

Temperatura Inicial	1000
Coefficiente de Redução de Temperatura	0,20
Número de Iteração antes da Redução de Temperatura	$3n$

## 4.5 Análise Gráfica da Temperatura

Tendo observado o comportamento dos parâmetros testados, percebe-se que uma redução mais rápida da temperatura apresentou os melhores resultados para o problema do Teste de Estabilidade Termodinâmica. Assim, é possível visualizar graficamente o comportamento do método *Simulated Annealing*, em relação à redução de temperatura. São utilizadas a mistura binária e a mistura ternária para ilustrar a seguinte situação: uma redução rápida e uma redução lenta de temperatura.

### 4.5.1 Redução de Temperatura Lenta

Para analisar a redução lenta da temperatura, é considerado o coeficiente de redução de temperatura com o valor de 0,80. Nesse caso, a temperatura é reduzida em 20% a cada laço do método *Simulated Annealing*. A Figura 4.1 mostra como ocorreu a redução de temperatura ao longo das iterações do método SA. É possível perceber o número de avaliações do método, assim como os momentos onde ocorre a redução de temperatura. O método SA mantém a temperatura constante ao longo de um conjunto de iterações e, após seus passos iniciais, a temperatura é reduzida. Como tem-se uma redução lenta, o número de avaliações é maior.

É possível perceber, também na Figura 4.1, que quando a temperatura é muito pequena, a chance do método aceitar uma solução de piora é menor, assim, o método é executado muitas vezes, mas sem melhora na busca do mínimo global do problema.

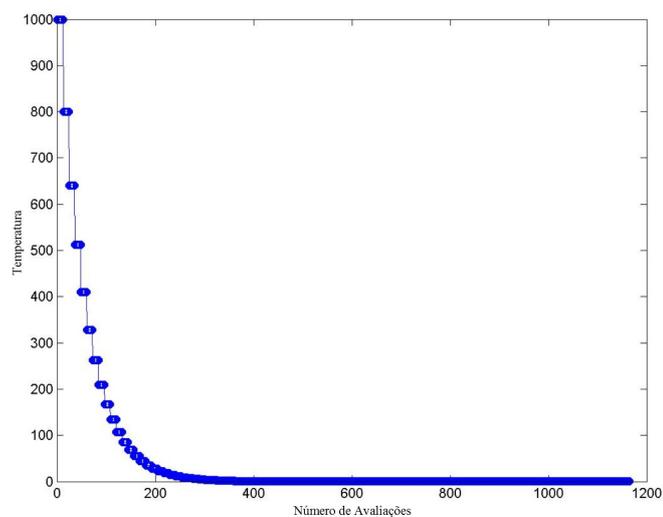


Figura 4.1: Redução lenta de temperatura - Mistura Binária.

A Figura 4.2 mostra a redução de temperatura lenta para uma mistura ternária, com  $\alpha_S A = 0,80$ .

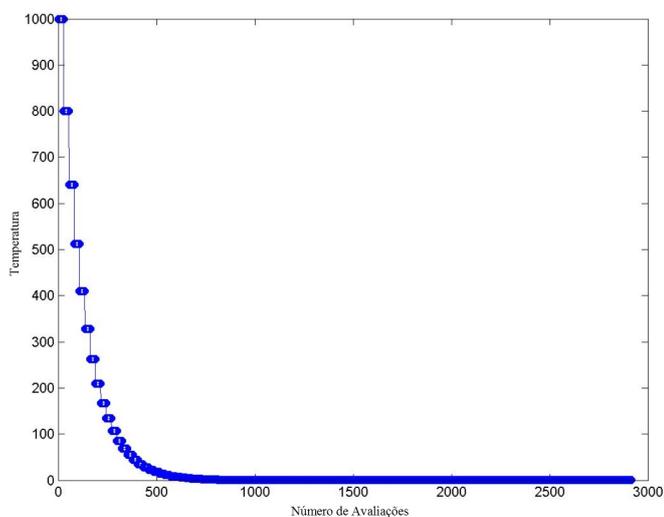


Figura 4.2: Redução lenta de temperatura - Mistura Ternária.

Percebe-se um resultado muito similar ao encontrado na Figura 4.1, com uma pequena variação no número de avaliações. Assim, consegue-se observar como o método *Simulated Annealing* se comporta com uma redução lenta de temperatura.

### 4.5.2 Redução de Temperatura Rápida

Para analisar a redução rápida da temperatura, será considerado um coeficiente de redução de temperatura igual a 0,20. Nesse caso, a temperatura é reduzida em 80% a cada laço do método *Simulated Annealing*.

A Figura 4.3 mostra como ocorreu a redução de temperatura ao longo das iterações do método SA, mostrando a redução de temperatura rápida para uma mistura binária. Nessa figura percebe-se as avaliações do método e os momentos a temperatura é reduzida. A temperatura é mantida constante ao longo de um conjunto de iterações e, após seus passos iniciais, a temperatura é reduzida. Como tem-se um redução rápida, o número de avaliações do método é menor.

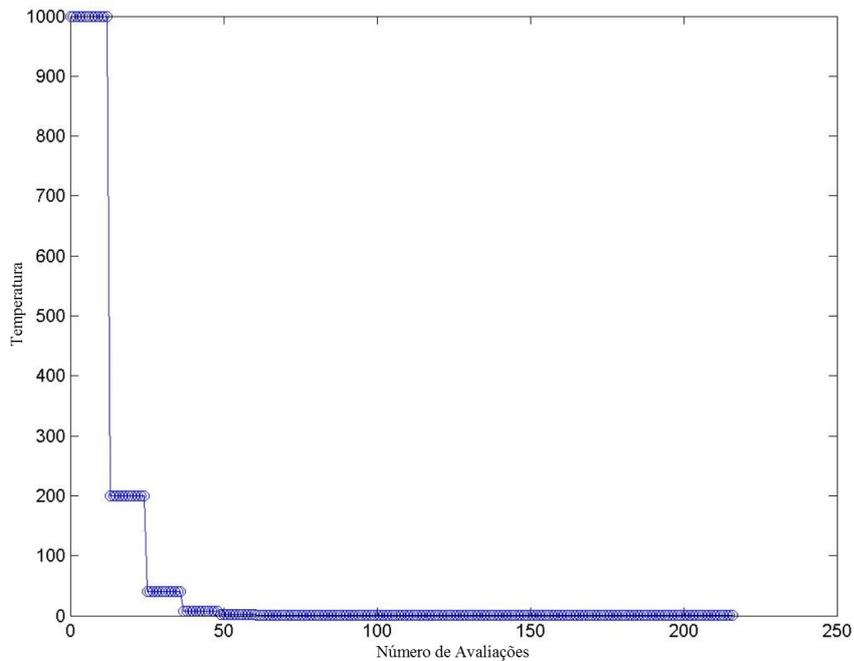


Figura 4.3: Redução rápida de temperatura - Mistura Binária.

Na Figura 4.4 tem-se a redução de temperatura rápida para uma mistura ternária.

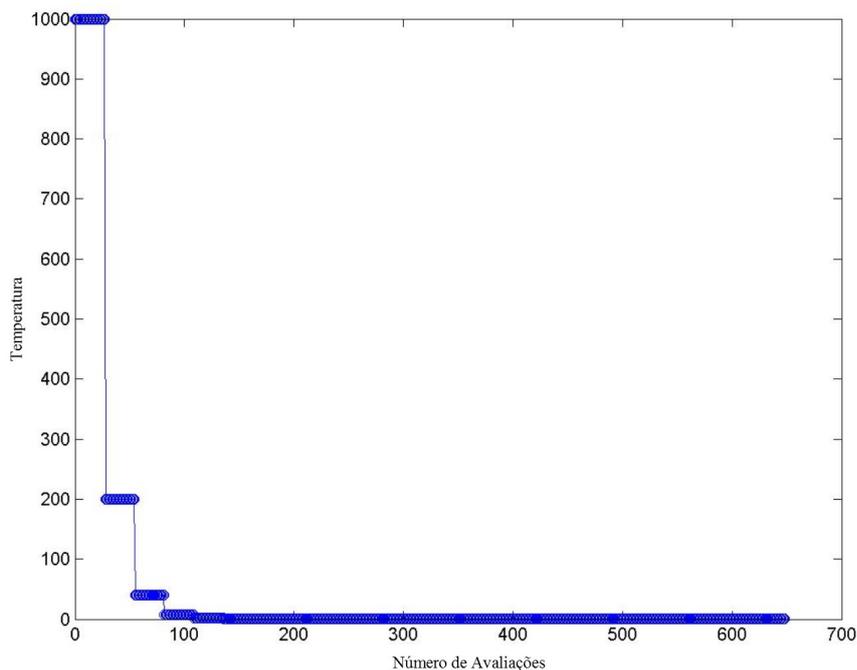


Figura 4.4: Redução rápida de temperatura - Mistura Ternária.

Assim, consegue-se observar como o método *Simulated Annealing* se comporta com uma redução rápida de temperatura.

Como foi mostrado com o estudo dos Parâmetros, para o problema do teste de estabilidade termodinâmica, a redução rápida de temperatura foi mais eficaz para obtenção de todos os pontos estacionários. Isto ocorre devido ao fato de se ter mais de um ponto estacionário em uma mesma alimentação da mistura. Assim, com a redução rápida de temperatura permite-se que o método *Simulated Annealing* aceite soluções de piora em um conjunto menor de soluções possíveis. Logo, o método se aproxima de um dos pontos estacionários, e tende a permanecer em sua região, evitando a busca pelos demais minimizadores globais da função. Com a redução lenta de temperatura, o método pode se aproximar de todas as soluções ao longo das iterações. No entanto, pode sempre se afastar de uma solução, devido a maior possibilidade de aceite de soluções de piora. Daí, o método demora mais tempo para se aproximar definitivamente de uma única solução.

# Capítulo 5

## Resultados Numéricos

Neste capítulo são apresentados os resultados numéricos obtidos com os parâmetros definidos no Capítulo 4 e empregados na resolução do problema do teste de estabilidade termodinâmica.

Os resultados são divididos em 4 classes referentes ao número de variáveis das misturas testadas. Para cada conjunto diferente de variáveis testadas é feita uma análise dos resultados obtidos em função deles terem sido obtidos com o método *Simulated Annealing* ou com o método Híbrido, que consiste da junção dos métodos SA e de Hooke Jeeves.

Conforme já mencionado, os pontos estacionários obtidos pelo método SA foram os mesmos valores que estão presentes em Souza (2010) [30]. Assim, evita-se a repetição de valores nas tabelas que trazem os resultados numéricos para os testes realizados.

Nas simulações foi utilizado um notebook Lenovo já citado. E o software utilizado na implementação da metodologia foi o MATLAB R12.

Na realização dos testes, para garantir uma equivalência dos resultados obtidos, foi utilizado o mesmo gerador de números aleatórios. Com isso, foi possível verificar que não se faz necessário a execução dos métodos mais de uma vez para se obter os pontos estacionários das misturas. Utilizando o mesmo gerador aleatório, os resultados obtidos, referentes ao tempo computacional e número de avaliações, se repetiam ao longo de várias execuções. Assim, foi realizado apenas uma execução de cada método para obter cada um dos pontos estacionários. E, independente da mudança do gerador de números aleatórios, os resultados obtidos foram os mesmos.

Portanto, os resultados que são mostrados trazem apenas uma execução de cada método para cada ponto estacionário, visto que se fosse analisada a média de inúmeras execuções, este resultado seria o mesmo.

## 5.1 Mistura de 2 componentes

Foram realizados testes para 4 misturas binárias. As Tabelas 5.1 a 5.8 trazem estes resultados, mostrando o tempo gasto por cada método para encontrar cada um dos minimizadores das funções testadas. Também é mostrado o número de avaliações que foram realizadas. Os parâmetros do método *Simulated Annealing* considerados para as misturas binárias foram aqueles apresentados na Tabela 4.23.

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

Para esta primeira mistura os resultados presentes na Tabela 5.1 mostram o tempo computacional gasto na minimização da função objetivo, na obtenção de cada ponto estacionário, variando-se a alimentação inicial da mistura.

Na Tabela 5.2 tem-se o número de avaliações para a mistura binária considerada e os dois métodos de otimização.

Tabela 5.1: Mistura Binária 1 - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0160	0,0150
	(0,1268 0,8732)	0,0160	0,0160
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	0,0160
	(0,0692 0,9308)	0,0160	0,0150
	(0,1500 0,8500)	0,0150	0,0150
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0160	0,0150
	(0,0692 0,9308)	0,0160	0,0160
	(0,1000 0,9000)	0,0150	0,0150
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0150	0,0160
	(0,0812 0,9188)	0,0160	0,0150

Na Tabela 5.1 é possível perceber que os dois métodos convergem com muita eficiência para todos os pontos estacionários da Mistura 1 (n-pentanol/2,2-dimetilbutano). Como se trata de um problema bidimensional, o tempo gasto na minimização desta função é muito pequeno. Observa-se uma similaridade entre o método *Simulated Annealing* e a sua hibridização. O tempo utilizado por ambos os métodos é o mesmo, na maioria dos casos.

Tabela 5.2: Mistura Binária 1 - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	229	229
	(0,1268 0,8732)	229	229
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	229	229
	(0,0692 0,9308)	229	229
	(0,1500 0,8500)	205	205
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	193	193
	(0,0692 0,9308)	217	217
	(0,1000 0,9000)	229	229
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	205	205
	(0,0812 0,9188)	217	217

O número de avaliações foi o mesmo em todos minimizadores globais obtidos. Assim, por meio dos resultados desta primeira mistura testada, não pode-se concluir em relação ao desempenho dos métodos, ou seja, qual método tem melhores resultados, mas pode-se verificar com clareza que os dois métodos foram eficientes, visto que o tempo computacional é muito pequeno.

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

A segunda mistura é formada pelo *n*-pentanol e pelo 2-metilpentano, onde o *n*-pentanol é o primeiro componente da mistura e o componente 2-metilpentano é o segundo componente.

Os resultados obtidos para esta mistura encontram-se nas Tabelas 5.3 e 5.4. É importante ressaltar a obtenção de todos os pontos estacionários para esta mistura.

Tabela 5.3: Mistura Binária 2 - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0150	0,0150
	(0,1351 0,8649)	0,0180	0,0160
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0160	0,0150
	(0,1657 0,8343)	0,0160	0,0150
	(0,0688 0,9312)	0,0160	0,0310
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	0,0150	0,0150
	(0,1582 0,8418)	0,0160	0,0160
	(0,0654 0,9346)	0,0150	0,0160
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	0,0160	0,0150
	(0,1495 0,8505)	0,0150	0,0160
	(0,0633 0,9367)	0,0150	0,0310
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0160	0,0310
	(0,0812 0,9188)	0,0160	0,0150
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0160	0,0310
	(0,0813 0,9187)	0,0160	0,0310

Como é possível ver na Tabela 5.3, em poucos casos o método SA encontrou alguns pontos estacionários em um tempo menor do que o gasto pelo método Híbrido SA/HJ. Ainda assim, o tempo consumido pelos dois métodos é muito pequeno. Percebe-se a funcionalidade dos métodos, obtendo-se os minimizadores globais do problema de estabilidade termodinâmica.

O número de avaliações obtidos para a mistura n-pentanol (1)/2-metilpentano (2) também é muito próximo aos valores presentes na Tabela 5.2 para a Mistura 1. Como se trata de um problema bidimensional, todos os resultados para misturas binárias são semelhantes, e o tempo computacional é inferior a 0,050 segundos, assim como o número de avaliações que é inferior a 300 avaliações.

A seguir, na Tabela 5.4 tem-se o número de avaliações obtidos para a mistura n-pentanol/2-metilpentano.

Tabela 5.4: Mistura Binária 2 - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	181	181
	(0,1351 0,8649)	229	229
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	229	229
	(0,1657 0,8343)	229	229
	(0,0688 0,9312)	241	241
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	193	193
	(0,1582 0,8418)	205	205
	(0,0654 0,9346)	229	229
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	229	229
	(0,1495 0,8505)	217	217
	(0,0633 0,9367)	229	229
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	241	241
	(0,0812 0,9188)	217	217
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	241	229
	(0,0813 0,9187)	241	241

Agora, percebe-se que, apesar do método SA/HJ ter um tempo computacional maior do que o método SA, para alguns pontos estacionários o número de avaliações é equivalente, como ocorreu na Mistura 1. Assim, pode-se atestar a eficiência dos dois métodos na resolução do problema de estabilidade termodinâmica para essa mistura binária.

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

A mistura etanol (1)/ciclohexano (2) também foi testada. Apesar das tendências observadas nos casos anteriores, é importante verificar a performance dos métodos, visto que caso sejam obtidos todos os pontos estacionários pode-se avaliar a metodologia com eficiência. Diferentes misturas foram testadas a fim de garantir-se a verificação da metodologia proposta.

A Tabela 5.5 traz os primeiros resultados, tempo computacional, para essa terceira mistura.

Tabela 5.5: Mistura Binária 3 - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0160	0,0150
	(0,0942 0,9058)	0,0160	0,0150
	(0,5979 0,4021)	0,0160	0,0150
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0150	0,0150
	(0,0475 0,9525)	0,0160	0,0160
	(0,5878 0,4122)	0,0160	0,0150
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0150	0,0150
	(0,0352 0,9648)	0,0150	0,0150
	(0,4879 0,5121)	0,0150	0,0150
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0160	0,0150
	(0,4000 0,6000)	0,0150	0,0150
	(0,0304 0,9696)	0,0150	0,0150
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0150	0,0150
	(0,3314 0,6686)	0,0150	0,0150
	(0,0285 0,9715)	0,0150	0,0150
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	0,0160	0,0150
	(0,2351 0,7649)	0,0160	0,0160
	(0,0288 0,9712)	0,0160	0,0160
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	0,0150	0,0150
	(0,2000 0,8000)	0,0150	0,0310
	(0,0304 0,9696)	0,0160	0,0150
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	0,0150	0,0150
	(0,0327 0,9673)	0,0150	0,0150
	(0,1702 0,8298)	0,0160	0,0150
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	0,0150	0,0150
	(0,0506 0,9494)	0,0150	0,0150
	(0,0929 0,9071)	0,0160	0,0150
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	0,0160	0,0150
	(0,0679 0,9321)	0,0150	0,0150

Ocorreu o que já era esperado, o tempo computacional gasto pelos dois métodos foi equivalente com mínimas variações. Novamente, conclui-se que, por se tratar de um problema bidimensional, ambos os métodos foram eficientes na minimização da função. Em um tempo inferior a 1 segundo, os métodos convergem para as soluções ótimas.

A Tabela 5.6 traz o número de avaliações dos métodos para esta mistura.

Tabela 5.6: Mistura Binária 3 - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	229	229
	(0,0942 0,9058)	229	217
	(0,5979 0,4021)	217	217
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	241	229
	(0,0475 0,9525)	229	229
	(0,5878 0,4122)	229	229
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	229	229
	(0,0352 0,9648)	229	229
	(0,4879 0,5121)	229	229
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	229	229
	(0,4000 0,6000)	229	229
	(0,0304 0,9696)	229	229
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	217	217
	(0,3314 0,6686)	229	229
	(0,0285 0,9715)	217	217
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	229	229
	(0,2351 0,7649)	229	229
	(0,0288 0,9712)	229	229
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	217	217
	(0,2000 0,8000)	253	253
	(0,0304 0,9696)	241	217
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	217	217
	(0,0327 0,9673)	229	229
	(0,1702 0,8298)	217	217
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	229	229
	(0,0506 0,9494)	217	229
	(0,0929 0,9071)	205	217
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	217	217
	(0,0679 0,9321)	229	229

Com estes resultados da Tabela 5.6, observa-se que todos os pontos estacionários foram obtidos, por ambos os métodos, em um tempo computacional muito pequeno (inferior a 1 segundo) e com um número de avaliações da função objetivo inferior a 260. Este fato mostra a qualidade do método *Simulated Annealing* e do método Híbrido aqui proposto, *Simulated Annealing/Hooke Jeeves*. Para as misturas binárias testadas até agora, os dois métodos comportam-se de maneira equivalente com pouquíssimas variações.

### 5.1.4 Mistura *água (1)/butilglicol (2)*

A mistura água e butilglicol é a última mistura binária a ser testada. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8, onde é mostrado o tempo computacional e número de avaliações utilizados na determinação de cada ponto estacionário, respectivamente.

Tabela 5.7: Mistura Binária 4 - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,150 0,850)	(0, 1500 0, 8500)	0,0150	0,0310
	(0, 4768 0, 5232)	0,0150	0,0310
	(0, 8439 0, 1561)	0,0160	0,0310
(0,200 0,800)	(0, 2000 0, 8000)	0,0150	0,0310
	(0, 3656 0, 6344)	0,0150	0,0310
	(0, 8709 0, 1291)	0,0160	0,0310
(0,250 0,750)	(0, 2500 0, 7500)	0,0170	0,0310
	(0, 2956 0, 7044)	0,0160	0,0310
	(0, 8786 0, 1214)	0,0160	0,0310
(0,300 0,700)	(0, 3000 0, 7000)	0,0160	0,0310
	(0, 2463 0, 7537)	0,0150	0,0310
	(0, 8783 0, 1217)	0,0160	0,0310
(0,350 0,650)	(0, 3500 0, 6500)	0,0160	0,0150
	(0, 2096 0, 7904)	0,0150	0,0310
	(0, 8733 0, 1267)	0,0160	0,0310
(0,400 0,600)	(0, 4000 0, 6000)	0,0160	0,0150
	(0, 1815 0, 8185)	0,0160	0,0310
	(0, 8644 0, 1356)	0,0150	0,0310
(0,450 0,550)	(0, 4500 0, 5500)	0,0160	0,0310
	(0, 1597 0, 8403)	0,0150	0,0310
	(0, 8520 0, 1480)	0,0150	0,0310
(0,500 0,500)	(0, 5000 0, 5000)	0,0150	0,0150
	(0, 1426 0, 8574)	0,0160	0,0310
	(0, 8358 0, 1642)	0,0160	0,0310
(0,600 0,400)	(0, 6000 0, 4000)	0,0160	0,0150
	(0, 1198 0, 8802)	0,0150	0,0310
	(0, 7895 0, 2105)	0,0150	0,0310
(0,650 0,350)	(0, 6500 0, 3500)	0,0160	0,0160
	(0, 1134 0, 8866)	0,0160	0,0310
	(0, 7568 0, 2432)	0,0150	0,0310
(0,750 0,250)	(0, 7500 0, 2500)	0,0160	0,0310
	(0, 1126 0, 8874)	0,0150	0,0310
	(0, 6590 0, 3410)	0,0150	0,0310

Para esta mistura, é possível observar que o método *Simulated Annealing* foi superior ao método Híbrido, no que se refere ao tempo computacional gasto na determinação dos

mínimos da função. Apesar do método Híbrido ter apresentado um bom desempenho, determinando todos os pontos estacionários, ele foi inferior ao método SA.

Tabela 5.8: Mistura Binária 4 - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	217	217
	(0,4768 0,5232)	217	241
	(0,8439 0,1561)	217	217
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	229	229
	(0,3656 0,6344)	229	229
	(0,8709 0,1291)	229	229
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	217	217
	(0,2956 0,7044)	217	217
	(0,8786 0,1214)	289	289
(0,300 0,700)	(0,3000 0,7000)	217	229
	(0,2463 0,7537)	217	217
	(0,8783 0,1217)	217	217
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	229	229
	(0,2096 0,7904)	241	241
	(0,8733 0,1267)	217	217
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	229	229
	(0,1815 0,8185)	217	217
	(0,8644 0,1356)	241	241
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	253	253
	(0,1597 0,8403)	241	241
	(0,8520 0,1480)	361	229
(0,500 0,500)	(0,5000 0,5000)	217	217
	(0,1426 0,8574)	241	241
	(0,8358 0,1642)	217	217
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	217	217
	(0,1198 0,8802)	229	229
	(0,7895 0,2105)	229	229
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	229	229
	(0,1134 0,8866)	241	241
	(0,7568 0,2432)	217	217
(0,750 0,250)	(0,7500 0,2500)	229	229
	(0,1126 0,8874)	229	229
	(0,6590 0,3410)	229	229

Diferentemente do que ocorreu com o tempo computacional, o número de avaliações para os dois métodos é equivalente. Na maioria dos casos este número coincide para cada ponto estacionário encontrado. Uma vez mais, pode-se atestar a eficiência dos dois métodos na obtenção de todos os pontos estacionários para a mistura binária.

### 5.1.5 Análise Gráfica dos Métodos

Em função dos resultados apresentados anteriormente, pôde-se observar a influência da hibridização no resultado final. Conforme já dito, os dois métodos apresentaram um desempenho equivalente na determinação dos pontos estacionários das misturas binárias.

Entretanto, a fim de se evidenciar a influência do método Hooke Jeeve, em conjunto com o método SA, na obtenção dos resultados apresentados, faz-se uma análise comportamental dos métodos SA e Híbrido. Ela é feita a partir da observação dos pontos encontrados ao longo das iterações de cada um dos métodos.

Graficamente, é possível ver como o método Híbrido se diferencia do método puro (SA). Para essa análise são usadas duas das alimentações da mistura 2, cujos resultados já foram mostrados, vide a Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2).

Pontos Estacionários	
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)
	(0,1351 0,8649)
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)
	(0,1657 0,8343)
	(0,0688 0,9312)

Inicialmente, considera-se cada ponto estacionário obtido analisando de maneira individual cada uma das soluções. A Figura 5.1 traz as iterações do método *Simulated Annealing* na obtenção do ponto estacionário (0,0500 0,9500). Observa-se o comportamento aleatório do método. Nessa figura, ao longo das iterações do método SA a solução varia de forma aleatória, como os passos deste método são descritos.



que foi utilizado o mesmo ponto inicial e o mesmo gerador de números aleatórios para ambos os métodos, o método Híbrido deveria ter seu gráfico de iterações, presente na Figura 5.2 igual à Figura 5.1 se o método de Hooke Jeeves não modificasse as direções de busca. Nas iterações onde o método Hooke Jeeves oferece uma melhora na solução, o método segue os passos do Hooke Jeeves, atualizando a melhor solução obtida até o momento. Ainda pode-se observar o método SA presente na hibridização, visto que a solução obtida pelo método Hooke Jeeves nem sempre oferece uma melhora para a minimização da função objetivo. Portanto, percebe-se que existe uma influência do método Hooke Jeeves nas iterações do método *Simulated Annealing*, modificando a direção de busca, mas obtendo o mesmo ponto estacionário.

Agora, na Figura 5.3 tem-se as iterações do método *Simulated Annealing* na obtenção do ponto estacionário  $(0,1351 \ 0,8649)$ . Pode-se ver novamente as atualizações da solução pelo método aleatório SA.

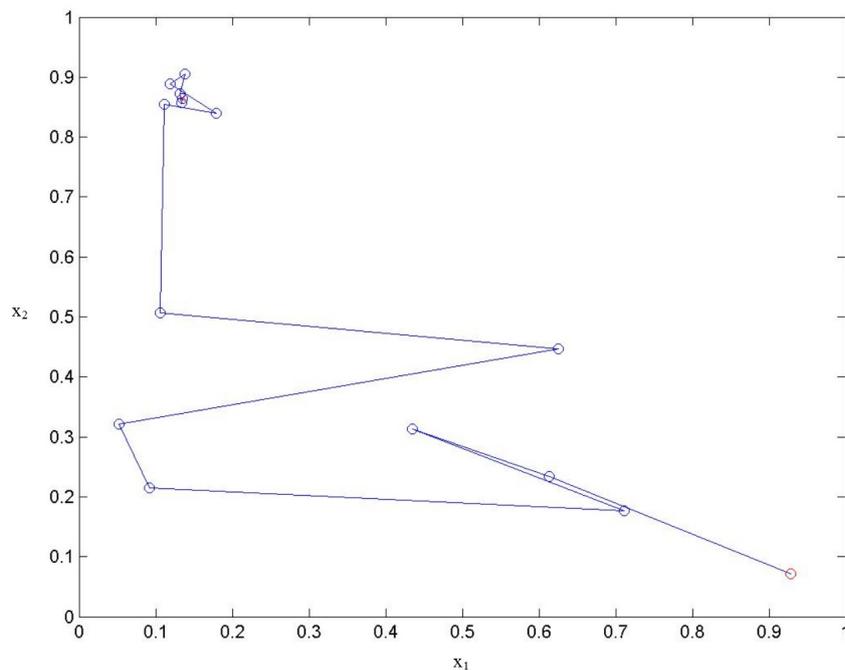


Figura 5.3: Passos do método *Simulated Annealing* na obtenção do ponto estacionário.

Ao longo das iterações do método SA a solução varia no domínio da função, com uma grande alteração nos deslocamentos do ponto ótimo. Na Figura 5.4 tem-se o mesmo ponto estacionário obtido com o método SA/HJ.

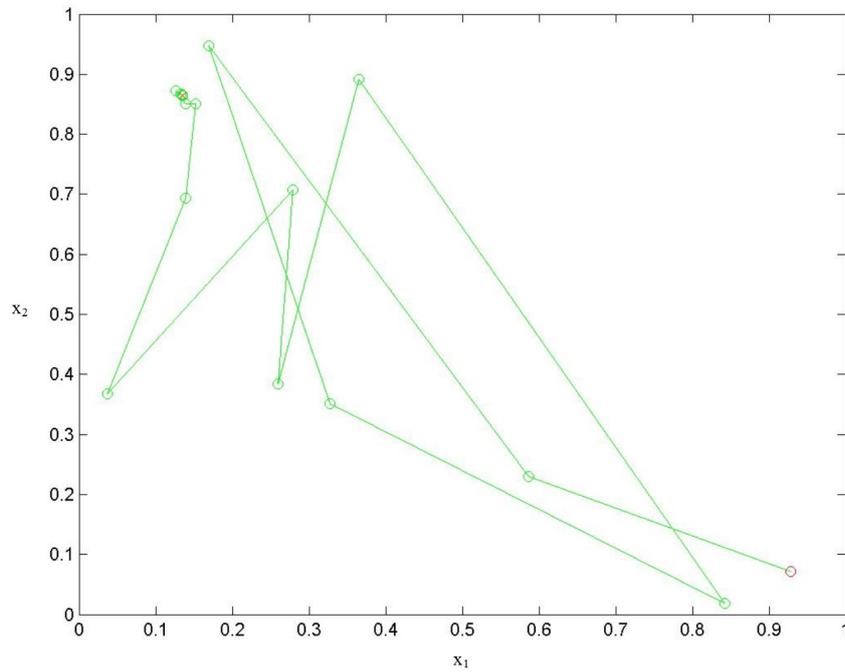


Figura 5.4: Comportamento do método Híbrido SA/HJ na obtenção de um ponto estacionário.

Como foi mencionado, o método de Hooke Jeeves modifica as iterações geradas pelo método *Simulated Annealing*. Caso contrário, não haveria alterações nas Figuras 5.3 e 5.4. É notável que, levando em consideração as condições iniciais iguais para os métodos, há uma modificação na forma de obter o ponto estacionário. Esse fato mostra como a hibridização pode oferecer um novo modo para a resolução do problema proposto.

Prosseguindo-se com a análise gráfica dos métodos SA e SA/HJ, considera-se agora o ponto estacionário (0, 1000 0, 9000). O objetivo é verificar a diferença das iterações realizadas pelo método não hibridizado, comparando-se com as iterações do método Híbrido. A Figura 5.5 traz as iterações do método *Simulated Annealing*.

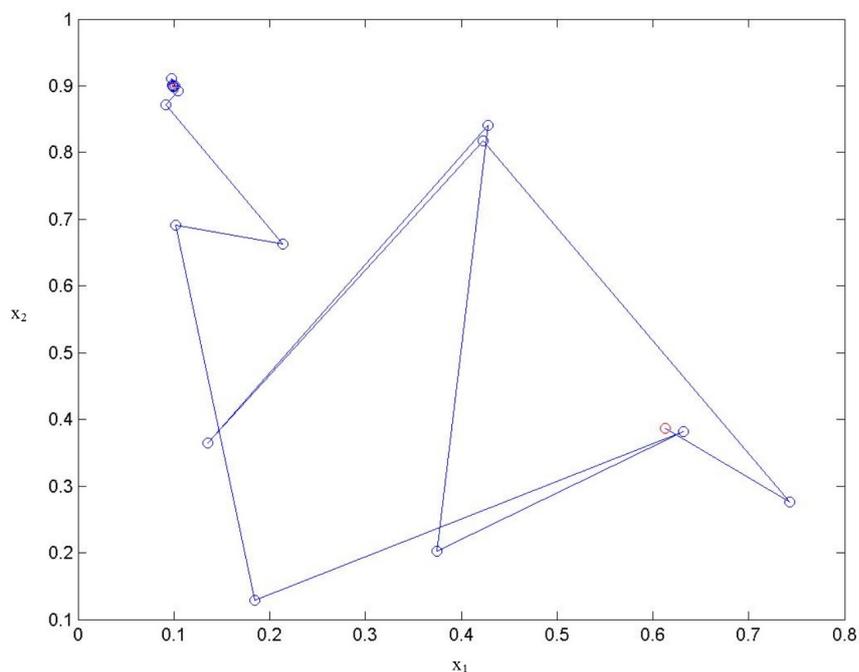


Figura 5.5: Passos do método SA.

Na Figura 5.5, observa-se que nas iterações do método SA existe uma grande mudança do caminho percorrido pelo método. Com suas características aleatórias, o método pode alternar entre as diferentes soluções do problema, quando sua temperatura é alta. No decorrer das iterações, com a redução da temperatura, o método SA tende a se aproximar de uma das soluções ótimas.

Observa-se agora, na Figura 5.6, as iterações do método Híbrido SA/HJ na obtenção do ponto estacionário  $(0, 1000 \ 0, 9000)$ . Observa-se a diferença ao longo das iterações para os dois métodos, onde encontra-se o mesmo ponto estacionário porém, com uma mudança nos deslocamentos ao longo da região de busca da função. Considerando as condições iniciais iguais, isso mostra como o método de Hooke Jeeves pode influenciar nos passos do método SA, alterando os seus deslocamentos até a obtenção do minimizador pretendido.

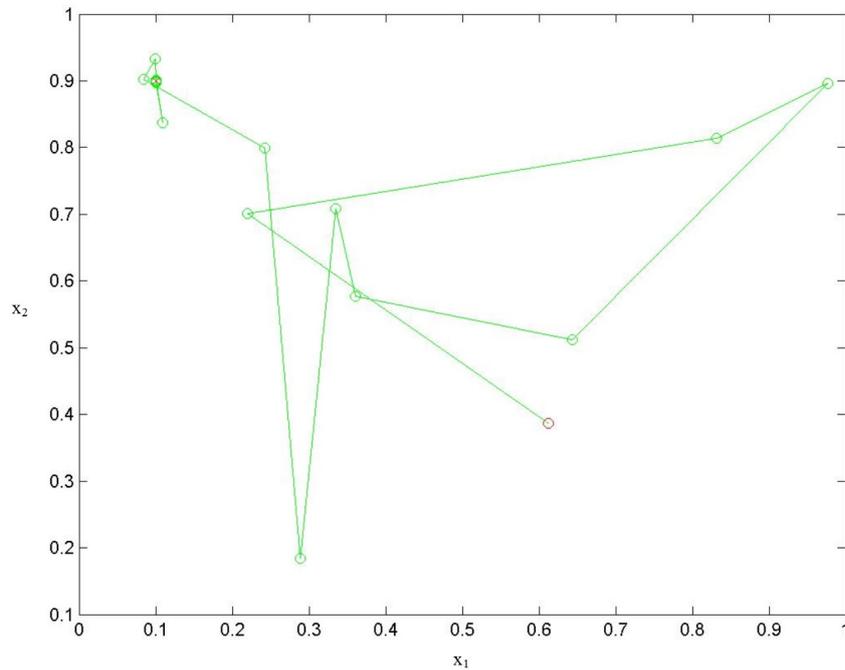


Figura 5.6: Deslocamento da solução do método Híbrido SA/HJ.

Foi possível perceber, analisando-se as Figuras 5.5 e 5.6, que o método Hooke Jeeves nem sempre altera a solução gerada pelo método *Simulated Annealing*. Mas, também é possível observar que nas iterações do método Híbrido, ocorrem movimentos ao longo dos eixos coordenados e também na direção de melhora geradas pelo método HJ. Como nem sempre é gerada uma solução com o método HJ que melhore o valor mínimo da função objetivo, o método Híbrido tem eficiência na resolução do problema, alternando entre os métodos SA e HJ.

As Figuras 5.7 e 5.8 trazem as iterações dos dois métodos testados na obtenção do ponto estacionário (0,0688 0,9312). Destaca-se novamente as mudanças das iterações entre os dois métodos, trazendo a influência do método HJ na resolução do teste de estabilidade termodinâmica em conjunto com o método *Simulated Annealing*.

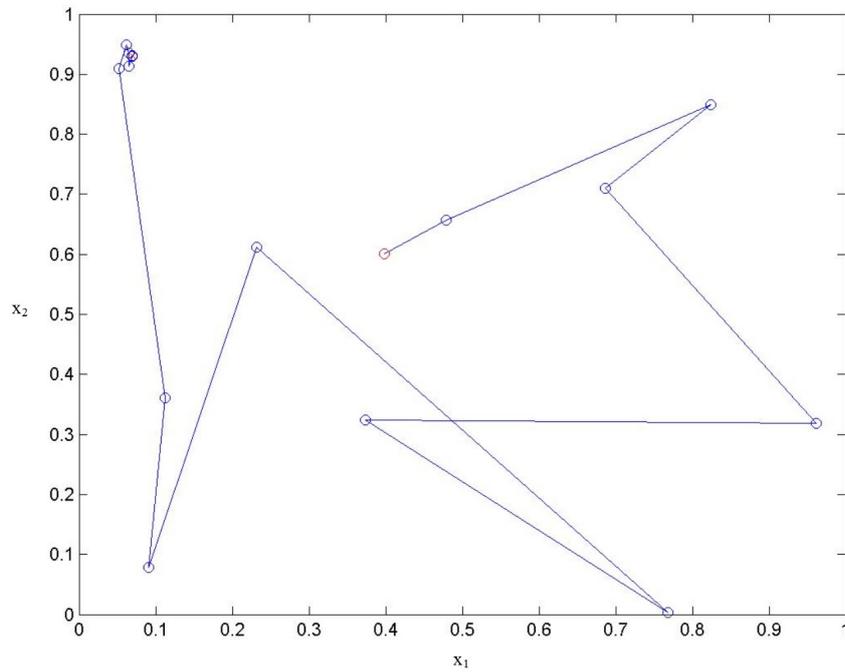


Figura 5.7: Comportamento das Iterações do método SA.

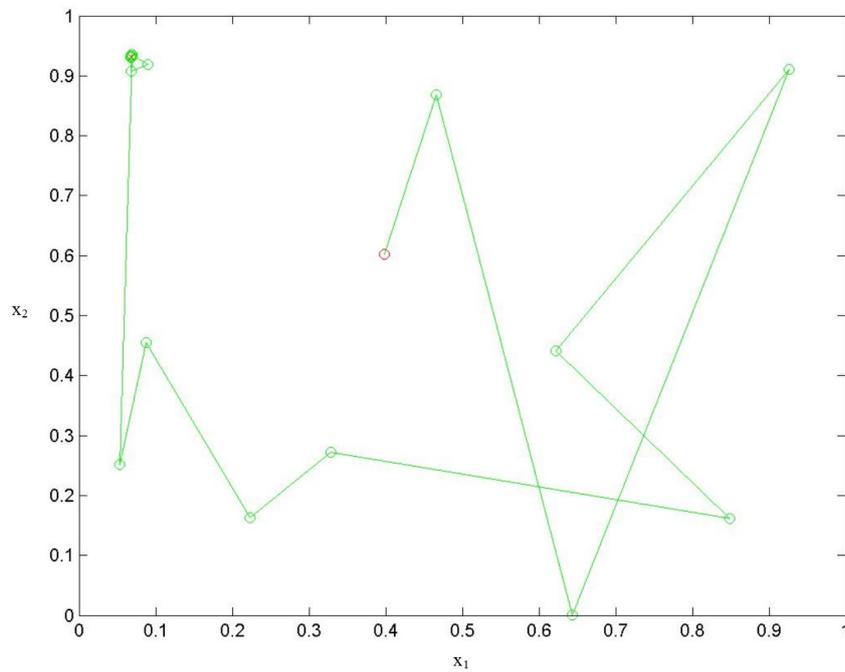


Figura 5.8: Movimento da solução ao longo das Iterações do método Híbrido SA/HJ.

Analisando-se as Figuras 5.7 e 5.8, percebe-se que o método Hooke Jeeves contribui para a melhora das iterações do método SA/HJ. Observa-se movimentos diferenciados em relação ao método *Simulated Annealing*, seguindo as buscas realizadas pelo método

HJ. Assim, a hibridização contribui de maneira eficaz na obtenção do ponto estacionário (0,0688 0,9312).

Finalizando o conjunto de mínimos que estão sendo analisados, tem-se o ponto estacionário (0,1657 0,8343). As Figuras 5.9 e 5.10 mostram as iterações do método SA e do método Híbrido SA/HJ na obtenção deste ponto estacionário do problema de estabilidade termodinâmica da mistura binária.

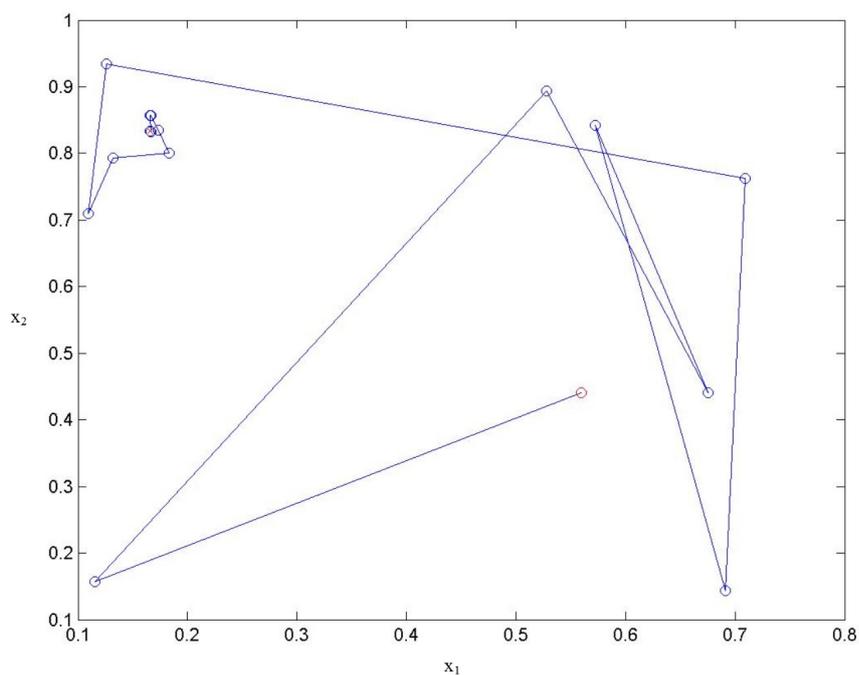


Figura 5.9: Soluções do método SA ao longo de suas iterações.

Percebe-se, na Figura 5.9, que o método SA segue seus passos, até a obtenção do ponto estacionário, percorrendo grande parte do domínio da função. Como existe mais de um ponto estacionário, o método pode alternar entre as diferentes soluções quando a temperatura é alta. Quando a temperatura corrente diminui, o método tende a se aproximar de apenas uma das soluções, atendendo os critérios de para do método.

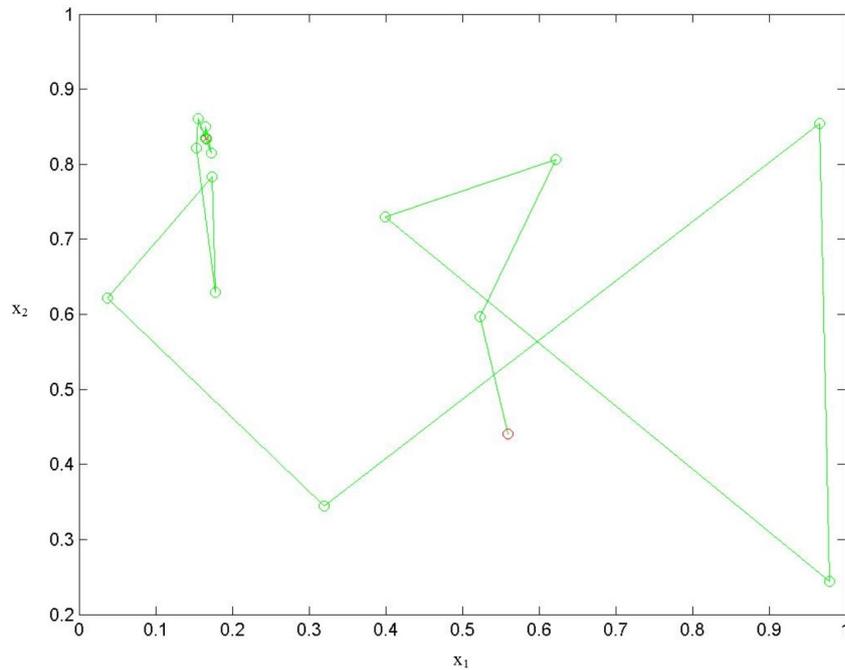


Figura 5.10: Deslocamento das soluções obtidas pelo método Híbrido SA/HJ.

O que pode-se perceber ao analisar as Figuras 5.9 e 5.10 é que, em alguns passos do método Híbrido, é possível ver a influência do método HJ na atualização do ponto ótimo obtido ao longo das iterações. O método SA percorre praticamente todo o domínio do problema, alternando entre diversas soluções, enquanto que o método Híbrido, quando sofre melhorias com o método HJ, limita-se a um espaço reduzido de busca. A utilização de um coeficiente de redução de temperatura rápido (0,20) evita uma grande aceitação de soluções de piora, o que facilita na limitação da região de busca ao longo das iterações dos métodos trabalhados.

## 5.2 Mistura de 3 componentes

Com o objetivo de comparar os métodos SA e SA/HJ, foram realizados testes para uma mistura ternária. As Tabelas 5.10 e 5.11 trazem estes resultados, mostrando o tempo gasto por cada método para encontrar cada um dos minimizadores das funções testadas, assim como o número de avaliações da função objetivo. Os parâmetros utilizados para a mistura ternária encontram-se na Tabela 4.23.

### 5.2.1 Mistura *acetonitrilo (1)/benzeno (2)/n-heptano (3)*

A mistura acetonitrilo/benzeno/n-heptano é uma mistura ternária testada para a obtenção de seus pontos estacionários, por meio da metodologia apresentada neste trabalho. São testados os métodos SA e SA/HJ, verificando qual dos métodos é mais eficiente na resolução do problema proposto.

Nesta mistura, há um aumento da dimensão do problema. Este aumento deve acarretar em um aumento no tempo computacional e também no número de avaliações, em comparação aos resultados obtidos para as misturas binárias. Assim, também é possível verificar como é o desempenho dos métodos SA e SA/HJ na resolução de um problema com uma complexidade maior do que os problemas já testados.

Na Tabela 5.10 são mostrados os pontos estacionários desta mistura e o tempo computacional gasto na obtenção de cada um deles.

Tabela 5.10: Mistura Ternária - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,400 0,050 0,550)	(0,2215 0,0481 0,7304)	0,0780	0,0940
	(0,9114 0,0236 0,0650)	0,0780	0,1090
(0,450 0,050 0,500)	(0,1919 0,0473 0,7608)	0,0780	0,1100
	(0,9049 0,0248 0,0704)	0,0780	0,1100
(0,600 0,050 0,350)	(0,1320 0,0467 0,8213)	0,0780	0,1100
	(0,8658 0,0319 0,1023)	0,0780	0,1250
(0,700 0,050 0,250)	(0,1118 0,0493 0,8389)	0,0780	0,1250
	(0,8114 0,0412 0,1474)	0,1090	0,1250
(0,500 0,100 0,400)	(0,1720 0,0953 0,7327)	0,0780	0,1100
	(0,8526 0,0589 0,0885)	0,0940	0,1100
(0,550 0,100 0,350)	(0,1536 0,0956 0,7508)	0,0790	0,0940
	(0,8341 0,0646 0,1014)	0,0780	0,0940
(0,650 0,100 0,250)	(0,1309 0,1006 0,7685)	0,0780	0,0940
	(0,7736 0,0823 0,1442)	0,0780	0,0930
(0,450 0,150 0,400)	(0,2023 0,1460 0,6518)	0,0780	0,0940
	(0,8171 0,0919 0,0910)	0,1250	0,1090
(0,500 0,150 0,350)	(0,1805 0,1465 0,6730)	0,0940	0,1100
	(0,7976 0,0995 0,1029)	0,0620	0,0940
(0,600 0,150 0,250)	(0,1548 0,1538 0,6914)	0,0940	0,0940
	(0,7311 0,1246 0,1443)	0,0780	0,1090
(0,450 0,200 0,350)	(0,2154 0,1989 0,5857)	0,0940	0,1090
	(0,7528 0,1387 0,1085)	0,0940	0,1090
(0,550 0,200 0,250)	(0,1863 0,2085 0,6051)	0,0780	0,0940
	(0,6805 0,1700 0,1495)	0,1090	0,1410

Com estes resultados, percebe-se que o método SA gastou menos tempo para a obtenção de cada ponto estacionário desta mistura ternária, quando comparado ao método

Híbrido. Essa diferença é pequena, mas serve para destacar o desempenho de cada um dos métodos. Percebe-se também que os dois métodos foram capazes de obter todos os pontos estacionários desta mistura. O tempo gasto também é inferior a um segundo, como ocorreu com as misturas binárias.

Com clareza, observa-se o bom funcionamento da metaheurística SA, trabalhando em conjunto com o método determinístico Hooke Jeeves. Apesar de uma pequena variação no tempo, o método demonstrou ser eficiente em todas as situações testadas.

A Tabela 5.11 traz o número de avaliações para os dois métodos, considerando os mesmos pontos estacionários já encontrados.

Tabela 5.11: Mistura Ternária - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,400 0,050 0,550)	(0,2215 0,0481 0,7304)	568	406
	(0,9114 0,0236 0,0650)	541	487
(0,450 0,050 0,500)	(0,1919 0,0473 0,7608)	514	460
	(0,9049 0,0248 0,0704)	541	487
(0,600 0,050 0,350)	(0,1320 0,0467 0,8213)	541	433
	(0,8658 0,0319 0,1023)	514	568
(0,700 0,050 0,250)	(0,1118 0,0493 0,8389)	514	460
	(0,8114 0,0412 0,1474)	784	622
(0,500 0,100 0,400)	(0,1720 0,0953 0,7327)	568	433
	(0,8526 0,0589 0,0885)	568	433
(0,550 0,100 0,350)	(0,1536 0,0956 0,7508)	541	433
	(0,8341 0,0646 0,1014)	514	460
(0,650 0,100 0,250)	(0,1309 0,1006 0,7685)	514	406
	(0,7736 0,0823 0,1442)	595	487
(0,450 0,150 0,400)	(0,2023 0,1460 0,6518)	514	460
	(0,8171 0,0919 0,0910)	811	541
(0,500 0,150 0,350)	(0,1805 0,1465 0,6730)	541	487
	(0,7976 0,0995 0,1029)	487	406
(0,600 0,150 0,250)	(0,1548 0,1538 0,6914)	595	433
	(0,7311 0,1246 0,1443)	541	541
(0,450 0,200 0,350)	(0,2154 0,1989 0,5857)	622	487
	(0,7528 0,1387 0,1085)	622	487
(0,550 0,200 0,250)	(0,1863 0,2085 0,6051)	514	433
	(0,6805 0,1700 0,1495)	784	703

Agora, pode-se perceber uma particularidade em relação ao método Híbrido SA/HJ. O método Híbrido convergiu com um número menor de avaliações da função objetivo, apesar do tempo computacional ser um pouco maior. Estes valores podem ser considerados como uma consequência do método Hooke Jeeves, que direciona melhor, por meio de sua busca local, a localização de mínimos globais do problema do teste de estabilidade. Como se

trata de um método determinístico, o tempo computacional gasto por ele pode ser maior mas, em conjunto com o método *Simulated Annealing*, foi necessário um número inferior de avaliações para a obtenção dos pontos estacionários.

### 5.3 Mistura de 4 componentes

Foram, também, realizados testes para uma mistura quaternária. A comparação dos métodos será feita levando-se em consideração o tempo computacional e o número de avaliações para a determinação dos minimizadores das funções testadas. Os parâmetros do método SA utilizados para esta mistura de 4 componentes estão na Tabela 4.23.

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

Mais uma vez aumenta-se a dificuldade do problema, aumentando o número de variáveis da função. Portanto, para a mistura *n*-propanol/*n*-butanol/benzeno/água verifica-se a eficiência dos métodos SA e SA/HJ na obtenção dos minimizadores globais para esta mistura.

A Tabela 5.12 mostra os resultados encontrados referentes ao tempo computacional.

Tabela 5.12: Mistura de 4 Componentes - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3, z_4$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187) (0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	0,2810 0,2660	0,4250 0,4490
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349) (0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	0,2490 0,2810	0,4060 0,4690
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329) (0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	0,2500 0,2430	0,3750 0,3910
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129) (0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	0,2500 0,2660	0,3750 0,4220
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596) (0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	0,2660 0,2970	0,3750 0,4220

Para essa mistura, foi possível perceber um aumento no tempo gasto pelo método Híbrido SA/HJ quando comparado ao método SA. Apesar disso, os dois métodos obtiveram todos os pontos estacionários dessa mistura. Assim, a metodologia proposta se mostrou eficiente na resolução do problema do teste de estabilidade termodinâmica. Conforme pode ser constatado, o método SA apresenta um custo computacional inferior ao do método Híbrido.

A Tabela 5.13 traz o número de avaliações da função objetivo para a mistura quaternária.

Tabela 5.13: Mistura de 4 Componentes - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3, z_4$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187)	1057	1057
	(0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	1009	961
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349)	913	913
	(0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	1057	1057
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329)	913	913
	(0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	913	913
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129)	913	913
	(0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	1009	1009
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596)	1009	1009
	(0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	1105	1105

A partir dos resultados da Tabela 5.13 vê-se que, apesar do tempo computacional do método SA/HJ ser maior do que o método SA, o número de avaliações é equivalente. Ocorreu o mesmo com relação à mistura binária, onde obteve-se valores iguais para o número de avaliações da função objetivo em cada um dos métodos.

Com isso, se leva-se em consideração que o método Híbrido inclui a aplicação do método determinístico Hooke Jeeves ao longo das iterações do método SA, espera-se que o tempo computacional do método Híbrido seja maior, visto que o aumento na dimensão do problema acarreta num aumento do grau de dificuldade da minimização da função objetivo.

Como o número de avaliações é semelhante, pode-se ver que o método Híbrido que executa uma busca local ao longo das iterações do método SA, refina os resultados obtidos ao longo das iterações. Portanto, destaca-se a eficiência dos dois métodos para esta mistura.

## 5.4 Mistura de 5 componentes

A última mistura a ser testada neste trabalho é uma mistura de 5 componentes: o n-propanol, o n-butanol, o benzeno, o etanol e a água, onde cada componente apresenta-se na mistura nessa respectiva ordem.

Essa mistura também é testada para verificar o desempenho dos métodos propostos. É analisado o tempo computacional e o número de avaliações necessários para a determinação dos pontos estacionários da função objetivo. A Tabela 4.23 traz os parâmetros utilizados

nas simulações considerando a mistura de 5 componentes.

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

O uso de uma mistura de 5 componentes aumenta, conforme já dito, o grau de dificuldade do problema em questão, em função do fato de trabalhar-se, agora, com cinco variáveis.

Na Tabela 5.14 encontram-se os tempos computacionais despendidos na obtenção dos pontos estacionários dessa mistura.

Tabela 5.14: Mistura de 5 Componentes - Tempo Computacional.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$ )	Pontos Estacionários	Tempo(s) SA	Tempo(s) SA/HJ
(0,148 0,052 0,500 0,100 0,200)	(0,0698 0,0226 0,8108 0,0515 0,0452)	0,8430	1,0320
	(0,0243 5,4504 $\times 10^{-4}$ 0,0017 0,0355 0,9379)	0,8120	0,9060
(0,148 0,052 0,540 0,080 0,180)	(0,0690 0,0226 0,8221 0,0430 0,0432)	0,8600	0,9220
	(0,0231 4,8103 $\times 10^{-4}$ 0,0014 0,0289 0,9461)	0,9220	1,0160
(0,148 0,052 0,560 0,080 0,160)	(0,0799 0,0268 0,7940 0,0485 0,0504)	0,6880	1,0470
	(0,0249 5,5190 $\times 10^{-4}$ 0,0016 0,0314 0,9416)	0,8750	0,9840
(0,148 0,052 0,500 0,120 0,180)	(0,1360 0,0392 0,1516 0,1555 0,5179)	0,6870	1,0160
	(0,0295 8,2508 $\times 10^{-4}$ 0,0027 0,0493 0,9177)	0,6880	1,0000
	(0,1172 0,0405 0,6476 0,0930 0,1017)	0,6880	0,9780
	(0,1106 0,0380 0,6726 0,0882 0,0906)	0,6560	1,0320
(0,148 0,052 0,520 0,100 0,180)	(0,1630 0,0563 0,3987 0,1160 0,2660)	0,6870	0,9850
	(0,0260 6,1819 $\times 10^{-4}$ 0,0019 0,0383 0,9332)	0,7820	1,1090
	(0,1622 0,0530 0,2681 0,1285 0,3882)	0,6570	0,9530
	(0,0796 0,0263 0,7840 0,0577 0,0524)	0,6880	1,0940

Inicialmente, ressalta-se os ótimos resultados mostrados na Tabela 5.14. Todos os pontos estacionários foram encontrados. Os métodos não apresentaram nenhuma dificuldade na obtenção destas soluções. É possível destacar também, mais uma vez, que o método SA necessita de um menor tempo computacional para obtenção dos pontos estacionários, quando comparado ao método Híbrido. Apesar desse fato, o método SA/HJ convergiu para todos os minimizadores globais dessa mistura.

Destacando novamente que os pontos estacionários, presentes nas Tabelas 5.14 e 5.15, são os mesmos para os métodos SA e SA/HJ. Esses pontos correspondem aos encontrados por Souza (2010) [30], com a exceção de 4 pontos que foram aqui obtidos.

Agora, a Tabela 5.15 contém o número de avaliações necessárias, para ambos os métodos, para a determinação dos pontos estacionários da mistura de 5 componentes.

Tabela 5.15: Mistura de 5 Componentes - Número de Avaliações.

Resultados Numéricos			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$ )	Pontos Estacionários	Avaliações SA	Avaliações SA/HJ
(0,148 0,052 0,500 0,100 0,200)	(0,0698 0,0226 0,8108 0,0515 0,0452)	1876	1501
	(0,0243 5,4504 $\times 10^{-4}$ 0,0017 0,0355 0,9379)	1801	1426
(0,148 0,052 0,540 0,080 0,180)	(0,0690 0,0226 0,8221 0,0430 0,0432)	1876	1501
	(0,0231 4,8103 $\times 10^{-4}$ 0,0014 0,0289 0,9461)	2026	1501
(0,148 0,052 0,560 0,080 0,160)	(0,0799 0,0268 0,7940 0,0485 0,0504)	1501	1426
	(0,0249 5,5190 $\times 10^{-4}$ 0,0016 0,0314 0,9416)	1876	1501
(0,148 0,052 0,500 0,120 0,180)	(0,1360 0,0392 0,1516 0,1555 0,5179)	1501	1426
	(0,0295 8,2508 $\times 10^{-4}$ 0,0027 0,0493 0,9177)	1501	1501
	(0,1164 0,0402 0,6504 0,0925 0,1005)	1501	1426
	(0,1106 0,0380 0,6726 0,0882 0,0906)	1426	1426
(0,148 0,052 0,520 0,100 0,180)	(0,1626 0,0563 0,4065 0,1149 0,2598)	1501	1351
	(0,0260 6,1819 $\times 10^{-4}$ 0,0019 0,0383 0,9332)	1726	1801
	(0,1622 0,0530 0,2681 0,1285 0,3882)	1426	1426
	(0,0796 0,0263 0,7840 0,0577 0,0524)	1501	1426

Como já era esperado, o número de avaliações obtidas para o método Híbrido foram inferiores ou iguais às do método SA. Assim como ocorreu com outras misturas, nessa mistura de 5 componentes, o método Híbrido obteve todos os pontos estacionários e, com sua busca local, por meio do método de Hooke Jeeves, teve um refinamento das soluções na localização do mínimo ao longo das iterações do método *Simulated Annealing*.

## 5.5 Análise dos Resultados Numéricos

A partir dos resultados obtidos é possível chegar-se a algumas conclusões sobre o desempenho geral dos métodos SA e Híbrido, considerando-se as misturas de 2, 3, 4 e 5 componentes empregadas no teste de estabilidade termodinâmica.

### 5.5.1 Misturas Binárias

Inicialmente, analisa-se as misturas binárias. Estas misturas apresentaram resultados similares para os dois métodos, *Simulated Annealing* e o método Híbrido *Simulated Annealing/Hooke Jeeves*, no que diz respeito ao tempo de execução e número de avaliações da função objetivo. Assim, considera-se separadamente o tempo de execução e o número de avaliações necessários para a obtenção dos pontos estacionários.

As Figuras 5.11 e 5.12 trazem os histogramas com os tempos de execução (Figura 5.11) e o número de avaliações (Figura 5.12).

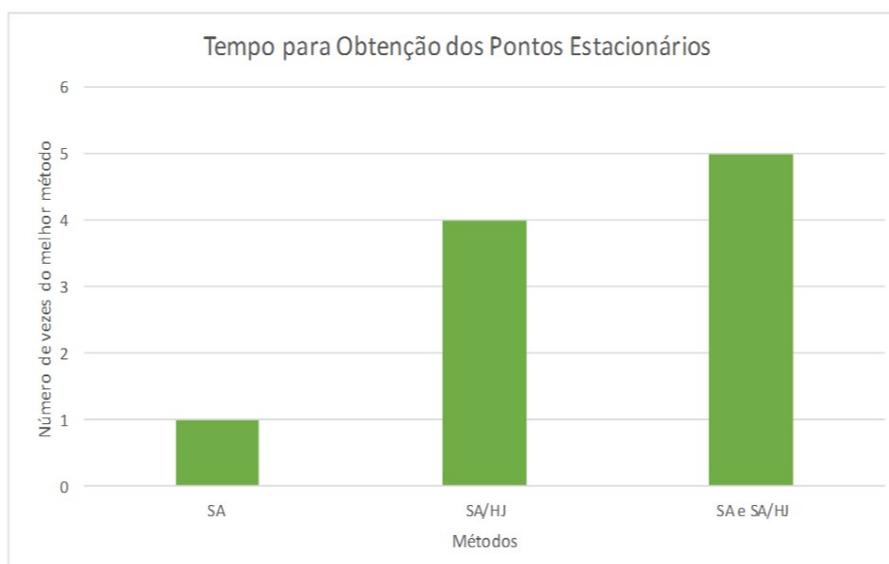


Figura 5.11: Mistura n-pentanol /2,2-dimetilbutano - Tempo Computacional.

Vê-se na Figura 5.11 a similaridade entre os dois métodos. Na maioria dos pontos estacionários encontrados, o tempo gasto para sua obtenção foi o mesmo. E também, o método Híbrido encontrou 4 pontos estacionários em um tempo inferior que ao do método SA. Assim, percebe-se que para a primeira mistura binária os métodos são equivalentes.

A Figura 5.12 apresenta o número de avaliações da função objetivo para a mistura n-pentanol/2,2-dimetilbutano.

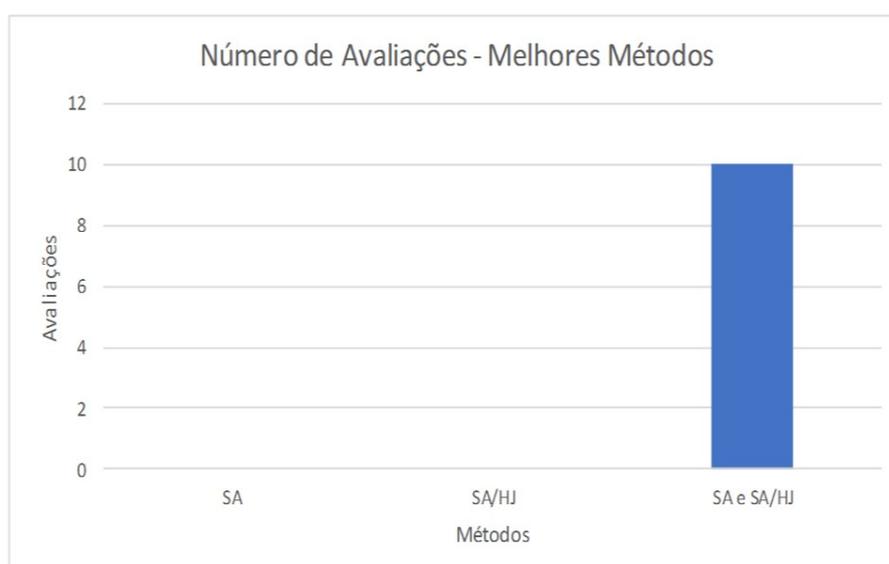


Figura 5.12: Mistura n-pentanol/2,2-dimetilbutano - Número de Avaliações.

Como pode-se perceber, os dois métodos obtiveram todos os pontos estacionários utilizando o mesmo número de avaliações. Não houve nenhuma diferença nos resultados referentes ao número de avaliações.

Para a segunda mistura, n-pentanol/2-metilpentano, pode-se ver novamente, agora na Figura 5.13 que, apesar da similaridade entre os dois métodos, o método *Simulated Annealing* localizou a maioria dos pontos estacionários em um menor tempo do que o método Híbrido SA/HJ. Por outro lado, o método Híbrido encontrou 5 pontos estacionários em um tempo inferior ao do método SA. Assim, observa-se que, diferentemente da primeira mistura binária, os métodos apresentaram pequenas diferenças quanto ao tempo computacional, diferenças essas mínimas, quando observa-se o valor do tempo para cada um dos pontos estacionários.

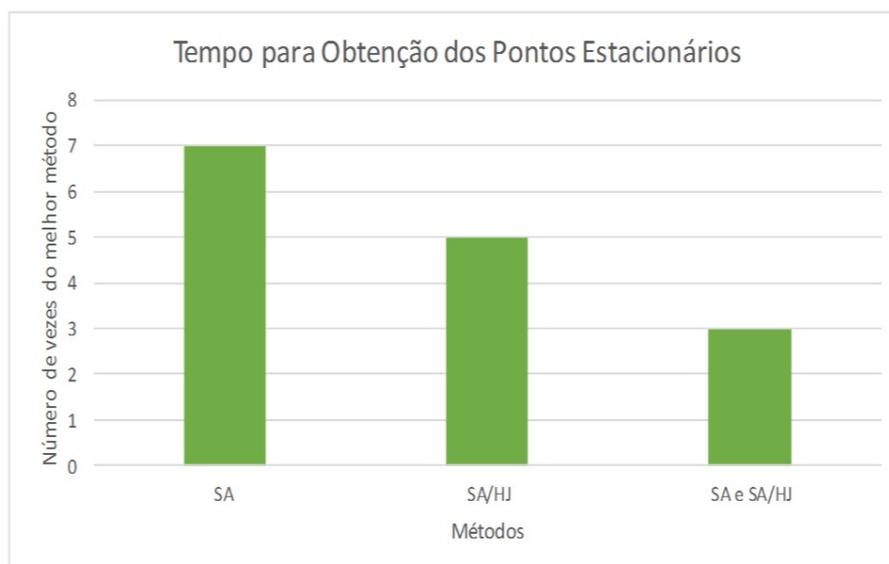


Figura 5.13: Mistura n-pentanol/2-metilpentano - Tempo Computacional.

A Figura 5.14, para a mistura n-pentanol/2-metilpentano apresenta a quantidade de vezes em que cada um dos métodos obteve um número menor de avaliações para a obtenção de cada um dos pontos estacionários.

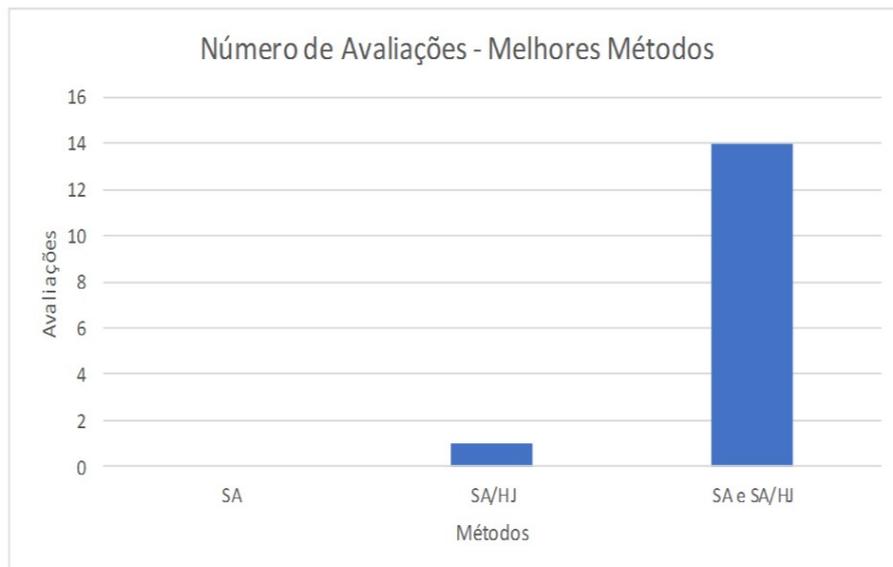


Figura 5.14: Mistura n-pentanol/2-metilpentano - Número de Avaliações.

Como no caso da primeira mistura binária, percebe-se que os dois métodos obtiveram praticamente todos os pontos estacionários utilizando o mesmo número de avaliações. Houve apenas um ponto estacionário onde o método Híbrido realizou um número menor de avaliações.

Para a mistura etanol/ciclohexano, as Figuras 5.15 e 5.16 mostram os resultados obtidos. É possível observar as variações que podem ocorrer com as diferentes misturas binárias. Como a obtenção dos pontos estacionários para um problema bidimensional é um problema de resolução muito rápida, isso dificulta a a determinação das características distintas dos métodos.

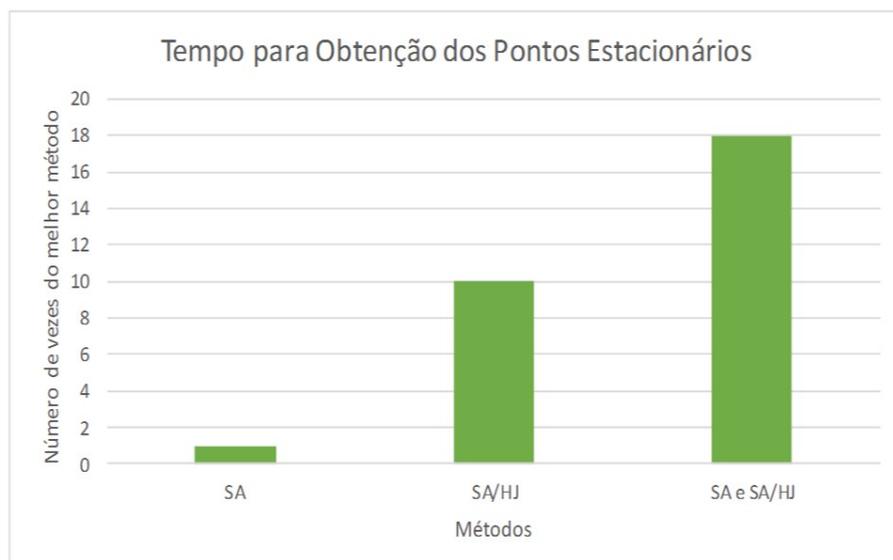


Figura 5.15: Mistura etanol/ciclohexano - Tempo Computacional.

Agora, na Figura 5.15, percebe-se que o método *Simulated Annealing* localizou a maioria dos pontos estacionários em um tempo maior do que o método Híbrido SA/HJ. Entretanto, os dois métodos encontraram a maioria dos pontos estacionários em um mesmo tempo. Assim, observa-se que, diferentemente da primeira mistura binária, os métodos apresentaram pequenas diferenças quanto ao tempo computacional.

A Figura 5.16 traz o número de avaliações para a mistura etanol/ciclohexano.

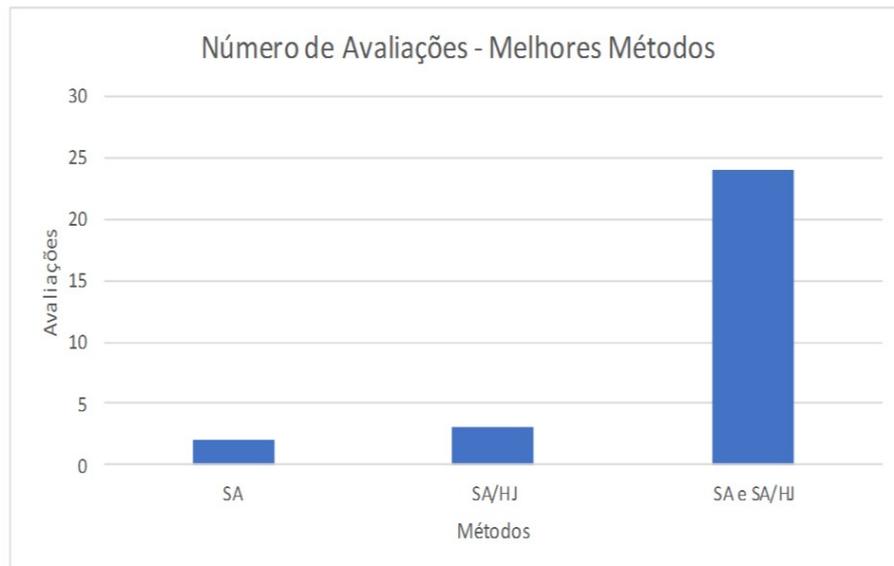


Figura 5.16: Mistura etanol/ciclohexano - Número de Avaliações.

Prevaleceu, mais uma vez, a equivalência entre os dois métodos no que diz respeito ao número de avaliações da função objetivo. Na maioria dos pontos estacionários, o mesmo número de avaliações foi necessário para os métodos SA e SA/HJ.

Finalizando a análise das misturas binárias, constata-se que a mistura água/butilglicol resultou em valores diferentes dos das demais misturas estudadas.

Na Figura 5.17 destaca-se os resultados, dos pontos estacionários, que foram obtidos mais rapidamente.

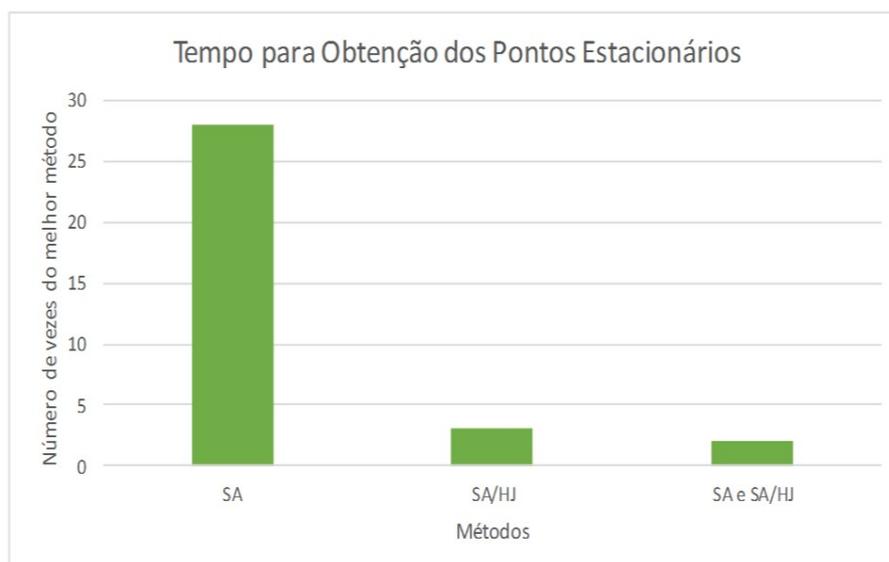


Figura 5.17: Mistura água/butilglicol - Tempo Computacional.

É fácil perceber, para essa mistura, que o método *Simulated Annealing* foi muito superior ao método Híbrido SA/HJ. Em 29 dos pontos estacionários encontrados, o método SA obteve um tempo computacional inferior. Este é um resultado diferente dos resultados obtidos para as outras misturas binárias. É importante resaltar a eficiência dos dois métodos, uma vez que todos os pontos estacionários da mistura foram calculados corretamente. Porém, para a mistura água/butilglicol, o método *Simulated Annealing* foi o mais rápido.

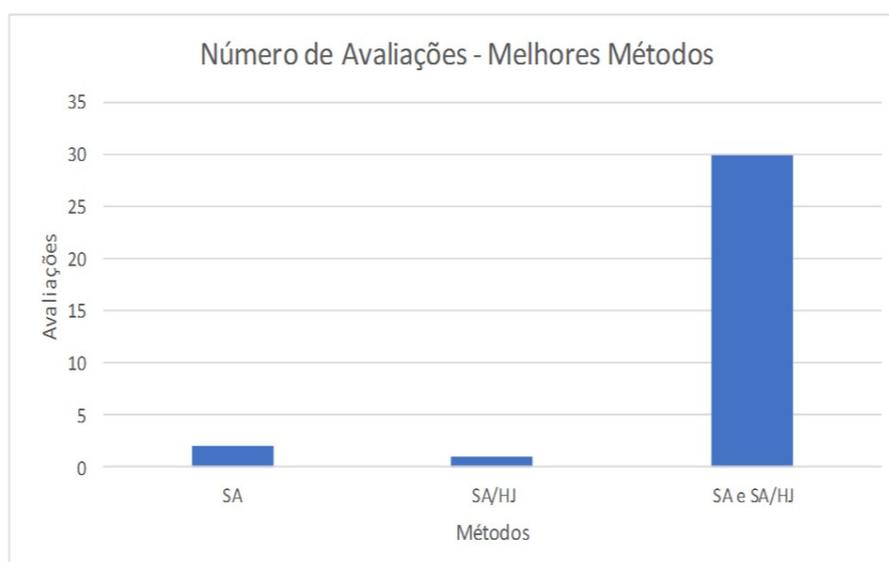


Figura 5.18: Mistura água/ butilglicol - Número de Avaliações.

Em relação ao número de avaliações, na Figura 5.18, percebe-se que o comportamento dos métodos SA e SA/HJ foi similar, sendo que na maioria dos pontos estacionários, o

número de avaliações foi o mesmo para ambos os métodos.

### 5.5.2 Misturas de 3, 4 e 5 Componentes

Para as misturas de 3, 4 e 5 componentes, realiza-se uma análise dos resultados a partir dos tempos médios e avaliações médios necessários para a determinação dos pontos estacionários. Esses valores médios, para a mistura ternária acetonitrilo/benzeno/n-heptano são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Mistura Ternária.

Resultados		
Métodos	Tempo Médio (s)	Média do Número de Avaliações
SA	0,0853	577
SA/HJ	0,1070	482

A partir desses resultados, observa-se que, em relação ao tempo computacional médio, o método *Simulated Annealing* foi melhor quando comparado ao método Híbrido. O método Híbrido teve um aumento de 25,44% no tempo computacional médio gasto para obtenção de todos os pontos estacionários. Mas, quando analisa-se o número médio de avaliações da função objetivo, o método Híbrido precisou, em média, de 16,46% menos avaliações para a obtenção dos pontos estacionários.

Em relação à mistura de 4 componentes, os resultados encontram-se na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Mistura de 4 Componentes.

Resultados		
Métodos	Tempo Médio (s)	Média do Número de Avaliações
SA	0,2649	990
SA/HJ	0,4109	985

Para a mistura de 4 componentes, pode-se perceber a maior velocidade do método *Simulated Annealing* na obtenção de todos os pontos estacionários. O método Híbrido foi, em média, 55,12% mais lento. E, diferentemente da mistura ternária, a redução em relação ao número médio de avaliações foi de apenas 0,5%.

No caso da mistura de 5 componentes, os resultados encontram-se presentes na Tabela 5.18. Para essa mistura, é possível perceber que o tempo computacional médio do método Híbrido, para obtenção dos pontos estacionários, foi superior ao tempo médio do método *Simulated Annealing*.

Tabela 5.18: Mistura de 5 Componentes.

Resultados		
Métodos	Tempo Médio (s)	Média do Número de Avaliações
SA	0,7524	1646
SA/HJ	1,0053	1475

O método SA/HJ teve um aumento no tempo médio de 33,61% quando comparado ao tempo médio despendido pelo método SA. Em relação ao número de avaliações, o método Híbrido resultou em uma redução de 10,39% com relação ao número médio de avaliações do método *Simulated Annealing*.

## 5.6 Estabilidade Termodinâmica

A partir dos resultados obtidos, é possível determinar a estabilidade termodinâmica das misturas apresentadas, ou seja, se elas são estáveis ou instáveis. Isto será feito considerando-se todas as misturas estudadas.

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

A primeira mistura a ser analisada é a mistura binária n-pentanol/2,2-dimetilbutano. O resultado da análise de estabilidade termodinâmica é apresentado na Tabela 5.19, mostrando para quais alimentações a mistura apresenta instabilidade.

Tabela 5.19: Mistura *n*-pentanol (1)/2,2-dimetilbutano (2).

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0000	Estável
	(0,1268 0,8732)	0,0018	
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0000	Instável
	(0,0692 0,9308)	$-6,0473 \times 10^{-5}$	
	(0,1500 0,8500)	$-9,8214 \times 10^{-5}$	
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0000	Estável
	(0,0692 0,9308)	$1,8013 \times 10^{-5}$	
	(0,1000 0,9000)	$9,7765 \times 10^{-5}$	
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0000	Estável
	(0,0812 0,9188)	0,0038	

Observa-se que em apenas uma das alimentações da mistura ela é considerada instável. Nos outros casos a mistura analisada encontra-se em uma condição de equilíbrio estável, visto que a distância ao plano tangente de Gibbs é maior que zero.

### 5.6.2 Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2)

A próxima mistura binária a ser estudada com relação ao equilíbrio termodinâmico é a mistura *n*-pentanol/2-metilpentano onde, a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.20, nota-se que ela é estável para três valores da alimentação. Por outro lado, as outras três alimentações dessa mistura são instáveis. Nas alimentações onde existe um valor para a distância do plano tangente de Gibbs menor que zero, a mistura apresenta-se instável. Essa instabilidade resulta na ocorrência de duas ou mais fases presentes na mistura. Caso contrário, a mistura exibe-se em apenas uma fase.

Tabela 5.20: Mistura *n*-pentanol (1)/2-metilpentano (2).

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0000	Estável
	(0,1351 0,8649)	0,0021	
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0000	Instável
	(0,1657 0,8343)	$-2,2122 \times 10^{-4}$	
	(0,0688 0,9312)	$-5,7673 \times 10^{-5}$	
(0,110 0,890)	(0,1100 0,8900)	0,0000	Instável
	(0,1582 0,8418)	$-9,3395 \times 10^{-5}$	
	(0,0654 0,9346)	$-1,4238 \times 10^{-4}$	
(0,120 0,880)	(0,1200 0,8800)	0,0000	Instável
	(0,1495 0,8505)	$-2,2301 \times 10^{-5}$	
	(0,0633 0,9367)	$-2,3299 \times 10^{-4}$	
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0000	Estável
	(0,0812 0,9188)	0,0024	
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0000	Estável
	(0,0813 0,9187)	0,0128	

### 5.6.3 Mistura *etanol* (1)/*ciclohexano* (2)

O resultado da análise de estabilidade da mistura etanol/ciclohexano é apresentada na Tabela 5.21. Nessa tabela, é possível ver a distância ao plano tangente de Gibbs molar e a consequente condição de estabilidade.

Percebe-se aqui o comportamento da mistura após cada componente obter um novo percentual. Com isso, é possível verificar se haverá necessidade de separação das misturas, e uma ideia da quantidade de cada componente presente na mistura. Caso a mistura apresente instabilidade para uma alimentação específica, indica-se que seja realizado a separação dos componentes presentes na mistura.

Tabela 5.21: Mistura *etanol (1)/ciclohexano (2)*.

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,050 0,950)	(0,0500 0,9500)	0,0000	Instável
	(0,0942 0,9058)	$6,2615 \times 10^{-4}$	
	(0,5979 0,4021)	-0,0513	
(0,100 0,900)	(0,1000 0,9000)	0,0000	Instável
	(0,0475 0,9525)	-0,0010	
	(0,5878 0,4122)	-0,0480	
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0000	Instável
	(0,0352 0,9648)	-0,0071	
	(0,4879 0,5121)	-0,0182	
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0000	Instável
	(0,4000 0,6000)	-0,0041	
	(0,0304 0,9696)	-0,0143	
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0000	Instável
	(0,3314 0,6686)	$-2,8350 \times 10^{-4}$	
	(0,0285 0,9715)	-0,0191	
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	0,0000	Instável
	(0,2351 0,7649)	$7,9166 \times 10^{-4}$	
	(0,0288 0,9712)	-0,0173	
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	0,0000	Instável
	(0,2000 0,8000)	0,0041	
	(0,0304 0,9696)	-0,0102	
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	0,0000	Estável
	(0,0327 0,9673)	$5,4846 \times 10^{-4}$	
	(0,1702 0,8298)	0,0107	
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	0,0000	Estável
	(0,0506 0,9494)	0,0522	
	(0,0929 0,9071)	0,0528	
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	0,0000	Estável
	(0,0679 0,9321)	0,0757	

É possível destacar que essa mistura é estável apenas para 3 alimentações diferentes.

#### 5.6.4 Mistura *água (1) / butilglicol (2)*

Essa última mistura que apresenta-se instável para todas as alimentações e os seus resultados são mostrados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22: Mistura *água (1) / butilglicol (2)*.

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,150 0,850)	(0,1500 0,8500)	0,0000	Instável
	(0,4768 0,5232)	0,0269	
	(0,8439 0,1561)	-0,0078	
(0,200 0,800)	(0,2000 0,8000)	0,0000	Instável
	(0,3656 0,6344)	0,0039	
	(0,8709 0,1291)	-0,0704	
(0,250 0,750)	(0,2500 0,7500)	0,0000	Instável
	(0,2956 0,7044)	$8,4999 \times 10^{-5}$	
	(0,8786 0,1214)	-0,0920	
(0,300 0,700)	(0,3000 0,7000)	0,0000	Instável
	(0,2463 0,7537)	$-1,3869 \times 10^{-4}$	
	(0,8783 0,1217)	-0,0915	
(0,350 0,650)	(0,3500 0,6500)	0,0000	Instável
	(0,2096 0,7904)	-0,0024	
	(0,8733 0,1267)	-0,0794	
(0,400 0,600)	(0,4000 0,6000)	0,0000	Instável
	(0,1815 0,8185)	-0,0088	
	(0,8644 0,1356)	-0,0622	
(0,450 0,550)	(0,4500 0,5500)	0,0000	Instável
	(0,1597 0,8403)	-0,0195	
	(0,8520 0,1480)	-0,0439	
(0,500 0,500)	(0,5000 0,5000)	0,0000	Instável
	(0,1426 0,8574)	-0,0341	
	(0,8358 0,1642)	-0,0274	
(0,600 0,400)	(0,6000 0,4000)	0,0000	Instável
	(0,1198 0,8802)	-0,0684	
	(0,7895 0,2105)	-0,0054	
(0,650 0,350)	(0,6500 0,3500)	0,0000	Instável
	(0,1134 0,8866)	-0,0830	
	(0,7568 0,2432)	$-9,8759 \times 10^{-4}$	
(0,750 0,250)	(0,7500 0,2500)	0,0000	Instável
	(0,1126 0,8874)	-0,0845	
	(0,6590 0,3410)	$6,1269 \times 10^{-4}$	

Como já dito, a mistura é instável para todas as alimentações, visto que para cada alimentação um dos pontos estacionários apresenta uma distância ao plano tangente de Gibbs molar negativa.

### 5.6.5 Mistura *acetonitrilo (1)/benzeno (2)/n-heptano (3)*

Assim como foi feito para as misturas binárias, é realizado um estudo da estabilidade termodinâmica da mistura ternária. Os resultados estão presentes na Tabela 5.23.

Tabela 5.23: Mistura *acetonitrilo (1) / benzeno (2) / n-heptano (3)*.

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,400 0,050 0,550)	(0,2215 0,0481 0,7304)	-0,0051	Instável
	(0,9114 0,0236 0,0650)	-0,1085	
(0,450 0,050 0,500)	(0,1919 0,0473 0,7608)	-0,0153	Instável
	(0,9049 0,0248 0,0704)	-0,0865	
(0,600 0,050 0,350)	(0,1320 0,0467 0,8213)	-0,0808	Instável
	(0,8658 0,0319 0,1023)	-0,0224	
(0,700 0,050 0,250)	(0,1118 0,0493 0,8389)	-0,1334	Instável
	(0,8114 0,0412 0,1474)	-0,0018	
(0,500 0,100 0,400)	(0,1720 0,0953 0,7327)	-0,0286	Instável
	(0,8526 0,0589 0,0885)	-0,0392	
(0,550 0,100 0,350)	(0,1536 0,0956 0,7508)	-0,0477	Instável
	(0,8341 0,0646 0,1014)	-0,0220	
(0,650 0,100 0,250)	(0,1309 0,1006 0,7685)	-0,0869	Instável
	(0,7736 0,0823 0,1442)	-0,0019	
(0,450 0,150 0,400)	(0,2023 0,1460 0,6518)	-0,0118	Instável
	(0,8171 0,0919 0,0910)	-0,0346	
(0,500 0,150 0,350)	(0,1805 0,1465 0,6730)	-0,0238	Instável
	(0,7976 0,0995 0,1029)	-0,0201	
(0,600 0,150 0,250)	(0,1548 0,1538 0,6914)	-0,0505	Instável
	(0,7311 0,1246 0,1443)	-0,0019	
(0,450 0,200 0,350)	(0,2154 0,1989 0,5857)	-0,0086	Instável
	(0,7528 0,1387 0,1085)	-0,0160	
(0,550 0,200 0,250)	(0,1863 0,2085 0,6051)	-0,0240	Instável
	(0,6805 0,1700 0,1495)	-0,0014	

Assim como no caso da última mistura binária, para todas as alimentações a mistura é instável.

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

A mistura de 4 componentes apresenta instabilidade para quatro de suas alimentações. A Tabela 5.24 mostra os resultados referentes a esta mistura.

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

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3, z_4$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,148 0,052 0,600 0,200)	(0,0461 0,0189 0,9162 0,0187) (0,0181 $6,20 \times 10^{-4}$ $4,48 \times 10^{-3}$ 0,9770)	-0,0339 -0,3397	Instável
(0,250 0,250 0,250 0,250)	(0,1329 0,0802 0,0520 0,7349) (0,0353 0,0057 0,0067 0,9522)	0,0653 0,0306	Estável
(0,148 0,052 0,700 0,100)	(0,0820 0,0307 0,8544 0,0329) (0,0240 $7,86 \times 10^{-4}$ 0,0047 0,9703)	-0,0031 -0,3111	Instável
(0,250 0,150 0,400 0,200)	(0,1945 0,0786 0,1140 0,6129) (0,0367 0,0030 0,0074 0,9527)	0,0267 -0,0389	Instável
(0,250 0,150 0,350 0,250)	(0,2061 0,0947 0,1396 0,5596) (0,0332 0,0027 0,0067 0,9574)	0,0107 -0,0736	Instável

Para as 5 alimentações apresentadas, apenas em uma delas essa mistura apresenta-se de maneira estável.

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

A última análise de estabilidade termodinâmica é feita para a mistura de 5 componentes. A Tabela 5.25 mostra os resultados desse estudo da estabilidade termodinâmica.

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

Análise de Estabilidade Termodinâmica			
Alimentação ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$ )	Pontos Estacionários	Distância do Plano Tangente de Gibbs	Estabilidade
(0,148 0,052 0,500 0,100 0,200)	(0,0698 0,0226 0,8108 0,0515 0,0452) (0,0243 $5,4504 \times 10^{-4}$ 0,0017 0,0355 0,9379)	-0,0043 -0,1044	Instável
(0,148 0,052 0,540 0,080 0,180)	(0,0690 0,0226 0,8221 0,0430 0,0432) (0,0231 $4,8103 \times 10^{-4}$ 0,0014 0,0289 0,9461)	-0,0046 -0,1284	Instável
(0,148 0,052 0,560 0,080 0,160)	(0,0799 0,0268 0,7940 0,0485 0,0504) (0,0249 $5,5190 \times 10^{-4}$ 0,0016 0,0314 0,9416)	-0,0024 -0,1068	Instável
(0,148 0,052 0,500 0,120 0,180)	(0,1360 0,0392 0,1516 0,1555 0,5179) (0,0295 $8,2508 \times 10^{-4}$ 0,0027 0,0493 0,9177) (0,1172 0,0405 0,6476 0,0930 0,1017) (0,1106 0,0380 0,6726 0,0882 0,0906)	0,0064 -0,0475 $1,1027 \times 10^{-4}$ $1,0520 \times 10^{-4}$	Instável
(0,148 0,052 0,520 0,100 0,180)	(0,1630 0,0563 0,3987 0,1160 0,2660) (0,0260 $6,1819 \times 10^{-4}$ 0,0019 0,0383 0,9332) (0,1622 0,0530 0,2681 0,1285 0,3882) (0,0796 0,0263 0,7840 0,0577 0,0524)	$-1,0089 \times 10^{-4}$ -0,0866 $8,1819 \times 10^{-5}$ -0,0019	Instável

Apesar de apresentar alguns pontos estacionários cuja distância ao plano tangente de Gibbs molar é maior que zero, nenhuma alimentação desta mistura se comporta de maneira estável, uma vez que a condição de estabilidade exige que para todos os pontos os valores sejam positivos.

# Capítulo 6

## Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo, faz-se a conclusão do trabalho a partir da análise dos resultados obtidos. Também são apresentadas algumas propostas de trabalhos futuros que podem ser realizados.

### 6.1 Conclusões

Primordialmente, pode-se destacar que os objetivos do presente trabalho foram alcançados. A resolução do teste de estabilidade termodinâmica foi concluída, permitindo que a metodologia proposta fosse validada.

Logo, conclui-se, de maneira geral, que os métodos Simulated Annealing e o método Híbrido Simulated Annealing/Hooke Jeeves, utilizados para a resolução do problema de estabilidade termodinâmica, representa uma metodologia que pode ser aplicada na resolução de problemas que exigem a análise do Equilíbrio Termodinâmico. Com a transformação do problema de estabilidade termodinâmica em um problema de otimização, torna-se possível aplicar métodos de otimização de diferentes características na sua resolução. Neste caso, foi possível observar que a metaheurística *Simulated Annealing* foi eficiente na obtenção dos pontos estacionários das misturas consideradas. Também, o uso conjunto dos métodos Simulated Annealing e de Hooke Jeeves, dando origem ao método Híbrido, resultou em um novo método que foi capaz de resolver de maneira eficiente o problema do teste de estabilidade termodinâmica.

Portanto, em seguida, analisa-se cada contribuição proposta neste trabalho separadamente, a fim de destacar a importância individual de cada uma delas.

### 6.1.1 Estudo dos Parâmetros do Método Simulated Annealing

Inicialmente, antes de resolver por completo o problema de estabilidade termodinâmica, foi necessário fazer uma análise prévia dos parâmetros a serem utilizados pelo método Simulated Annealing. Este estudo possibilitou uma melhor escolha dos parâmetros que foram aplicados. Diferentemente do que era esperado, a escolha de um coeficiente de redução de temperatura pequeno (0,20) favoreceu a resolução do problema proposto. Essa escolha foi feita baseada no estudo realizado no Capítulo 4. Assim, a qualidade dos resultados apresentados no Capítulo 5 foi uma consequência dessa análise.

### 6.1.2 Hibridização - Simulated Annealing/Hooke Jeeves

Objetivou-se, neste trabalho, propor uma hibridização para o método *Simulated Annealing*, o método Híbrido Simulated Annealing/Hooke Jeeves, que adiciona o método Hooke Jeeves ao longo das iterações do método Simulated Annealing.

Com a aplicação deste método Híbrido ao problema de estabilidade termodinâmica, foi possível verificar o funcionamento adequado do método Híbrido. Ele foi capaz de minimizar as funções testadas e obteve todos os pontos estacionários das funções consideradas. Assim, é importante destacar que o método Híbrido foi validado mediante a comparação dos seus resultados com os disponíveis na literatura.

Portanto, a hibridização SA/HJ fornece mais uma metodologia para a sua aplicação em problemas onde é necessário realizar o teste de estabilidade termodinâmica.

### 6.1.3 Comparativo entre os Métodos SA e SA/HJ

Duas comparações quanto aos resultados obtidos foram feitas. A primeira refere-se ao tempo computacional gasto para obtenção de cada ponto estacionário. Em relação às misturas binárias é difícil definir qual método foi o mais eficiente, pois o tempo computacional para obtenção de cada ponto estacionário é muito pequeno (inferior a 1 segundo). Ainda assim, na mistura binária, cujos componentes são a água e o butilglicol, o método *Simulated Annealing* foi mais rápido na obtenção dos minimizadores globais da mistura. Assim como ocorreu para essa mistura binária, para as misturas ternária, de quatro e de cinco componentes, o método *Simulated Annealing* foi superior ao método Híbrido, no que se refere ao tempo computacional.

Agora, quando observa-se o número de avaliações da função objetivo, o método Híbrido

SA/HJ mostrou-se mais eficiente do que o método SA. O número de avaliações utilizadas pela hibridização foi inferior para as misturas de três, de quatro e de cinco componentes. Para as misturas binárias, o número de avaliações foi o mesmo para ambos os métodos.

#### 6.1.4 Conclusão Final

Finalmente, pode-se concluir que este trabalho alcançou os objetivos desejados. Com a proposição de um método Híbrido, cuja eficiência foi comprovada pelos resultados obtidos, foi possível realizar as comparações entre os dois métodos mostrados. Enfim, ambos os métodos foram eficientes na resolução do problema do teste de estabilidade termodinâmica. Além disso, o estudo dos parâmetros foi determinante na escolha do melhor conjunto a ser utilizado nas simulações consideradas.

O método Híbrido teve um desempenho inferior, em relação ao tempo computacional para obtenção dos pontos estacionários, em comparação com o método *Simulated Annealing*.

Em função de todos esses aspectos, entende-se que este trabalho atendeu aos objetivos inicialmente propostos.

## 6.2 Trabalhos Futuros

Baseando-se no trabalho produzido, com a resolução do problema de estabilidade termodinâmica por meio da metaheurística *Simulated Annealing* e do método Híbrido *Simulated Annealing/Hooke Jeeves*, é possível propor um grupo de diferentes trabalhos.

Dentre estes trabalhos futuros, pode-se destacar:

- assim como foi feito com o estudo de alguns parâmetros do método *Simulated Annealing*, propõe-se a realização de uma análise de outros fatores que influenciam na eficiência do método SA. Como exemplo, pode-se citar o estudo de como é realizada a redução da temperatura no método SA. A modificação do modo como a temperatura é reduzida pode trazer variações nos resultados que podem ser obtidos, podendo resultar em um aumento da eficiência desse método;
- neste trabalho foram utilizadas misturas que tem em sua composição líquidos polares que se encontram em condições ambiente. Um outro estudo que pode ser feito é a utilização de outras misturas, por exemplo entre gases, ou misturas que envolvam

gases e líquidos. A mudança das características das misturas pode gerar um novo estudo acerca da eficiência dos métodos propostos;

- além da mudança das misturas, é possível mudar o modelo termodinâmico utilizado na formulação das misturas (por exemplo, trocar o modelo NRTL pelo modelo UNIQUAC) e também o número de variáveis das misturas, acarretando num aumento do grau de dificuldade do problema a ser resolvido;
- a proposição de outras hibridizações, considerando uma mistura de métodos de otimização de diferentes características, como métodos estocásticos e determinísticos, além de métodos de busca direta, para aplicação na resolução do problema de estabilidade termodinâmica;
- realizar um estudo sobre as principais causas do aumento do tempo computacional gasto pelo método Híbrido, de modo a verificar-se o que pode ser feito para a sua redução, tornando o método Híbrido mais competitivo do ponto de vista da eficiência computacional;
- para uma melhor comparação entre os métodos, realizar o estudo por meio de bacias de atração dos dois métodos.

# Referências

- [1] ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal v. 21*, n. 1 (1975), p. 116–128.
- [2] BAKER, L. E., PIERCE, A. C., LUKES, K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Soc. Pet. Eng. J. v. 22*, n. 5 (1982), p. 724–731.
- [3] BALLARD, A. L., SLOAN JR, D. The next generation of hydrate prediction: part iii. gibbs energy minimization formalism. *Fluid Phase Equilibria v. 218*, n. 1 (2004), p. 15–31.
- [4] BONILLA-PETRICIOLET, A., VAZQUEZ-ROMAN, R., IGLESIAS-SILVA, G. A., HALL, K. R. Performance of stochastic global optimization methods in the calculation of phase stability analyses for nonreactive and reactive mixtures. *Industrial & engineering chemistry research v. 45*, n. 13 (2006), p. 4764–4772.
- [5] CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*.
- [6] CORANA, A., MARCHESI, M., MARTINI, C., RIDELLA, S. Minimizing multimodal functions of continuous variables with the simulated annealing algorithm. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS) v. 13*, n. 3 (1987), p. 262–280.
- [7] COSTA, M. F. Aplicação de meta-heurísticas no escalonamento de motoristas para o transporte florestal. Em *Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)* (Universidade Federal do Espírito Santo, 2012).
- [8] GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Scientific papers of J. Willard Gibbs v. I.: thermodynamics*. London: Longmans; Green and Co. (1906).
- [9] HENDERSON, N., DE OLIVEIRA, J. R., AMARAL SOUTO, H. P., PITANGA MARQUES, R. Modeling and analysis of the isothermal flash problem and its calculation with the simulated annealing algorithm. *Ind. Eng. Chem. Res. v. 40*, n. 25 (2001), p. 6028–6038.
- [10] 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 (2004), p. 551–561.
- [11] 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 (2010), p. 551–561.

- [12] HOBBIÉ, R. K., ROTH, B. J. *Intermediate Physics for Medicine and Biology*, 4th edition ed. New York, Springer-Verlag, 2007.
- [13] HOOKE, R., JEEVES, T. A. Direct search solution of numerical and statistical problems. *Journal of the Association for Computing Machinery v. 8* (1961), p. 212–229.
- [14] IZQUIERDO, V. B., TOSCANI, L. Aspectos da fundamentação teórica do simulated annealing. Em *Semana Acadêmica do CPGCC* (Porto Alegre - RS, 1998), p. p. 193–196.
- [15] KIRKPATRICK, S., GELATT JR., C. D., VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science v. 220* (1983), p. 671–680.
- [16] LUCIA, A., DIMAGGIO, P. A., BELLOWES, M. L., OCTAVIO, L. M. The phase behavior of n-alkane systems. *Computers and Chemical Engineering v. 29* (2005), p. 2363–2379.
- [17] MCDONALD, C. M., FLOUDAS, C. A. Global optimization for the phase stability problem. *AIChE Journal v. 41*, n. 7 (1995), p. 1798–1814.
- [18] METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A. W., ROSENBLUTH, M. N., TELLER, A. H., TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics v. 21*, n. 6 (1953), p. 1087–1092.
- [19] MICHELSEN, M. L. The isothermal flash problem. part i - stability analysis. part ii - phase split calculation. *Fluid Phase Equilibria v. 9* (1982), p. 1–19, 21–40.
- [20] MOURA, L. G. M., ROSA, P. T. V. E. Precipitação de asfaltenos em petróleo pela adição de metano e  $CO_2$ . Em *Livro de Resumos da 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química* (2014).
- [21] OLIVEIRA, M. B. *Aplicação do Método Luus Jaakola em um Problema Termodinâmico*. Trabalho de Conclusão de Curso, INFES-UFF, 2016.
- [22] OLIVEIRA, M. B., SOUZA, J. S. Determinação de minimizadores globais de funções por meio de métodos híbridos com base no método luus jaakola. Em *Anais do XLVIII SBPO* (Vitória - ES, 2016), XLVIII SBPO, Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional.
- [23] OLIVEIRA, M. R. S., SOUZA, M. J. F. Sa-Itf: Um algoritmo baseado em simulated annealing para distribuição de forças em um laminador de tiras a frio.
- [24] PAN, H., FIROOZABADI, A. Complex multiphase equilibria calculations by direct minimization of gibbs free energy by use of simulated annealing. *SPE Reservoir Eval. Eng. v. 1*, n. 1 (1998), p. 36–42.
- [25] PRAUSNITZ, J., LICHTENTHALER, R. N., GOMES DE AZEVEDO, E. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. *New Jersey: Prentice Hall* (1986).
- [26] RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamics excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal v. 14* (1968), p. 135–144.

- [27] SABER, N., SHAW, J. M. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization. *Fluid Phase Equilibria v. 264*, n. 1-2 (2008), p. 137–146.
- [28] SECCHI, A. R. *Otimização de Processos*. Apostila, COPPE/UFRJ, 2005.
- [29] SILVA, M. R. Um novo método híbrido aplicado à solução de sistemas não-lineares com raízes múltiplas. Em *Anais do XLIII SBPO* (Ubatuba - SP, 2011), SOBRAPO, p. 1753–1764.
- [30] SOUZA, J. S. *Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo com o método do conjunto gerador*. Tese de Doutorado, IPRJ-UERJ, 2010.
- [31] SOUZA, J. S. Análise da estabilidade termodinâmica através do método do conjunto gerador. Em *Anais do CNMAC 2012* (Águas de Lindóia - SP, 2012), XXXIV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional.
- [32] SOUZA, J. S., HENDERSON, N. O teste de estabilidade termodinâmica: uma análise através de um algoritmo de enxame de partículas. Em *Anais do XIII Simpósio de Pesquisa Operacional e Logística da Marinha* (Rio de Janeiro - RJ, 2010), Simpósio de Pesquisa Operacional e Logística da Marinha.
- [33] SOUZA, M. J. F., MARTINS, A. X., ARAÚJO, C. R. D. Experiências com simulated annealing e busca tabu na resolução do problema de alocação de salas.
- [34] STADTHERR, M. A., SCHNEPPER, C. A., BRENNECKE, J. F. Robust phase stability analysis using interval methods. *AIChE Symp. Ser. v. 91*, n. 304 (1995), p. 356–359.
- [35] SUN, A. C., SEIDER, W. D. Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of gibbs free energy. *Fluid Phase Equilibria v. 103* (1995), p. 213–249.
- [36] TRANGENSTEIN, J. Minimization of gibbs free energy in compositional reservoir simulation. *SPE RESERVOIR SIMULATION SYMPOSIUM v. 8* (1985).
- [37] VIDAL, J. Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. *Paris: Technip* (1997).
- [38] ZHU, Y., XU, Z. A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: application nrtl and uniquac equations. *Fluid Phase Equilibria v. 154*, n. 1 (1999), p. 55–69.