

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA



**Desenvolvimento de uma rotina de cálculo
para o estudo do avanço
de reações químicas**

Anna Eliza Bragança Zóboli

Projeto Final de Curso

Orientador

José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Rio de Janeiro

Novembro de 2009

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTINA DE CÁLCULO PARA O ESTUDO DO AVANÇO DE REAÇÕES QUÍMICAS

Anna Eliza Bragança Zóboli

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto
Co-orientadores: Fabrício Thiengo Vieira
André Luis Alberton

Rio de Janeiro

2009

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTINA DE CÁLCULO PARA O ESTUDO DO AVANÇO DE REAÇÕES QUÍMICAS

Anna Eliza Bragança Zóboli

Projeto Final de Curso apresentado como pré-requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, submetida à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Aprovado por:

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D. Sc.

João Baptista Severo Júnior, M. Sc.

Raquel Massad Cavalcante, B. Sc.

Orientado por:

Professor Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Co-Orientador: Fabrício Thiengo Vieira, M. Sc.

Co-Orientador: André Luiz Alberton, M. Sc.

Rio de Janeiro, 25 de novembro de 2009.

Ficha Catalográfica

Zóboli, Anna Eliza Bragança.

Desenvolvimento de uma Rotina de Cálculo para o estudo do avanço de Reações Químicas/ Anna Eliza Bragança Zóboli. Rio de Janeiro:UFRJ/ EQ, 2009.

ix, 62 p.;il

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

1. Cinética. 2. Grau de Avanço. 3. Fortran 90. 4. Exame de Partículas

Agradeço aos professores do Curso de Engenharia Química da Escola de Química da UFRJ pelo incentivo constante no decorrer de todo esse tempo de estudo.

Dedico esta obra aos meus pais, primeiramente, pelo apoio, carinho, amor e dedicação. E, em especial, ao meu co-orientador, Fabrício, pela paciência, perseverança e garra que me mostrou sempre.

Educação é aquilo que resta quando
esquecemos daquilo que nos foi
ensinado.

Michael Hammer

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Bacharel em Eng. Química.

DESENVOLVIMENTO DE UMA ROTINA DE CÁLCULO PARA O ESTUDO DO AVANÇO DE REAÇÕES QUÍMICAS

Anna Eliza Bragança Zóboli

Novembro, 2009

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

RESUMO

Nesse trabalho faz-se a proposição de um procedimento numérico para identificação do grau de avanço de etapas reacionais em mecanismos complexos de reação. O procedimento está baseado na minimização dos resíduos dos balanços de massa dos componentes reacionais.

O procedimento numérico foi implementado em linguagem FORTRAN 90, utilizando a técnica de minimização do Enxame de Partículas (PSO). Este foi aplicado em dois exemplos reais, que envolvem a remoção de compostos poluentes de corrente de exaustão de motores a combustão e a produção de gás de síntese a partir de metano.

Palavras-Chave: Cinética, Grau de Avanço, Fortran 90 e Enxame de Partículas.

ABSTRACT

A numerical procedure is proposed here to allow for evaluation of the extent of reaction of individual reaction steps in complex reaction mechanisms. The numerical procedure is based on the minimization of the mass balance residuals of the chemical components involved in the reaction network.

The numerical procedure was implemented in FORTRAN 90, with the help of the Particle Swarm Optimization (PSO) technique. The proposed scheme was implemented in two real problems, involving the removal of pollutants from exhaustion streams produced by combustion engines and the production of synthesis gas through partial oxidation of methane.

Keywords: Kinetics, Extend of Reaction, Fortran 90 and Particle Swarm.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO.....	17
2 ASPECTOS CINÉTICOS	18
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	18
2.1.1 VELOCIDADE DA REAÇÃO	19
2.1.2 A CONVERSÃO	20
2.2 ESTUDO DO GRAU DE AVANÇO.....	22
2.3 REAÇÕES MÚLTIPLAS.....	24
3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	27
3.1 FUNÇÃO OBJETIVO.....	28
3.2 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	33
3.2.1 MÉTODOS COM DERIVADAS	34
3.2.2 MÉTODOS DE BUSCA DIRETA.....	38
3.2.3 MÉTODOS NÃO DETERMINÍSTICOS.....	38
3.2.3.1 ENXAME DE PARTÍCULAS	39
4 VALIDAÇÃO DO PROGRAMA	47
4.1 ROTINA PRINCIPAL.F90.....	48
4.2 ROTINA ENXAME.F90.....	50
4.3 ROTINA FUNCAO.F90.....	50
4.4 AVALIAÇÃO DO PROGRAMA.....	51
4.4.1 REDUÇÃO DE NO _x POR ETANOL.....	51
4.4.2 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	57
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
6 BIBLIOGRAFIA	66

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Composição dos vetores atuantes em uma partícula do Enxame	41
FIGURA 3.2 – Fluxograma do Método Enxame de Partículas	45
FIGURA 4.1 – Fluxograma do Projeto de Criação da Rotina	47
FIGURA 4.2 – Matriz do arquivo compostos.dat para o primeiro teste	52
FIGURA 4.3 – Matriz dos coeficientes estequiométricos em Reacoes.dat para o primeiro teste.....	52
FIGURA 4.4 – Gráfico com análise do grau de ajuste entre as frações molares.....	54
FIGURA 4.5 – Gráfico dos Graus de Avanço apresentados na Tabela 4.6	55
FIGURA 4.6 – Gráfico das Frações Molares apresentadas na Tabela 4.7	56
FIGURA 4.7 – Matriz do arquivo compostos.dat para o segundo teste.....	58
FIGURA 4.8 – Matriz dos coeficientes estequiométricos em Reacoes.dat para o segundo teste.....	59
FIGURA 4.9 – Gráfico das Frações Molares dos Compostos: CH ₄ , CO e H ₂	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Tabela Estequiométrica para um sistema em batelada	21
TABELA 4.1 – Definição das Variáveis	48
TABELA 4.2 – Parâmetros do Enxame	49
TABELA 4.3 – Tabela com os dados Iniciais do primeiro teste.....	53
TABELA 4.4 – Frações molares sem considerar os erros experimentais.	53
TABELA 4.5 – Erros experimentais simulados para cada fração molar	54
TABELA 4.6 – Graus de avanço	55
TABELA 4.7 – Frações molares para cada erro.....	56
TABELA 4.8 – Composição de alimentação e de produtos para cada temperatura analisada.....	59
TABELA 4.9 – Predições das composições sem consideração dos erros experimentais.....	60
TABELA 4.10 – Erros experimentais.....	61
TABELA 4.11 – Graus de avanço	61

1 INTRODUÇÃO

Muitos estudos cinéticos têm sido utilizados na indústria química intercalados por tarefas como a segurança e a otimização de processos (*Song et al, 2002*). Estes estudos cinéticos envolvem um amplo conhecimento de reações químicas.

Considerando que as expressões cinéticas são ferramentas úteis para avaliação, comparação e previsão da atividade do catalisador, cuja função é permitir o aumento no desempenho das reações tanto em laboratório quanto em escala industrial (*Alberton et al, 2009*), decidiu-se estudar expressões que utilizam o grau de avanço como forma de caracterizar o andamento das reações químicas. Tendo em vista a complexidade da maioria dos processos, uma forma simples de avaliar o comportamento de cada reação é usar o grau de avanço ou grau de extensão (*Missen, 1999*). Para sistemas em que se desconhecem quais são as reações elementares envolvidas ou em que o conhecimento que se tem sobre o mecanismo é superficial, esse tipo de abordagem constitui uma ferramenta útil como etapa inicial de avaliação das reações que descrevem o processo (*Missen, 1999*).

A identificação do grau de avanço das etapas elementares pode permitir desenvolvimento de modelos cinéticos mais acurados e precisos, por tornar possível a análise de etapas mais simples em mecanismos complexos. Por isso, surpreende observar que não existem proposições na literatura técnica para a resolução desse problema fundamental de modelagem de cinética das reações.

1.1 OBJETIVO

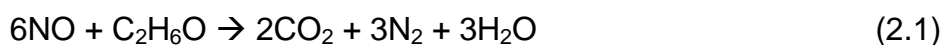
O presente trabalho tem como objetivo fundamental a criação de uma rotina, desenvolvida em FORTRAN 90, capaz de estimar, mediante a informação de frações molares iniciais e as possíveis reações que descrevem o sistema reacional, o grau de avanço de cada reação que compõe o mecanismo. Essa rotina é implementada com auxílio de um método numérico não determinístico, o Enxame de Partículas. O método está baseado na minimização entre as frações molares preditas para cada constituinte do sistema e os valores experimentais, considerando o erro experimental associado a cada medida. O grau de avanço de cada etapa mecanística considerada é tratado como um parâmetro a ser determinado pelo processo de minimização.

2 ASPECTOS CINÉTICOS

Tendo em vista a importância das reações químicas na indústria, fica evidente a necessidade de conhecer melhor a cinética do conjunto de reações utilizadas num determinado processo. Por isso, serão introduzidos a seguir alguns conceitos fundamentais sobre cinética para que se esclareça o verdadeiro propósito deste projeto.

2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Segundo *Fogler(1999)*, a Cinética Química é a ciência que estuda a velocidade com a qual as reações são conduzidas, bem como suas etapas limitantes e seus mecanismos de reação. A reação química pode ser definida como uma transformação em que um conjunto de moléculas perde sua identidade, originando outras com diferentes funcionalidades. Tomando como exemplo a reação de redução de NO_x por etanol:



vê-se que a mesma pode ser subdividida nos reagentes, que serão decompostos, dando origem aos produtos que, apesar de possuírem os mesmos elementos químicos, assumem novas propriedades físicas e químicas.

A velocidade de desaparecimento dos reagentes ou de formação dos produtos (isto é, o número de moléculas reagidas por unidade de tempo por volume)

é uma consequência do tempo característico de quebra e posterior recomposição das ligações químicas para formação do produto desejado (Fogler, 1999).

2.1.1 VELOCIDADE DA REAÇÃO

A velocidade da reação, $-r_a$, é uma propriedade intensiva que possui uma dependência funcional com a temperatura do meio e a concentração dos reagentes (Fogler, 1999). A relação de dependência será apresentada de forma algébrica neste trabalho.

Supondo que A seja o reagente limitante de uma reação elementar e irreversível:



a velocidade da reação pode ser representada como:

$$-r_a = [k_a(T)][fn(C_a, C_b, \dots)] \quad (2.1.2)$$

onde $fn(C_a, C_b, \dots)$ é uma função dependente da concentração e k_a é a constante específica de velocidade, que depende da temperatura por meio da Equação de Arrhenius (Fogler, 1999):

$$k_a(T) = Ae^{-E/RT} \quad (2.1.3)$$

A velocidade na Equação (2.1.3) varia exponencialmente com a energia de ativação (E) e o inverso da temperatura absoluta (T). A energia de ativação, segundo *Tolman (1927)*, é a diferença entre a energia média das moléculas que de fato reagem e a energia média de todas as moléculas dos reagentes. A constante de proporcionalidade (A) é uma constante pré-exponencial (dependente, dentre outros, da área de contato).

Apesar da velocidade da reação ($-r_a$) ser determinada experimentalmente, a Equação (2.1.2) é usualmente representada na forma (*Fogler, 1999*):

$$\boxed{-r_a = k_a C_a^\alpha C_b^\beta} \quad (2.1.4)$$

Pode-se observar que a Equação (2.1.4) possui uma dependência funcional com as concentrações dos reagentes elevadas a um expoente (a ordem α em relação ao reagente A e a ordem β em relação ao reagente B). A ordem global de uma reação consiste na soma das ordens individuais a cada um dos reagentes.

2.1.2 A CONVERSÃO

Para realizar o dimensionamento de reatores - área de forte aplicabilidade para a cinética - é necessário obter a velocidade da reação através da conversão do produto desejado. Propondo-se um reator em batelada, no tempo inicial ($t = 0$) é adicionada uma determinada quantidade de cada composto presente na mistura inicial. Tendo A como reagente limitante, considera-se que N_{A0} é a quantidade molar de A presente inicialmente na mistura. Então, a conversão (X) representa a fração

de N_{A0} que é consumida no sistema como resultado da reação química. Dessa forma, $(N_{A0} - N_{A0}X)$ representa a quantidade molar de A que não reagiu; isto é, a quantidade molar de A que permanece no reator após a conversão X ter sido alcançada.

Por meio da seguinte relação estequiométrica,

$$\frac{r_a}{-a} = \frac{r_b}{-b} = \frac{r_c}{c} = \frac{r_d}{d} \quad (2.1.5)$$

pode-se calcular a quantidade restante de cada componente da Equação (2.1.1). O cálculo é apresentado na Tabela (2.1) como ilustração.

TABELA 2.1 – Tabela Estequiométrica para um sistema em batelada

Espécie	Iniciais (mol)	Variação (mol)	Restantes (mol)
A	N_{A0}	$-(N_{A0}X)$	$N_A = N_{A0} - N_{A0}X$
B	N_{B0}	$-\frac{b}{a}(N_{A0}X)$	$N_B = N_{B0} - \frac{b}{a}(N_{A0}X)$
C	N_{C0}	$\frac{c}{a}(N_{A0}X)$	$N_C = N_{C0} + \frac{c}{a}(N_{A0}X)$
D	N_{D0}	$\frac{d}{a}(N_{A0}X)$	$N_D = N_{D0} + \frac{d}{a}(N_{A0}X)$
I (Inertes)	N_{I0}	–	$N_I = N_{I0}$
TOTAL	N_{T0}		$N_T = N_{T0} + \left(\frac{d}{a} + \frac{c}{a} - \frac{b}{a} - 1\right)(N_{A0}X)$

A Tabela (2.1) destaca o aumento do número de mols total à medida que aumenta a quantidade de A reagido, representando um balanço estequiométrico

correto do sistema de reações. É importante lembrar que o procedimento da Tabela (2.1) foi levado em consideração para o desenvolvimento da rotina deste trabalho.

2.2 ESTUDO DO GRAU DE AVANÇO

Será aprofundado a seguir o estudo da cinética em termos de um parâmetro importante: o grau de avanço, que também pode ser chamado de coordenada da reação, grau da reação, extensão da reação e ainda variável de progresso (*Smith et al, 2005*). A principal aplicabilidade do grau de avanço é determinar um número e um conjunto apropriado de equações químicas para uma lista específica de espécies. Mesmo sabendo que diante de uma reação global, pode-se desenvolver por inspeção um conjunto apropriado de equações químicas para representar o mecanismo de reação, é útil desenvolver um método universal e sistemático capaz de gerar reações intermediárias para um sistema de qualquer complexidade.

À medida que uma reação química progride, as quantidades molares das espécies presentes variam de acordo com os seus respectivos coeficientes estequiométricos. Esta afirmativa é justificada pela Lei da Conservação das Massas (*Missen, 1999*). Para uma análise detalhada, aplica-se este conceito a uma quantidade infinitesimal de reação, como:

$$\frac{dN_A}{a} = \frac{dN_B}{b} = \frac{dN_C}{c} = \frac{dN_D}{d} \quad (2.2.1)$$

Já que todos os termos são iguais, eles podem ser identificados coletivamente como uma única grandeza que representa uma quantidade de reação. Dessa forma, obtém-se por definição:

$$\frac{dN_A}{a} = \frac{dN_B}{b} = \frac{dN_C}{c} = \frac{dN_D}{d} = \dots \equiv d\varepsilon \quad (2.2.2)$$

onde a variável ε é chamada de grau de avanço e representa a extensão que a reação ocorreu. Pela definição, a forma infinitesimal da Equação (2.2.2) pode ser escrita como:

$$dN_i = \nu_i d\varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.2.3)$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i e dN_i é a variação infinitesimal de quantidade molar de tal espécie.

Para uma determinada aplicação, considera-se $\varepsilon=0$ no estado inicial do sistema; isto é, no instante inicial a reação não apresenta qualquer avanço. Dessa forma, a integração da Equação (2.2.3) a partir de um estado inicial, onde $\varepsilon=0$ e $N_i=N_{i0}$, até um estado alcançado arbitrariamente pela conversão (N_n, ε) da reação, é:

$$\int_{N_{i0}}^{N_i} dN_i = \nu_i \int_0^{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.2.4)$$

Então, pode-se utilizar a Lei de Proporções definidas de Proust (*Missen, 1999*):

$$N_i = N_{i0} + \nu_i \varepsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.2.5)$$

Para calcular a quantidade molar total, realiza-se o somatório de todas as espécies envolvidas:

$$N = \sum_i N_i = \sum_i N_{i0} + \varepsilon \sum_i \nu_i$$

ou:

$$N = N_0 + \nu \varepsilon \quad (2.2.6)$$

Assim, a correlação entre as frações molares do componente i (y_i) e o grau de avanço (ε) pode ser dada da seguinte forma:

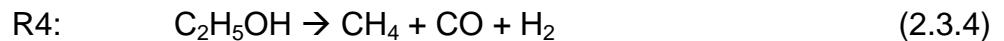
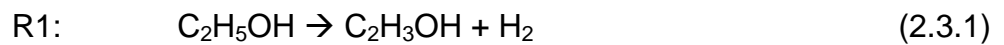
$$y_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_{i0} + \nu_i \varepsilon}{N_0 + \nu \varepsilon} \quad (2.2.7)$$

2.3 REAÇÕES MÚLTIPLAS

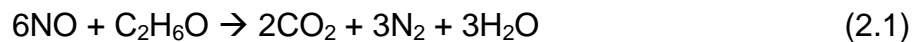
Sabe-se que a maioria dos processos envolve uma série de reações intermediárias. Dentre estas, algumas são desejáveis, gerando subprodutos de algum valor agregado; outras originam subprodutos que comprometem o desenvolvimento econômico do processo (*Fogler, 1999*).

O principal objetivo da rotina de cálculo do avanço de reação é permitir que o programa possa gerar o grau de avanço de cada etapa de reação em um mecanismo complexo. Exemplifica-se abaixo a estrutura de cálculo com as possíveis reações intermediárias para a reação de NO_x com etanol (*Vieira, 2009*), já que a mesma será utilizada mais adiante para validação do programa:

Reações Intermediárias:



Reação Global:



O estudo do grau de avanço para reações múltiplas é mais abrangente do que o abordado na Seção 2.2. Supondo que as reações são independentes e que ocorrem simultaneamente, é possível escrever:

$$dN_i = \sum_j v_{i,j} d\varepsilon_j \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.3.5)$$

Na Equação (2.3.5) sabe-se que há um grau de avanço (ε_j) e um conjunto de coeficientes estequiométricos para cada reação, que serão identificados por dois

índices (i, j) associando-os a uma espécie (i) e também à reação (j). O somatório na Equação (2.3.5) representa a variação da quantidade molar em função de n reações.

Integrando a Equação (2.3.5) de $N_i = N_{i0}$ e $\varepsilon_j = 0$ até N_i e ε_j arbitrários, tem-se que:

$$N_i = N_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.3.6)$$

Para que sejam consideradas todas as espécies, tem-se a seguinte soma:

$$N = \sum_i N_{i0} + \sum_i \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j = \sum_i N_{i0} + \sum_j \left(\sum_i v_{i,j} \right) \varepsilon_j \quad (2.3.7)$$

Definindo-se:

$$v_{j0} = \sum_i v_{i,j} \quad (2.3.8)$$

então a combinação das Equações (2.3.6) e (2.3.8) fornece a fração molar do componente i, na forma:

$$y_i = \frac{N_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{N_0 + \sum_j v_{j0} \varepsilon_j} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.3.9)$$

3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Diante de fenômenos reais é necessário descobrir relações matemáticas que os expressem para fins de simulação e projeto. O modelo matemático consiste em uma maneira de representar a realidade baseada em dados experimentais disponíveis, mas é necessário considerar sempre a dificuldade de encontrar um modelo que represente bem a realidade experimental. Essa dificuldade é devida a erros de medição, poucos dados experimentais disponíveis para um bom ajuste e a diversas outras limitações provenientes de qualquer experimento (*Schwaab, 2005*).

Com o compromisso de representar a realidade, deseja-se obter parâmetros fundamentados em dados do experimento. Algumas sugestões, segundo (*Schwaab e Pinto, 2007*) para a obtenção de uma melhor correlação são:

- Utilizar alguns valores fixos de projeto para variáveis independentes;
- Calcular as variáveis dependentes através do modelo para verificar o grau de correlação existente entre com as variáveis de resposta e os dados experimentais;
- A medição de variáveis deve ser a mais precisa possível e;
- Consultar uma literatura adequada ao experimento para obtenção de dados que fundamentem o modelo encontrado.

Entretanto, nem sempre é uma tarefa fácil estimar todos os parâmetros de um modelo matemático. Existe a dificuldade de medir todas as variáveis pertinentes, a literatura nem sempre reporta exatamente as condições do experimento desejado e os erros de medição nem sempre são conhecidos.

Estimar parâmetros, segundo *Schwaab e Pinto (2007)* é inferir dados que não podem ser medidos e/ou calculados através de uma comparação entre o modelo

determinado – modelo de referência - e os dados experimentais. O procedimento deve também permitir, uma interpretação adequada dos dados obtidos sendo consideradas as incertezas das medições.

É importante no processo de estimação avaliar as flutuações de desempenho de um determinado modelo quando se varia o conjunto de parâmetros, mantendo-se obviamente os dados constantes. Surge, portanto, a necessidade de definir uma métrica (uma função que determine a distância entre os pontos experimentais e os dados previstos) para avaliar o grau de eficiência do modelo (*Schwaab e Pinto, 2007*).

Para encontrar o melhor conjunto de pontos em relação aos dados experimentais, é necessária uma rotina de otimização; isto é, uma rotina que possa minimizar a função objetivo desejada.

3.1 FUNÇÃO OBJETIVO

Com a finalidade de fazer um melhor ajuste dos pontos, a métrica ou simplesmente função objetivo deve respeitar quatro axiomas (*Schwaab e Pinto, 2007*):

1º) $f(Z^e, Z^*)$ deve ser um número real estritamente positivo; isto é, a distância deve ser um número positivo mensurável;

2º) $f(Z^e, Z^*)$ deve ser igual a zero se e somente se $Z^e = Z^*$, de maneira que a distância entre dois diferentes pontos nunca é igual a zero;

3º) $f(Z^e, Z^*)$ deve ser uma transformação comutativa; isto é, a distância deve ser um valor que independe do ponto tornado como referência e;

4º) $f(Z^e, Z^*)$ deve satisfazer a desigualdade do triângulo.

Uma forma de introduzir uma interpretação estatística rigorosa à função objetivo é definir a função de verossimilhança, isto é, uma função central na inferência estatística. Esta função permite a análise de um problema experimental, desde que se conheça o comportamento dos erros de medição. As variáveis medidas, por estarem sujeitas a erros, elas podem ser vistas como variáveis aleatórias descritas por uma função de densidade de probabilidades (*Vieira, 2009*):

$$P(Z^e; Z^*, V_e) \quad (3.1.1)$$

que fornece a probabilidade de se obterem os valores experimentais Z^e , dados os valores reais desconhecidos Z^* e uma medida do erro experimental V_e . Vale lembrar que o vetor Z contém as variáveis dependentes e independentes; isto é, $Z^T = [x^T \ y^T]$.

Considerando a hipótese do modelo perfeito, pode-se admitir que $x = x^m$ e $y = y^m$, onde m é o índice que representa a variável obtida a partir do modelo. Dessa forma, o modelo pode ser representado como:

$$y^m = f(x^m, \theta) \quad (3.1.2)$$

onde f é o vetor das funções do modelo e θ é o vetor dos parâmetros. O que se afirma na Equação (3.1.2) é que as variáveis dependentes (y^m) podem ser encontradas a partir das variáveis independentes (x^m) e dos parâmetros (θ) estimados. Então, o vetor Z pode ser apresentado da seguinte forma:

$$Z^{mT} = [x^{mT} \ y^{mT}] = [x^{mT} \ f^T(x^m, \theta)] \quad (3.1.3)$$

Na Equação (3.1.3) foi feita a substituição dos valores reais desconhecidos da variável Z pelos valores medidos com o auxílio do modelo.

Quando os experimentos são bem feitos (isto é, os dados experimentais são resultados de um processo cuidadoso) parece razoável variar os parâmetros de forma a maximizar a probabilidade de observar os resultados experimentais (*Bard, 1974*). Com relação à função de densidade de probabilidades, a escolha mais comum citada por *Vieira (2009)* consiste em admitir que os dados experimentais sejam normalmente distribuídos. Admitindo-se que os desvios experimentais sigam a distribuição normal, o método da máxima verossimilhança consiste em maximizar a seguinte função (Equação 3.1.4):

$$L(z^m, \theta) = \frac{(2\pi)^{-N/2}}{\sqrt{\det(V)}} \exp\left[-\frac{1}{2} (z^e - z^m)^T V^{-1} (z^e - z^m)\right] \quad (3.1.4)$$

onde N é o número total de medidas e V é a matriz de covariâncias dos erros experimentais. É preciso que se compreenda que em cada tipo de experimento os erros podem apresentar diferentes distribuições, o que torna a Equação (3.1.4) específica para experimentos em que os erros apresentam distribuição normal.

Maximizar a Equação (3.1.4) é o mesmo que minimizar a função:

$$S(z^m, \theta) = (z^e - z^m)^T V^{-1} (z^e - z^m) \quad (3.1.5)$$

Se os experimentos são realizados de forma independente, os termos da matriz diagonal de covariâncias V que correlacionam as variáveis de diferentes

experimentos são nulos. Assim, pode-se reescrever a função objetivo como (Equação 3.1.6):

$$S(z^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} S(z_i^m, \theta) = (z_i^e - z_i^m)^T V_{e_i}^{-1} (z_i^e - z_i^m) \quad (3.1.6)$$

Geralmente, os valores das variáveis independentes são controlados de forma a observar o efeito que exercem sobre as variáveis dependentes, fazendo com que a correlação entre os erros de medição das variáveis independentes e dependentes possa ser desprezado. Nesse caso, a Equação (3.1.6) possa ser reescrita como:

$$S(x^m, \theta) = \sum_{i=1}^{NE} [y_i^e - y_i^m(x_i^m, \theta)]^T V_{y_i}^{-1} [y_i^e - y_i^m(x_i^m, \theta)] + \sum_{i=1}^{NE} (x_i^e - x_i^m)^T V_{x_i}^{-1} (x_i^e - x_i^m) \quad (3.1.7)$$

onde V_{x_i} e V_{y_i} são as matrizes de covariância dos desvios experimentais relacionados às respectivas variáveis, em cada condição experimental i .

A Equação (3.1.7) mostra que os desvios em ambos os grupos de variáveis podem ser considerados durante a estimação de parâmetros. Geralmente os desvios nas variáveis independentes são descartados, já que estas podem ser controladas com certa precisão. Isso significa que são conhecidos os termos independentes x^e , considerando-se então que: $(x^e - x^m) \approx 0$. Dessa forma:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x, \theta))^T V_{y_i}^{-1} (y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta)) \quad (3.1.8)$$

Observe que a Equação (3.1.8) permite misturar diferentes conjuntos de dados, desde que os erros sejam conhecidos. Se as medidas das variáveis dependentes são realizadas de forma a não haver correlação entre elas, a função objetivo pode ser reescrita em uma forma conhecida como função de mínimos quadrados ponderados:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m(x_i^e, \theta))^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (3.1.9)$$

onde NY é o número de variáveis dependentes e σ_{ij}^2 é a variância associada à medida da variável dependente j no experimento i . Observa-se que o fator de ponderação é o inverso da variância do erro de medida. Isso significa que, quanto maiores os erros experimentais, maiores são os desvios aceitos entre os dados experimentais e os calculados pelo modelo.

Admitindo-se que os erros das variáveis dependentes são normalmente distribuídos, não estão correlacionados e são constantes, obtém-se a conhecida função de mínimos quadrados:

$$S(\theta) = \sum_{i=1}^{NE} (y_i^e - y_i^m(x_i^e, \theta))^2 \quad (3.1.10)$$

Este resultado assegura uma interpretação estatística ao método de mínimos quadrados, conforme descrito por Gauss. Entretanto, ao longo do desenvolvimento anteriormente descrito foram consideradas diversas hipóteses, as quais devem ser satisfeitas para que o método de mínimos quadrados tenha real interpretação

estatística. Deve-se observar que a soma das diferentes variáveis foi removida, já que o uso da função de mínimos quadrados não é apropriado em problemas multivariáveis, devido às diferenças entre as grandezas das respostas e à confusão resultante da soma de variáveis com diferentes unidades físicas. A matriz V é responsável pela normalização e adimensionamento de cada termo da soma (*Vieira, 2009*).

3.2 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

Definida a função objetivo, o modelo e os dados experimentais, a etapa seguinte consiste na minimização desta por meio da busca de um conjunto de parâmetros para o qual a função atinja o menor valor possível. Podem ser utilizados alguns procedimentos numéricos de cálculo para auxiliar o usuário na busca pelo mínimo da função.

A princípio, a minimização pode ser feita por qualquer método de otimização, já que o mínimo independe do método usado para encontrá-lo. Contudo, sabe-se que as particularidades de cada problema fazem com que os métodos apresentem vários níveis de eficiência, de acordo com o caso considerado. Por exemplo, o modelo pode conter um grande número de parâmetros, a função objetivo pode ter mínimos locais, os parâmetros encontrados podem estar correlacionados etc. Além disso, o caráter não linear dos modelos e a alta correlação paramétrica podem tornar a minimização da função objetivo uma tarefa nada trivial. Assim, a escolha adequada do método de otimização pode ser determinante para o sucesso do procedimento de estimação de parâmetros (*Schwaab et al, 2008*).

Estes métodos iterativos de otimização podem ser classificados genericamente em três grupos (*Vieira, 2009*): os métodos com derivadas, os de busca direta e os métodos não determinísticos. Essas famílias de métodos serão discutidas a seguir.

3.2.1 MÉTODOS COM DERIVADAS

O método com derivadas mais simples é o método do gradiente, que utiliza somente as derivadas de primeira ordem. Ele consiste em buscar o ponto em que o gradiente da função objetivo seja nulo, caminhando na direção contrária à do vetor gradiente. Sabe-se que essa é uma condição necessária, não suficiente, sendo possível encontrar gradiente nulo em pontos de máximo ou mínimo locais e/ou em um ponto de sela.

O procedimento consiste em derivar a função objetivo em relação a cada uma das variáveis de otimização para obter o vetor gradiente. Como as variáveis independentes são conhecidas experimentalmente, somente os parâmetros do modelo devem ser encontrados, dando origem ao seguinte sistema de equações:

$$g(\beta) = \begin{bmatrix} g_1(\theta) \\ \vdots \\ g_{NP}(\theta) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_{Obj}}{\partial \theta_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F_{Obj}}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \vdots \\ \theta_{NP} \end{bmatrix} \quad (3.2.1)$$

O conjunto de equações gerados por meio da Equação (3.2.1) pode ser resolvido através do método numérico de Newton – Raphson, que é um caso

particular do método de iteração linear. A idéia no método é escolher uma função $\varphi(x)$ tal que $\varphi'(\alpha) = 0$ onde α é a raiz de $f(x)$ e $\alpha \in [a, b]$ (Schwaab et al, 2008). O método de Newton – Raphson supõe que um sistema de equações pode ser aproximado por uma reta nas proximidades de um ponto, truncando-se a expansão em série de Taylor no primeiro termo. Quanto mais próxima da solução estiver o ponto inicial fornecido, melhor é o valor encontrado. Espera-se que o usuário ofereça uma boa estimativa inicial capaz de calcular as expressões algébricas e suas respectivas derivadas, visto que a convergência pode não ser atingida caso a estimativa dada seja muito afastada do ótimo. O procedimento pode ser repetido de forma iterativa de acordo com a seguinte Equação:

$$\beta_{k+1} = \beta_k - J_k^{-1} g_k \quad (3.2.2)$$

onde k é o número de iterações do procedimento $g_k = g(\beta_k)$ e $J_k = \left. \frac{\partial g(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta_k}$ é a matriz Jacobiana do sistema de equações.

Este método possui algumas dificuldades. A primeira delas diz respeito à derivação da função objetivo, quando y^m está implícito. A segunda é a utilização da matriz Jacobiana (que envolve a derivada segunda da função objetivo), assim como a sua inversão.

O método de Newton, por sua vez, propõe uma aproximação quadrática da função objetivo, utilizando, além do vetor gradiente, a matriz Hessiana da função objetivo; ou seja, as derivadas de segunda ordem:

$$h_{r,s} = \frac{\partial^2 F_{Obj}}{\partial \theta_r \partial \theta_s} = 2 \left(\frac{\partial y^m}{\partial \theta_r} \right)^T V_y^{-1} \left(\frac{\partial y^m}{\partial \theta_s} \right) - 2 \left(\frac{\partial^2 y^m}{\partial \theta_r \partial \theta_s} \right)^T V_y^{-1} (y^e - y^m) \quad (3.2.3a)$$

$$\alpha_{u+1} = \alpha_k - \lambda_u H_u^{-1} \nabla F u \quad (3.2.3b)$$

onde λ_u controla o tamanho do passo, idealmente igual a 1. Esse método apresenta rapidez na busca pelo mínimo e a garantia de que um mínimo é encontrado, desde que seja feito um controle adequado do tamanho do passo (λ_u) (Vieira, 2009). Fornecida uma estimativa inicial (α^0), pode ser aplicado um critério de convergência com uma tolerância arbitrada (δ) pelo usuário, como por exemplo:

$$\begin{aligned} \|\alpha^{k+1} - \alpha^k\| &< \delta \\ \frac{\|\alpha^{k+1} - \alpha^k\|}{\|\alpha^k\|} &< \delta \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

A escolha do critério de convergência deve ser feita pelo usuário, dependendo do objetivo perseguido no problema particular considerado.

Admitindo, o modelo perfeito e que os experimentos são bem feitos, o segundo termo do lado direito da Equação (3.2.3) pode ser desprezado, resultando na matriz Hessiana (Vieira, 2009):

$$H = \left[\sum_{i=1}^{NE} B_i^T V_i^{-1} B_i \right] \quad (3.2.5)$$

onde B_i é a matriz de sensibilidade das respostas dos modelos em relação aos parâmetros na condição experimental i , definida como:

$$B_i = \begin{bmatrix} \frac{\partial y_{1,i}}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial y_{1,i}}{\partial \theta_{NP}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_{NY,i}}{\partial \theta_1} & \dots & \frac{\partial y_{NY,i}}{\partial \theta_{NP}} \end{bmatrix} \quad (3.2.6)$$

Quando a função objetivo de mínimos quadrados é usada, a matriz Hessiana fica na forma:

$$H = \left[\sum_{i=1}^{NE} B_i^T B_i \right] \quad (3.2.7)$$

Pode-se observar que, para os modelos lineares dos parâmetros, o termo desprezado da Equação (3.2.7) é nulo, o que torna a Equação (3.2.5) exata.

Pode-se mostrar que (Schwaab e Pinto, 2007):

$$V_\theta = H^{-1} \quad (3.2.8)$$

onde V_θ é a matriz de covariâncias paramétricas.

Uma das grandes vantagens do Método de Newton em relação ao método de Newton – Raphson é o fato de ser possível executar o controle do passo (λ_k). Por exemplo, se no decorrer do procedimento iterativo o valor da função começa a aumentar, pode-se concluir que o passo está muito grande e que a função ultrapassou seu valor mínimo. Dessa forma, executa-se um passo mais conservativo. Esse esquema garante a convergência do método.

As principais desvantagens da técnica são: a necessidade do cálculo das derivadas, a inversão da matriz Hessiana e a dificuldade usual de propor uma boa estimativa inicial para os parâmetros. Além disso, não é possível provar que o mínimo eventualmente encontrado é o mínimo global.

3.2.2 MÉTODOS DE BUSCA DIRETA

Estes métodos não utilizam as derivadas da função objetivo, sendo a direção de busca determinada a partir da inferência direta dos valores da própria função (Ciappina, 2008). Além de usualmente exigirem uma maior quantidade de iterações, normalmente resultam em uma precisão menor das estimativas, quando comparados aos métodos com derivadas. A principal vantagem dos métodos de busca direta é o fato de não utilizarem o cômputo das derivadas da função objetivo, tornando as iterações mais rápidas. Porém, isto faz com que a busca seja baseada em uma quantidade menor de informações a respeito da função objetivo.

As técnicas de busca direta fazem em geral uma exploração de função objetivo nas vizinhanças de estimativa e avançam na direção do melhor valor encontrado.

3.2.3 MÉTODOS NÃO DETERMINÍSTICOS

Os métodos não determinísticos ou estocásticos de otimização são caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, de forma a aumentar a probabilidade de encontrar o ótimo global da função objetivo (Schwaab e Pinto, 2007). O modelo

estocástico possui uma ou mais variáveis aleatórias como entrada, que levam a saídas aleatórias. Assim, as saídas da simulação estocástica devem ser tratadas como estimativas estatísticas das características reais de um sistema.

Os algoritmos heurísticos (são assim chamados por fornecerem soluções sem um limite formal de qualidade) não precisam de estimativa inicial muito precisa da solução, além de não utilizarem derivadas para alcançar o ponto ótimo. Essas características tornam estes métodos muito vantajosos em problemas não lineares ou em problemas em que não há uma estimativa inicial precisa (*Vieira, 2009*).

Há vários métodos estocásticos reportados na literatura, como os métodos de Monte Carlo, de programação genética, recozimento simulado (*Simulated Annealing*), etc. O método estocástico utilizado neste projeto é o Enxame de Partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*), proposto por *Kennedy e Eberhart (1995)* e descrito na próxima seção. Segundo *Schwaab, 2005*, o método PSO exige um menor esforço computacional e quase sempre leva a melhores resultados, quando comparado a métodos como Monte Carlo, Algoritmo Genético e recozimento simulado.

3.2.3.1 ENXAME DE PARTÍCULAS

Dentre as técnicas heurísticas existentes, encontra-se a otimização por enxame de partículas. Trata-se de uma técnica baseada nos estudos realizados por Frank Heppner, relacionados ao comportamento de várias espécies de bando de pássaros e cardumes de peixes. James Kennedy e Russel Eberhart foram os responsáveis por capturar esta modelagem e aplicá-la a problemas de otimização (*Shi e Eberhart, 1998*).

O enxame pode ser definido como um conjunto de elementos que interagem localmente entre si, regidos por um comportamento global, buscando a solução para problemas de forma distribuída (*Kennedy et al, 2001*). A interação entre estes membros pode se dar de forma direta, através dos vizinhos imediatamente próximos, e de forma indireta, através da influência do comportamento de seus vizinhos mais distantes. Cada elemento formador deste enxame irá realizar seu papel de acordo com a bagagem de conhecimento que possui e com a influência do conhecimento dos demais, bem como do meio em que está situado, em prol do coletivo.

A característica principal deste método é o senso do social (*Gomes, 2007*). Os indivíduos aprendem com o sucesso de seus vizinhos e sempre priorizam o objetivo do grupo. Desta forma, não há centralização de controle; isto é, não existem líderes, e o grupo consegue atingir as soluções almejadas de forma igualitária.

O movimento de cada partícula em cada iteração corresponde à soma de três termos distintos. O primeiro é um termo relativo à **inércia** da partícula e traduz o modo com que a partícula vem se movendo, representando a força que impele a partícula a seguir a direção que tendia previamente. O segundo é um termo relativo - termo de **memória** - à atração da partícula ao melhor ponto que já encontrou, direcionando a partícula a lugares que se mostraram favoráveis (menor valor de função objetivo). O terceiro termo - termo de **cooperação** - é relativo à atração da partícula ao melhor ponto que todo o grupo (ou parte dele) já encontrou, impelindo a partícula para a melhor região já conhecida pelo enxame. Os três termos estão ilustrados na Figura 3.1.

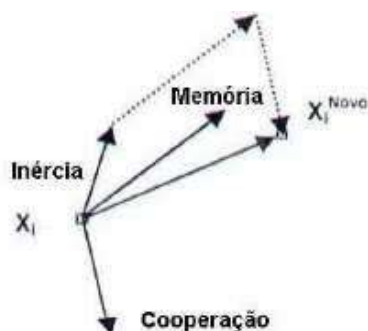


Figura 3.1 – Composição dos vetores atuantes em uma partícula do Enxame

O método PSO possui, segundo *Millonas (1994)*, cinco fatores de Inteligência:

- Princípio da Proximidade: a população formadora do enxame é capaz de realizar cálculos relacionados ao espaço e ao tempo.
- Princípio da Qualidade: a população é capaz de responder aos fatores de qualidade do ambiente (valor da função objetivo).
- Princípio da Resposta Diversa: a população não aloca todos os seus recursos em um só canal (a direção de busca é perturbada por diferentes fatores).
- Princípio da Estabilidade: a população não muda o seu comportamento radicalmente a cada mudança do ambiente (valor da função objetivo).
- Princípio da Adaptabilidade: a população muda seu comportamento quando o preço computacional vale a pena. Isto é, a população se movimenta na direção do melhor ponto.

O algoritmo original, proposto por *Shi e Eberhart (1998)*, foi modificado com a introdução de um peso de inércia que pondera o termo relativo à velocidade prévia da partícula (*Gomes, 2007*). Desta forma, as equações recursivas (isto é, as equações de velocidade e posição das partículas) que caracterizam o método são as seguintes:

$$v_{i,d}^{k+1} = w \cdot v_{i,d}^k + c_1 \cdot r_1 \cdot (p_{i,d}^k - x_{i,d}^k) + c_2 \cdot r_2 \cdot (p_{global,d}^k - x_{i,d}^k) \quad (3.2.8)$$

$$x_{i,d}^{k+1} = x_{i,d}^k + v_{i,d}^{k+1} \quad (3.2.9)$$

onde os índices k , i e d denotam, respectivamente, a iteração, a partícula e a direção de busca. v é a velocidade e x a posição no espaço de busca. c_1 e c_2 são duas constantes positivas, chamadas respectivamente de parâmetro cognitivo e social; w é o peso de inércia. r_1 e r_2 são dois números aleatórios responsáveis pelo caráter aleatório da busca com distribuição uniforme no intervalo $[0, 1]$ e são sempre diferentes para cada direção, partículas e iteração. p_i é o melhor ponto encontrado pela partícula i e p_{global} é o melhor valor encontrado por todo enxame.

O enxame de partículas apresenta a característica de permitir o controle do caráter global e/ou local da busca através da alteração dos valores dos parâmetros, em particular do peso de inércia w . O deslocamento de cada partícula é resultado da influência do conhecimento particular da partícula e do conhecimento do grupo mais a trajetória individual até então adotada, (ou seja, a inércia, *Gomes, 2007*). Quanto maior for o valor de w , maior é o número de iterações para que as partículas convirjam; então, este é um fator que controla a busca detalhada no espaço. Não é vantajoso que w seja maior do que 1, já que nessas condições as partículas divergem. O fator de inércia próximo de 1 faz aumentar o número de iterações para busca e, conseqüentemente, a área de exploração. Um valor de w próximo de zero diminui bruscamente a velocidade das partículas e confere ao sistema uma convergência rápida, o que pode não ser apropriado.

Uma boa forma de manipular o enxame é iniciar a validação do programa com fatores de inércia próximos de 1. Isso faz com que uma grande área do espaço seja

explorada, melhorando a convergência global dos pontos. Uma forma linear é usualmente empregada para reduzir os valores do fator de inércia, na forma:

$$w = w_0 + \frac{k}{Niter} (w_f - w_0) \quad (3.2.10)$$

onde w_0 é o fator de inércia inicial, w_f é o fator de inércia final e Niter é o número total de iterações.

O parâmetro c_1 controla a contribuição individual na velocidade de cada partícula; isto é, o passo na direção do melhor ponto já encontrado pela mesma. Fica claro que, quanto maior este valor, maior é a região de busca explorada e, conseqüentemente, o número de iterações para que ocorra a convergência. Já o parâmetro c_2 controla a contribuição do grupo na velocidade da partícula, definindo o passo na direção do melhor ponto encontrado por todo grupo. Dessa forma, o controle desses parâmetros deve ser bastante rigoroso, pois valores elevados podem dificultar a convergência.

O **algoritmo PSO**, segundo *Schwaab et al. (2008)*, pode ser descrito pelos seguintes passos:

1. Inicialize os parâmetros: Niter: número de iterações;

Npt: número de partículas;

Nd: número de dimensões de busca;

x^{\min} e x^{\max} : vetores posição com limite de busca

em Nd.

c_1, c_2, w_0, w_f : parâmetros de busca do PSO

2. Calcule a velocidade máxima da partícula em cada direção d:

$$v_d^{\max} = \frac{(x_d^{\max} - x_d^{\min})}{2} \quad (3.2.11)$$

3. Calcule a posição e a velocidade iniciais da partícula;

$$x_{i,d}^k = x_d^{\min} + r(x_d^{\max} - x_d^{\min}) \quad (3.2.12)$$

$$v_{i,d}^k = v_d^{\max} (2r - 1) \quad (3.2.13)$$

4. Resolva a função objetivo para cada partícula;

5. Para construção da região de confiança, escreva as posições da partícula e os valores da função objetivo em um arquivo;

6. Encontre p_{global} , que é um vetor com dimensão Nd que contém a melhor posição encontrada pelo método.

7. O algoritmo termina quando o número máximo de iterações é realizado, isto é, $k = Niter$;

8. Encontre p_i^k , (Npt vetores com dimensão Nd) que contêm as melhores posições encontradas por cada partícula;

9. Calcule o parâmetro inercial, pela Equação (3.2.10);

10. Encontre as velocidades da partícula, onde $i = 1 \dots Npt$; $d = 1 \dots Nd$, inseridos na Equação (3.2.8);

11. Se a velocidade absoluta da partícula é maior que o valor máximo permitido, então:

$$v_{i,d}^k = v_d^{\max} \text{sign}(v_{i,d}^k) \quad (3.2.14)$$

12. Encontre as posições da partícula pela Equação (3.2.9):

13. Se a posição da partícula não foi encontrada no interior do limite de busca, a mesma viola a região de exploração, e retorna como valor máximo o limite dado como fronteira pelo usuário;
14. Adicione mais uma iteração ($k = k + 1$) e retorne ao passo 4.

O Fluxograma do método é mostrado na Figura (3.2):

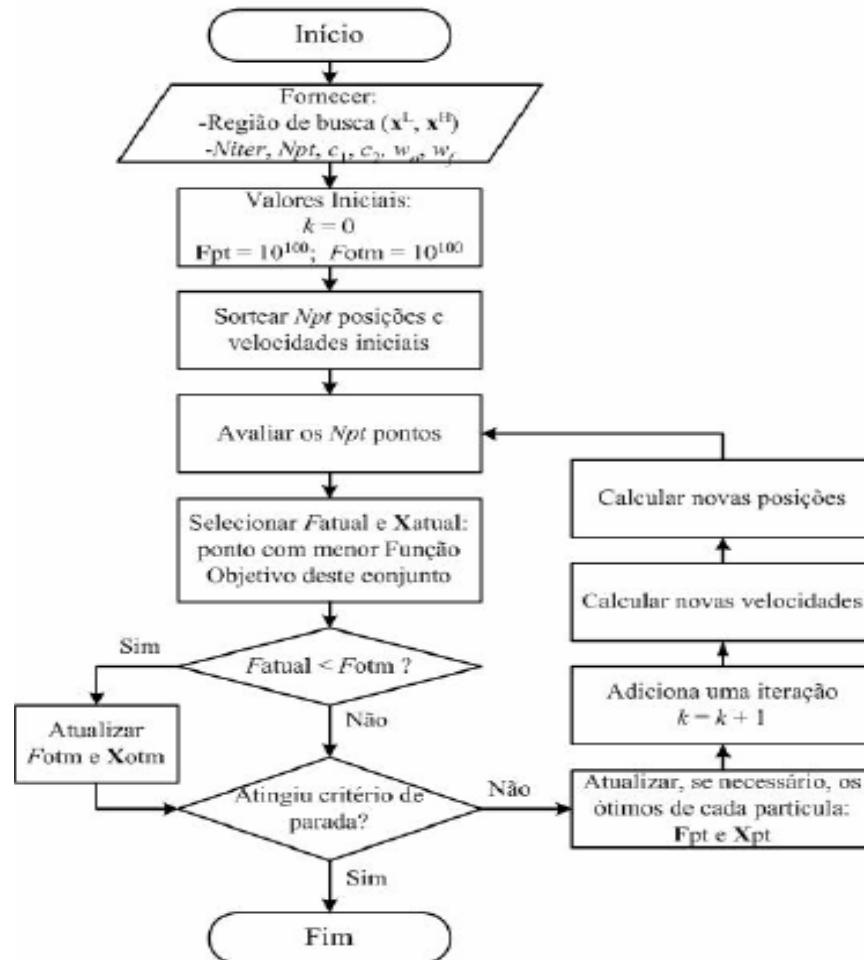


Figura 3.2 – Fluxograma do Método Enxame de Partículas
Fonte: Schwaab e Pinto (2007).

As principais vantagens do PSO é a simplicidade das equações recursivas – permitindo uma fácil implementação – e a robustez do método, devido ao caráter aleatório e global da busca.

Um problema geralmente encontrado na utilização dos algoritmos não determinísticos está relacionado à necessidade de realizar um número muito grande

de avaliações da função objetivo. Entretanto, *Schwaab (2005)* e *Schwaab et al. (2008)* mostraram que estes pontos podem ser utilizados para a determinação da região de confiança dos parâmetros, sem a necessidade de aproximações.

4 VALIDAÇÃO DO PROGRAMA

Neste capítulo descrevem-se as rotinas implementadas em compilador FORTRAN 90 em um computador Intel(R) Core(TM) 2Duo com 2GB de RAM. A organização das rotinas pode ser representada conforme o fluxograma da Figura 4.1.

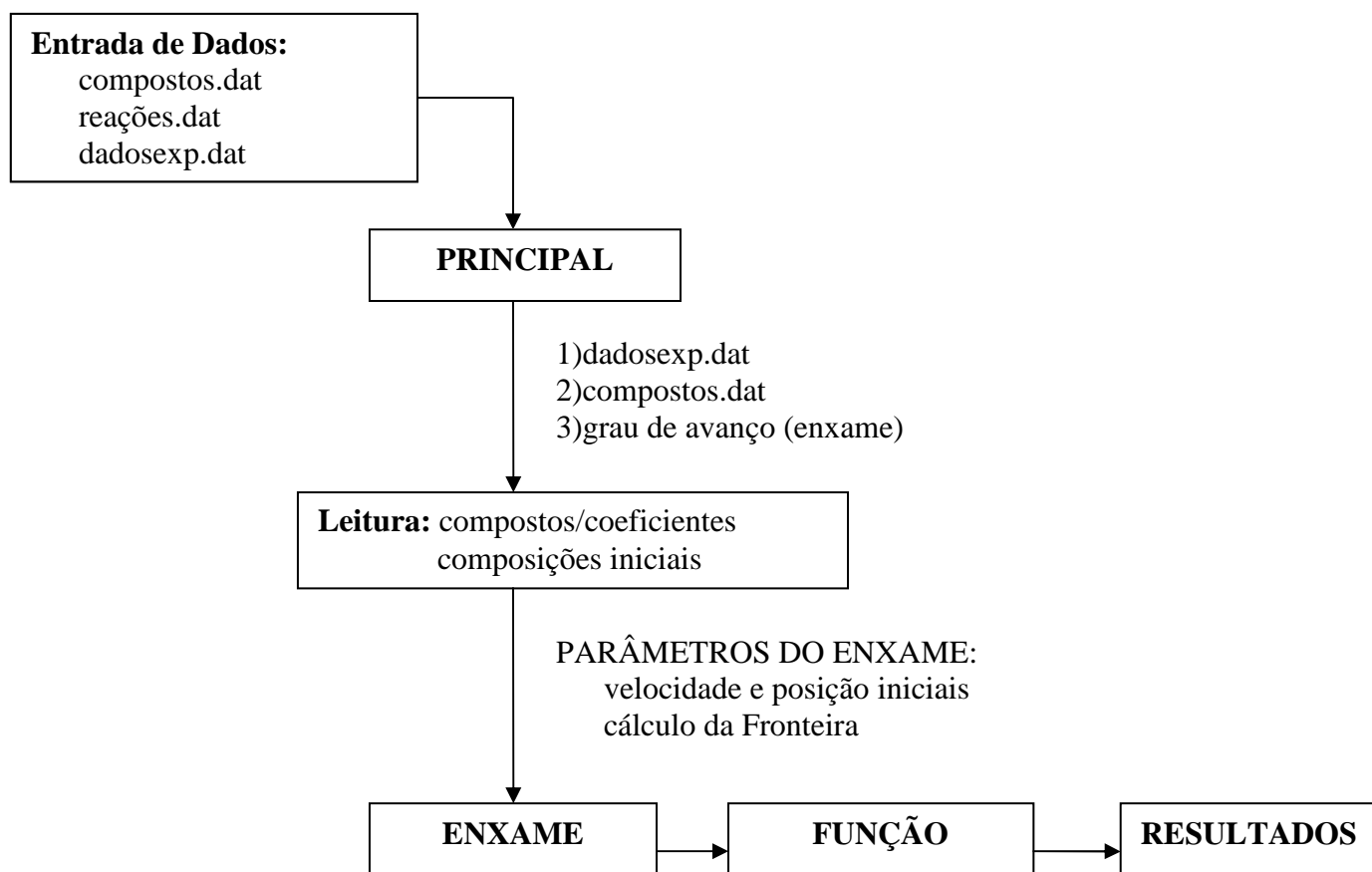


Figura 4.1 – Fluxograma do Projeto de Criação da Rotina

O programa é composto por 3 rotinas: Principal.F90, Função.F90 e Enxame.F90. As funcionalidades de cada rotina são apresentadas a seguir.

4.1 ROTINA PRINCIPAL.F90

Essa rotina é responsável por inicializar todas as variáveis que serão utilizadas no procedimento de cálculo, por abrir os arquivos de leitura de dados, por verificar consistência dos dados propostos e por abrir as outras rotinas de cálculo para coleta de resultados. Algumas variáveis são definidas na Tabela 4.1 para melhor compreensão do programa.

Tabela 4.1 – Definição das Variáveis

Nº de Variáveis	Nomenclatura	Definição
01	Nexp	Número de experimentos
02	Ncond	Número de condições
03	NR	Número de reações
04	Ncomp	Número de compostos
05	NE	Número de espécies
06	NCMed	Número de compostos medidos
07	Cmed	Indicador de compostos medidos
08	mi	Matriz dos coeficientes estequiométricos
09	Mx0	Vetor das composições iniciais
10	Mx	Matriz das composições
11	Frac	Vetor com as frações molares calculadas

Os arquivos de leitura de dados abertos nesta rotina são:

- Compostos.dat: Especifica o número de compostos e átomos presentes nas reações em estudo;

- Reações.dat: Contém todos os coeficientes estequiométricos das reações envolvidas, cuja convenção é a de sinal negativo para os reagentes e de sinal positivo para os produtos.
- Dadoexp.dat: Armazena o número de experimentos e de condições em que os experimentos são realizados, além de conter as frações molares medidas experimentalmente com seus respectivos erros.

Os parâmetros usados no método do enxame são apresentados na Tabela

4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros do Enxame

Variáveis	Definição	Valor
Niter	Número de Iterações	5000
Npt	Número de Partículas	300
Foptm	Valor Inicial da Função Objetivo	1.0 E+10
C1	Contribuição Individual	1
C2	Contribuição Global	1
w_0	Fator de Inércia Inicial	1
w_f	Fator de Inércia Final	0,7
XLim(:,1)	Limite Inferior do avanço	0
Xlim(:,2)	Limite Superior do avanço	5

O valor inicial da Função Objetivo (Foptm) é sugerido pelo algoritmo proposto na Figura 3.2.

Após a inserção destes valores, utiliza-se a rotina ENXAME.F90 para obtenção dos graus de avanço a partir dos cálculos das frações molares, como apresentado adiante. Os resultados são impressos em dois arquivos de saída:

- Resultados.dat – onde são impressos os graus de avanço de cada reação;
- ResulFrac.dat – onde são impressas as frações molares calculadas e medidas (dadas pelo usuário).

4.2 ROTINA ENXAME.F90

Esta rotina é responsável pelo cálculo dos avanços da reação.

Inicia-se um “sorteio aleatório” de posições e velocidades para as diferentes partículas que são utilizadas pelo método. Esses valores são armazenados em um arquivo, para que posteriormente sejam analisados pela função objetivo, na subrotina FUNCAO.F90. A busca pelo mínimo acontece até que seja obedecido o critério de parada, isto é, quando for atingido o número máximo de iterações. Se o critério não é respeitado é encontrado a cada iteração um novo fator de inércia – pela Equação 3.2.10 - que determina os novos valores de posição e de velocidade, pelas Equações (3.2.8) e (3.2.9).

Vale lembrar que todas as variáveis independentes encontradas pelos novos pontos ótimos, de posição e velocidade, devem ser verificadas com os limites inferior ($XLim(:,1)$) e superior ($XLim(:,2)$), estipulados pelo usuário.

4.3 ROTINA FUNCAO.F90

Nesta rotina a função objetivo é calculada para os pontos encontrados pelo enxame na rotina anterior. A função objetivo tem a forma da Equação (3.1.9), onde as variáveis consideradas são as frações molares medidas experimentalmente e as

frações molares calculadas com a Equação (2.3.9). Os graus de avanço são os parâmetros desconhecidos do modelo.

4.4 AVALIAÇÃO DO PROGRAMA

Com o intuito de validar o programa, foram propostos dois problemas, com seus respectivos conjuntos de dados. No primeiro problema abordado, *Vieira (2009)* avalia a redução de NO_x por etanol. No segundo problema, *Larentis et al. (2003)* analisa os erros experimentais para testes catalíticos de gás de síntese. Os dois casos são descritos a seguir.

4.4.1 REDUÇÃO DE NO_x POR ETANOL

O problema de redução de NO_x é muito importante porque esse é um dos principais poluentes das correntes de exaustão de veículos automotivos. Realizaram-se, com o auxílio do cromatógrafo, medições de compostos intermediários da reação global proposta e constatou-se a existência de 12 compostos (N₂, NO, CH₄, CO, N₂O, C₂H₄, CO₂, C₂H₄O, C₂H₅OH, H₂, H₂O e O₂). Mas, nada se podia afirmar a respeito das reações intermediárias. Dessa forma, esta rotina de cálculo é capaz de propor com o cálculo do grau de avanço quais são as reações existentes e qual o sentido em que elas ocorrem, caso haja reversibilidade.

As principais questões associadas a esse problema são:

- Dado um grau de avanço, determinado pelo usuário, o método é capaz de reproduzir o valor experimental dado?

- Submetido a diferentes estimativas de erro, qual delas melhor representa os dados experimentais; isto é, garante que as frações calculadas sejam próximas das experimentais?

Considerando-se as reações, já apresentadas nas Equações (2.3.1) a (2.3.4) e na Equação (2.1), os dados de entrada são:

12	4		Ncomp		Natomos	
0	0	0	2		1	N2
0	0	1	1		1	NO
1	4	0	0		1	CH4
1	0	1	0		1	CO
0	0	1	2		1	N2O
2	4	0	0		1	C2H4
1	0	2	0		1	CO2
2	4	1	0		1	C2H4O
2	6	1	0		1	C2H5OH
0	2	0	0		1	H2
0	2	1	0		1	H2O
0	0	2	0		1	O2
C	H	O	N			CompostoMedido

Figura 4.2 – Matriz do arquivo compostos.dat para o primeiro teste

	Nº de reacoes												
3	-6	0	0	0	0	2	0	-1	0	3	0	0	Reacao 1
0	0	0	0	0	0	0	1	-1	1	0	0	0	Reacao 2
0	-2	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0.5	Reacao 3
0	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	1	0	0	Reacao 4
0	0	1	1	0	0	0	0	-1	1	0	0	0	Reacao 5
N2	NO	CH4	CO	N2O	C2H4	CO2	C2H4O	C2H5OH	H2	H2O	O2		

Figura 4.3 – Matriz dos coeficientes estequiométricos em Reacoes.dat para o primeiro teste

No Excel, inseriram-se as frações molares iniciais utilizadas no plano experimental e foram estimados graus de avanço para cada reação. As frações molares medidas estão apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Tabela com os dados Iniciais do primeiro teste.

Chute Inicial =	NO = 0.6	C ₂ H ₆ O = 0.4	
Avanço R1=	0.003		
Avanço R2=	0.008		
Avanço R3=	0.004		
Avanço R4=	0.005		
Avanço R5=	0.009		
Frações molares =	N₂	0.0090	0.0087
	NO	0.5740	0.5562
	CH₄	0.0090	0.0087
	CO	0.0090	0.0087
	N₂O	0.0040	0.0038
	C₂H₄	0.0050	0.0048
	CO₂	0.0060	0.0058
	C₂H₄O	0.0080	0.0077
	C₂H₆O	0.3750	0.3633
	H₂	0.0170	0.0164
	H₂O	0.0140	0.0135
	O₂	0.0020	0.0019
		y	y normalizado

Tabela 4.4 – Frações molares sem considerar os erros experimentais.

Compostos	y medido	y calculado
N₂	0.0087	0.0087
NO	0.5562	0.5562
CH₄	0.0087	0.0088
CO	0.0087	0.0088
N₂O	0.0039	0.0038
C₂H₄	0.0048	0.0049
CO₂	0.0058	0.0058
C₂H₄O	0.0078	0.0078
C₂H₆O	0.3630	0.3631
H₂	0.0165	0.0166
H₂O	0.0136	0.0136
O₂	0.0019	0.0019

Mantiveram-se os parâmetros do enxame de acordo com a Tabela 4.2, sendo executado o programa sem considerar os erros experimentais. O resultado

encontrado é apresentado na Tabela 4.4 e na Figura 4.4. Vê-se que a concordância obtida é muito boa, indicando a adequação do modelo proposto.

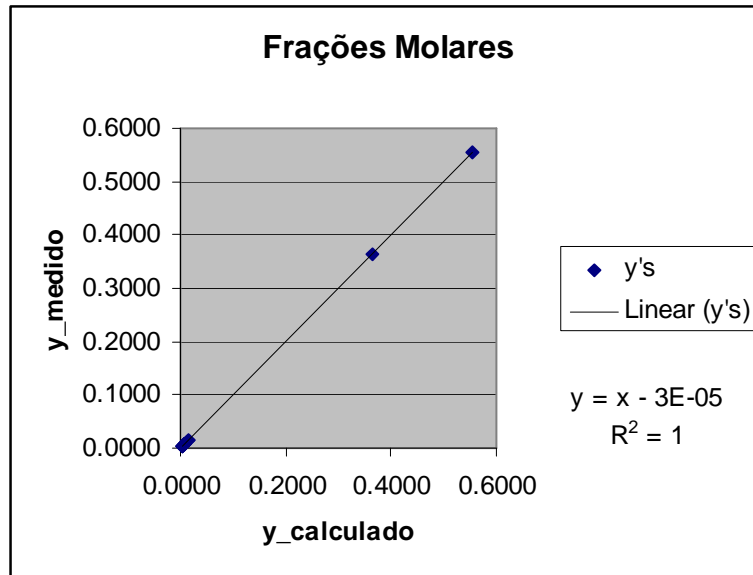


Figura 4.4 – Gráfico com análise do grau de ajuste entre as frações molares.

Em seguida foram admitidos erros percentuais de 1%, 5% e 10% para as medidas das frações molares e erros constantes de 0,01 e 0,1. Os valores utilizados para fins de simulação são aqueles apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Erros experimentais simulados para cada fração molar.

Estimativas de Erros Analisados					
y normalizado	1%	5%	10%	Const. = 0.01	Const. = 0.1
0.0087	0.0001	0.0004	0.0009	0.0100	0.1000
0.5562	0.0056	0.0278	0.0556	0.0100	0.1000
0.0087	0.0001	0.0004	0.0009	0.0100	0.1000
0.0087	0.0001	0.0004	0.0009	0.0100	0.1000
0.0039	0.0000	0.0002	0.0004	0.0100	0.1000
0.0048	0.0000	0.0002	0.0005	0.0100	0.1000
0.0058	0.0001	0.0003	0.0006	0.0100	0.1000
0.0078	0.0001	0.0004	0.0008	0.0100	0.1000
0.3634	0.0036	0.0182	0.0363	0.0100	0.1000
0.0165	0.0002	0.0008	0.0016	0.0100	0.1000
0.0136	0.0001	0.0007	0.0014	0.0100	0.1000
0.0019	0.0000	0.0001	0.0002	0.0100	0.1000

Os valores dos graus de avanço obtidos para cada reação estão apresentados na Tabela 4.6 e na Figura 4.5. Observa-se a concordância dos valores em todos os casos, por causa da qualidade do modelo proposto. No caso avaliado o modelo é tão bom que a ponderação diferenciada dos dados não modifica a qualidade da resposta obtida.

Tabela 4.6 – Graus de avanço.

Grau de Avanço Obtidos							
		Valores de Erros					
	Eps_estimado	Sem Erro	1%	5%	10%	Const. = 0.01	Const. = 0.1
Eps_R1	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
Eps_R2	0.0080	0.0081	0.0080	0.0080	0.0080	0.0081	0.0080
Eps_R3	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
Eps_R4	0.0050	0.0051	0.0050	0.0050	0.0050	0.0051	0.0050
Eps_R5	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090	0.0090

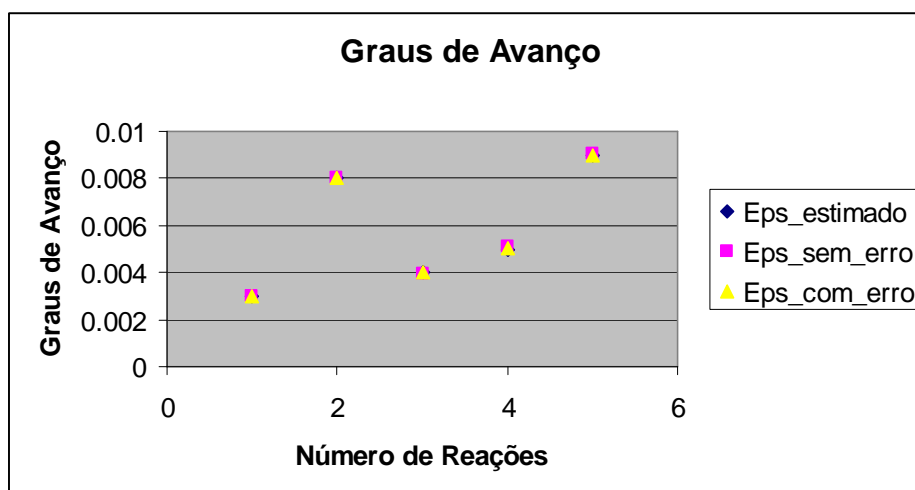


Figura 4.5 – Gráfico dos graus de avanço apresentados na Tabela (4.6).

As frações molares calculadas para cada composto e as respectivas faixas de erro consideradas estão apresentadas na Tabela 4.7 e na Figura 4.6:

Tabela 4.7 – Frações molares para cada erro.

Frações Molares Calculadas							
	y medido	Valores de Erros					
		Sem Erro	1%	5%	10%	Const. = 0.01	Const. = 0.1
N ₂	0.0087	0.0087	0.0087	0.0087	0.0087	0.0087	0.0087
NO	0.5562	0.5562	0.5562	0.5562	0.5562	0.5562	0.5562
CH ₄	0.0087	0.0088	0.0087	0.0087	0.0087	0.0088	0.0088
CO	0.0087	0.0088	0.0087	0.0087	0.0087	0.0088	0.0088
N ₂ O	0.0039	0.0038	0.0039	0.0039	0.0039	0.0038	0.0038
C ₂ H ₄	0.0048	0.0049	0.0048	0.0048	0.0048	0.0049	0.0049
CO ₂	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058	0.0058
C ₂ H ₄ O	0.0078	0.0078	0.0078	0.0078	0.0078	0.0078	0.0078
C ₂ H ₆ O	0.3630	0.3631	0.3634	0.3634	0.3634	0.3631	0.3631
H ₂	0.0165	0.0166	0.0165	0.0165	0.0165	0.0166	0.0166
H ₂ O	0.0136	0.0136	0.0136	0.0136	0.0136	0.0136	0.0136
O ₂	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019

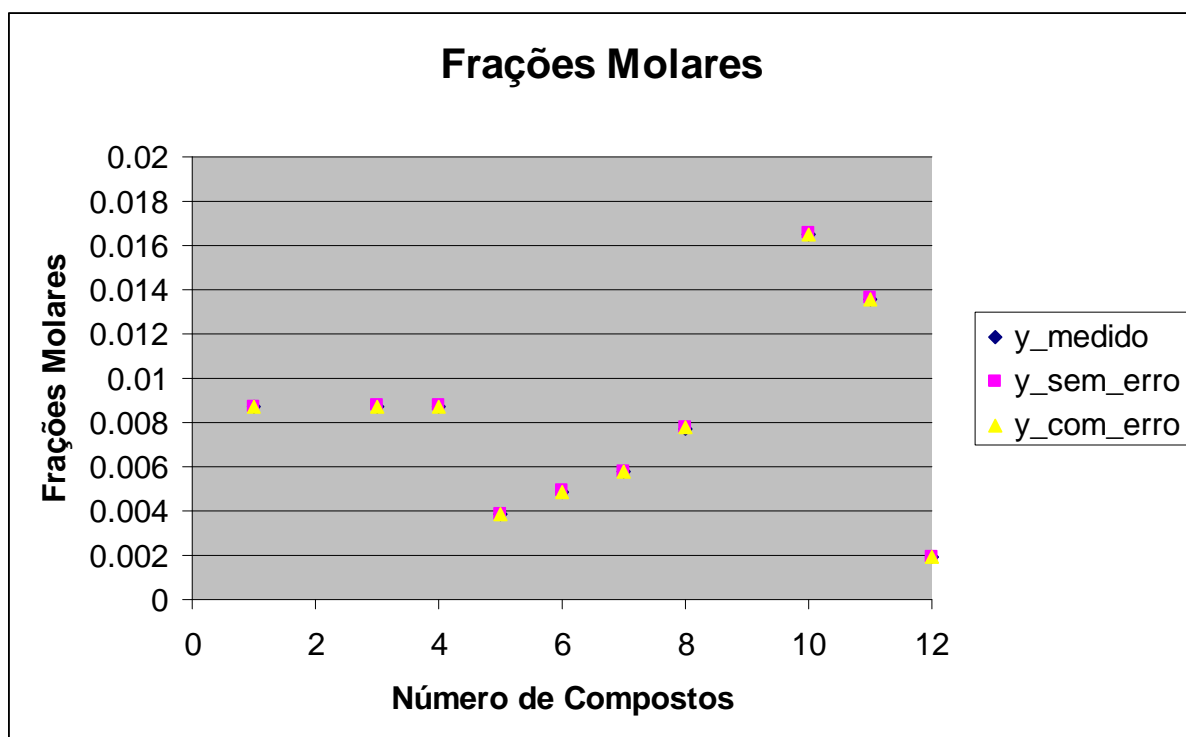


Figura 4.6 – Gráfico das frações molares apresentadas na Tabela (4.7).

A análise dos resultados apresentados permite fazer algumas observações importantes:

- ✓ O cálculo do grau de avanço, principal foco deste projeto, foi bem representado pelo programa em todos os casos, validando o desempenho do programa.
- ✓ Quando se variou percentualmente o erro, o método não apresentou sensibilidade para modificar o cálculo do grau de avanço. Isso se deve fundamentalmente ao fato de que o modelo permite a descrição acurada dos dados experimentais disponíveis;
- ✓ No que diz respeito às frações molares calculadas pelo programa, a validação do método foi satisfatória em todos os casos.
- ✓ Quando se estimaram erros experimentais proporcionais às frações medidas, a maior diferença foi detectada nos compostos C_2H_4 e C_2H_6O com cerca de 0,1%.
- ✓ Com relação aos valores mínimos da função objetivo, o menor alcançado, foi da ordem de 1.0×10^{-7} quando nenhum erro foi estimado. Este valor garante que as variáveis dependentes são consequência de uma boa predição.

4.4.2 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

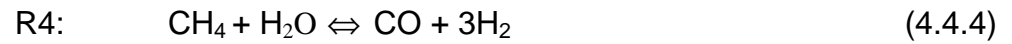
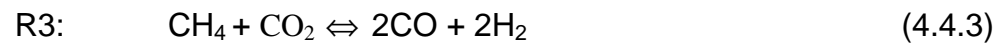
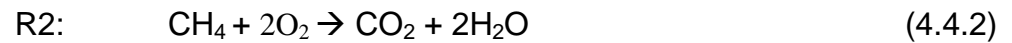
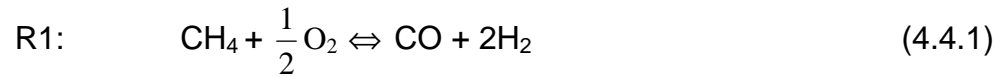
No segundo problema, *Larentis et al (2003)* realizou em laboratório, experimentos para análise de erros experimentais em testes catalíticos para produção de gás de síntese, combinando reforma de CO_2 e oxidação parcial de metano, catalisadas por $Pt/\gamma-Al_2O_3$. Esse problema é muito importante porque o gás de síntese é uma matéria prima fundamental para muitos processos químicos.

Foram realizados 40 experimentos onde se mediram composições de 7 compostos (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 e N_2) e avaliaram os desvios padrão de cada condição de temperatura (600 a 1100 °C).

As principais questões desse problema são:

- O método é capaz de prever as frações molares, quando comparadas às experimentais?
- Quais são os graus de avanço de cada reação apresentada?

Considerando-se as seguintes reações:



Entre os dados de entrada não foi inserido o composto N_2 , pois nenhuma das reações envolve a presença deste composto. Os dados de entrada são apresentados nas Figuras 4.7 e 4.8.

6	3	Ncomp		Natomos	
1	4	0		1	CH4
0	0	2		1	O2
1	0	1		1	CO
0	2	0		1	H2
1	0	2		1	CO2
0	2	1		1	H2O
C	H	O			CompostoMedido

Figura 4.7 – Matriz do arquivo compostos.dat para o segundo teste

7 N° de reacoes						
-1	-0.5	1	2	0	0	Reacao 1
1	0.5	-1	-2	0	0	Reacao 1
-1	-2	0	0	1	2	Reacao 2
-1	0	2	2	-1	0	Reacao 3
1	0	-2	-2	1	0	Reacao 3
-1	0	1	3	0	-1	Reacao 4
1	0	-1	-3	0	1	Reacao 4
CH4	O2	CO	H2	CO2	H2O	

Figura 4.8 – Matriz dos coeficientes estequiométricos em Reacoes.dat para o segundo teste

As frações molares medidas estão apresentadas na Tabela 4.8.

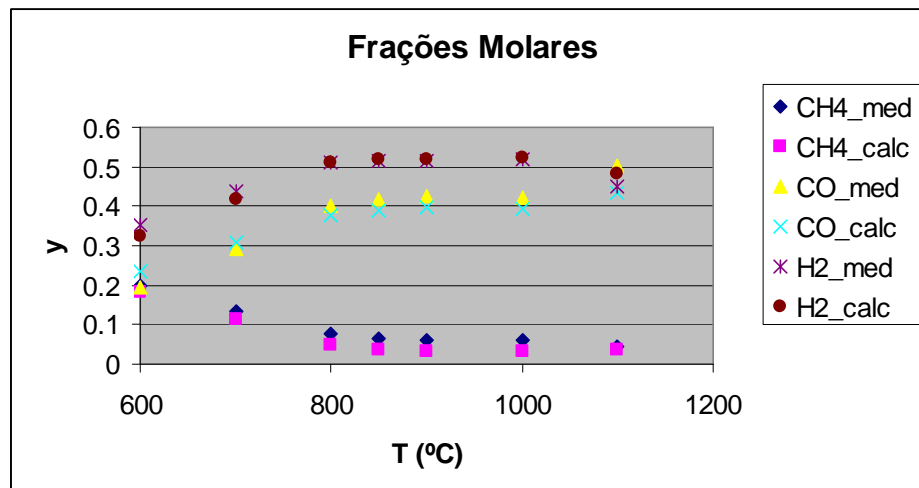
Tabela 4.8 – Composição de alimentação e de produtos para cada temperatura analisada

3° Experimento						
CH₄	O₂	CO	H₂	CO₂	H₂O	y₀
0.5650	0.2260			0.2090		<u>T1 = 600</u>
0.1994	0.0000	0.1956	0.3529	0.1013	0.1508	<u>T2 = 700</u>
0.1342	0.0000	0.2921	0.4364	0.0518	0.0855	<u>T3 = 800</u>
0.0773	0.0000	0.4019	0.5090	0.0118	0.0000	<u>T4 = 850</u>
0.0641	0.0000	0.4178	0.5140	0.0041	0.0000	<u>T5 = 900</u>
0.0590	0.0000	0.4273	0.5137	0.0000	0.0000	<u>T6 = 1000</u>
0.0588	0.0000	0.4205	0.5178	0.0029	0.0000	<u>T7 = 1100</u>
0.0464	0.0000	0.5041	0.4496	0.0000	0.0000	

Mantiveram-se os parâmetros do enxame de acordo com a Tabela 4.2. Como no caso anterior executou-se o programa inicialmente sem considerar os erros experimentais. Os resultados encontram-se na Tabela 4.9 e na Figura 4.9. Observa-se que os resultados – principalmente para os compostos: CH₄, H₂ e CO - são excelentes, confirmando a adequação do modelo e de abordagem numérica.

Tabela 4.9 – Predições das composições sem consideração dos erros experimentais

CH₄		O₂		CO	
y_med	y_calc	y_med	y_calc	y_med	y_calc
0.1994	0.1844	0.0000	-0.0033	0.1956	0.2343
0.1342	0.1131	0.0000	0.0122	0.2921	0.3062
0.0773	0.0484	0.0000	0.0355	0.4019	0.3754
0.0641	0.0378	0.0000	0.0344	0.4178	0.3888
0.0590	0.0337	0.0000	0.0345	0.4273	0.3960
0.0588	0.0338	0.0000	0.0332	0.4205	0.3918
0.0464	0.0353	0.0000	0.0390	0.5041	0.4324
H₂		CO₂		H₂O	
y_med	y_calc	y_med	y_calc	y_med	y_calc
0.3529	0.3243	0.1013	0.1391	0.1508	0.1212
0.4364	0.4185	0.0518	0.0742	0.0855	0.0758
0.5090	0.5099	0.0118	0.0076	0.0000	0.0232
0.5140	0.5174	0.0041	-0.0033	0.0000	0.0249
0.5137	0.5189	0.0000	-0.0098	0.0000	0.0267
0.5178	0.5217	0.0029	-0.0051	0.0000	0.0246
0.4496	0.4839	0.0000	-0.0484	0.0000	0.0577

Figura 4.9 – Gráfico das frações molares dos compostos: CH₄, CO e H₂.

As variâncias da fração molar de cada componente, para cada condição experimental, encontram-se apresentadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Erros experimentais

<u>CH₄</u>	<u>O₂</u>	<u>CO</u>	<u>H₂</u>	<u>CO₂</u>	<u>H₂O</u>	
0.0703	0.0000	0.0402	0.0345	0.0265	0.0345	<u>Erro T1</u>
0.0613	0.0000	0.0116	0.0629	0.0123	0.0801	<u>Erro T2</u>
0.0487	0.0000	0.0506	0.0655	0.0169	0.0283	<u>Erro T3</u>
0.0456	0.0000	0.0451	0.0871	0.0154	0.0240	<u>Erro T4</u>
0.0580	0.0000	0.0618	0.0915	0.0232	0.0031	<u>Erro T5</u>
0.0952	0.0000	0.0352	0.1333	0.0193	0.0000	<u>Erro T6</u>
0.1094	0.0000	0.0255	0.1899	0.0055	0.0000	<u>Erro T7</u>

Os valores dos graus de avanço obtidos para cada reação, sem a consideração do erro, estão apresentados na Tabela 4.11. Observa-se que o grau de avanço varia substancialmente com as condições experimentais.

Tabela 4.11 – Graus de avanço

<u>Eps R1</u>	<u>Eps R2</u>	<u>Eps R3</u>	<u>Eps R4</u>	
0.12	0.08	0.1	0	<u>T1 = 600</u>
-1.73	0.54	0.63	0.95	<u>T2 = 700</u>
-5	1.33	1.53	2.62	<u>T3 = 800</u>
-3.74	1.02	1.23	1.99	<u>T4 = 850</u>
-0.66	0.25	0.47	0.45	<u>T5 = 900</u>
0	0.08	0.3	0.12	<u>T6 = 1000</u>
0	0.08	0.37	0.05	<u>T7 = 1100</u>

Pode-se concluir pelos resultados apresentados que:

- ✓ A reação (4.1.1) é favorecida na direção dos reagentes nas temperaturas intermediárias (700 a 900°C), onde os graus de avanço são negativos (-1,73 a -0,66, respectivamente). Essa reação, pelo método, não obteve comportamento favorecido na direção dos produtos.
- ✓ A reação (4.1.2), além de irreversível, é pouco favorecida. Estes dados são alinhados com o baixo interesse em formar CO₂ como produto desta reação.
- ✓ As reações (4.1.3) e (4.1.4) são favorecidas no sentido de formação dos produtos em uma extensa faixa de temperatura. Este avanço é confirmado pelo

experimento que visa degradar o CO_2 e a H_2O , originando gás de síntese. Além de verificar a validação do método, observou-se que o método está condizente com as informações de *Larentis et al. (2003)*.

- ✓ Na temperatura de 850°C , conforme comentado por *Larentis et al. (2003)*, a reação de síntese é bastante favorecida, com aumento na quantidade de CO e H_2O . Isso é também avaliado pela rotina, com os valores dos avanços nas 3 últimas reações (1,02; 1,23 e 1,99, respectivamente).
- ✓ Segundo a literatura, a água não é detectada na corrente de produto em torno dos 900°C para as reações (4.1.2) e (4.1.4). Pode-se observar este fenômeno pelos valores do avanço (0,25 e 0,45, respectivamente).
- ✓ Nas temperaturas de 1000 e 1100°C não se pode afirmar nada a respeito do sentido da reação. Segundo *Larentis et al. (2003)*, acima de 1000°C é observada uma desativação catalítica e uma formação de coque no leito catalítico. Portanto, nada se pode afirmar a partir dessa temperatura, invalidando para análise os valores encontrados nestas temperaturas.
- ✓ Em relação à fração molar, CH_4 , CO e H_2 tiveram comportamentos positivos (observar na Figura 4.9) diante das medidas experimentais, desconsiderando o erro. A variação entre frações medidas e calculadas foi de cerca de 17% em todas as temperaturas. Como CO e H_2 são os produtos principais da síntese, a obtenção de suas frações de saída, com o menor erro inferido, é muito importante.

Ao longo dos testes, a fim de melhorar o ajuste dos pontos, duplicou-se alguns parâmetros do exame, como o Número de Iterações = 10.000 e o Número

de Partículas = 600. Nas duas alterações, o tempo de simulação aumentou consideravelmente, mas as frações molares medidas permaneceram inalteradas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho fez-se a proposição de um procedimento numérico para identificação do grau de avanço de etapas reacionais em mecanismos complexos de reação. O procedimento numérico foi implementado em FORTRAN 90, visando à técnica de minimização do Enxame de Partículas (PSO). Este foi aplicado em dois exemplos reais, que envolvem a remoção de compostos poluentes, de corrente de exaustão, de motores a combustão e a produção de gás de síntese a partir de metano.

Os cálculos das frações molares foram bem sucedidos em todos os casos. A validação da implementação foi positiva. É necessário destacar que a rotina não apresenta restrições para valores de frações molares positivos; daí o fato de encontrar alguns valores calculados de y entre 0 e -1. Essa restrição deve ser inserida em trabalhos futuros.

Toda a parte de implementação do programa foi validada com sucesso para a redução de NO_x por etanol. Os erros proporcionais, às frações molares, apresentaram bons resultados para o cálculo do grau de avanço e principalmente para as frações molares calculadas.

Para o segundo problema, de produção do gás de síntese, o programa foi validado e as frações molares obtidas condizem com os dados experimentalmente obtidos. No que diz respeito ao grau de avanço, a análise do sentido em que as reações reversíveis ocorrem, permanece o mesmo avaliado por *Larentis et al (2003)*.

Com o trabalho apresentado, pode-se fazer algumas propostas futuras.

- É de extrema importância uma avaliação que considere os erros experimentais em cada condição experimental, em vez da aproximação de erro constante, a qual foi utilizada nesse trabalho. Daí seria possível a aplicação de testes estatísticos que possibilitaria uma análise mais criteriosa dos resultados.
- A implementação do programa em um ambiente visual, o que facilitaria a utilização deste por usuários que não são familiarizados com o ambiente de programação, fazendo com que o programa se torne uma ferramenta muito mais acessível e prática.

6 BIBLIOGRAFIA

ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., SCHMAL, M., PINTO, J. C., "Experimental errors in kinetic tests and its influence on the precision of estimated parameters. Part I - Analysis of first-order reactions" *Chemical Engineering Journal*, v. 155, pp. 816-823, 2009.

BARD, Y., *Nonlinear parameter estimation*. San Diego: Academic Press, 1974.

BARD, Y., LAPIDUS, L., "Kinetic analysis by digital parameter estimation" *Catalysis Reviews*, v. 2, pp. 67-112, 1968.

CIAPPINA, J. R., "Sobre um método de busca direta sem derivada, com decréscimo fortalecido". Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2008.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3ª edição. Michigan: LTC, 1999.

GOMES, A. S., "Utilização de Otimização por Enxame de Partículas na Síntese de Klatt". Trabalho de Conclusão de Curso Bacharelado de Ciência da Computação. Universidade Federal do Pará. Belém, PA, Brasil, 2007.

KENNEDY, J., EBERHART, R.C., 1995, "Particle swarm optimization". In: Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, pp. 1942-1948.

KENNEDY, J., EBERHART, R. C.; SHI, Y. Swarm Intelligence. Academic Press. 1ed., 2001.

LARENTIS, A. L., BENTES, A. M. P., RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C., "Analysis of Experimental errors in catalytic tests for production of synthesis gas". *Applied Catalysis*, v. 242, pp. 365 – 379, 2003.

MILLONAS, M. M. Swarms, phase transitions, and collective intelligence. In: C. G. Langton, Ed., *Artificial Life III*. Addison Wesley, Reading, MA. 1994.

MISSEN, R. W., MIMS, C. A., SAVILLE, B. A. Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1999.

RICKER, N.L. "Comparison of Methods for Nonlinear Parameter Estimation", *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 23, pp. 283-286, 1984.

SANTOS, T.J., PINTO, J.C. "Taking variable correlation into consideration during parameter estimation", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 15, pp. 1-20, 1998.

SCHWAAB, M. Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

SCHWAAB, M., BISCAIA JR., E.C., MONTEIRO, J.L., PINTO, J.C., "Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization", *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552, 2008.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C. Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. Rio de Janeiro: E-Papers, 2007.

SHI, Y., EBERHART, R., "A modified particle swarm optimizer". In: Proc. Conference on Evolutionary Computation, Anchorage, Alaska, pp. 69-73, 1998.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. New York: The McGraw-Hill Companies, 2005.

SONG, J., STEPHANOPOULOS, G., GREEN, W. H., "Valid parameter range analyses for chemical reaction kinetic models". *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 4475-4491, 2002.

TOLMAN, R. C. Statistical Mechanics with Applications to Physics and Chemistry. New York: Chemical Catalog Company, 1927.

VIEIRA, F.T. Utilização de planejamento seqüencial de experimentos no estudo da redução de NO_x em catalisador Pd-Ba/ZrO₂. Qualificação de D.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.

Rotinas de Cálculo para avaliação do grau de avanço de reações químicas

Projeto Final de Curso

Anna Eliza Bragança Zóboli

PROGRAM Principal

IMPLICIT NONE

INTEGER i,j,k,w	! Contadores
INTEGER Nexp	! Número de experimentos
INTEGER Ncond	! Número de condições
INTEGER NR	! Número de reações
INTEGER NComp	! Número de compostos
INTEGER NE	! Número de espécies
REAL(8) Soma	! Auxiliar
REAL(8) NCMed	! Número de compostos medidos
REAL(8),ALLOCATABLE:: CMed(:)	! Indicador de compostos medidos
REAL(8),ALLOCATABLE:: Rpar(:,)	! Auxiliar para informar as composicoes
REAL(8),ALLOCATABLE:: mi(:,)	! Matriz dos coeficientes estequiométricos
REAL(8),ALLOCATABLE:: D(:,)	! Matriz caracterisitica dos compostos
REAL(8),ALLOCATABLE:: Mx0(:,)	! Vetor das composições iniciais
REAL(8),ALLOCATABLE:: Mx(:,)	! Matriz dos componentes
REAL(8),ALLOCATABLE:: Xlim(:,)	! Vetor com o limite dos valores dos avanços
REAL(8),ALLOCATABLE:: Frac(:,)	! Vetor com as fracoes molares calculadas
REAL(8),ALLOCATABLE:: CompT(:,)	! Vetor com as fracoes molares calculadas
REAL(8),ALLOCATABLE:: EVY(:,)	! Vetor erro

! Variáveis do exame

INTEGER Npt
INTEGER Niter
REAL(8) C1, C2
REAL(8) Wo, Wf
REAL(8),ALLOCATABLE :: Epsotm(:,)
REAL(8),ALLOCATABLE :: Fotm(:,)

!Abre os arquivos de leitura dos dados experimentais e dos dados das reações
OPEN(Unit=1,File='Compostos.dat',Status='Old',Action='Read')

```
OPEN(Unit=2,File='Reacoes.dat',Status='Old',Action='Read')
OPEN(Unit=3,File='Dadosexp.dat',Status='Old',Action='Read')
```

```
READ(1,*) NComp,NE
READ(2,*) NR
READ(3,*) Nexp, Ncond
```

```
ALLOCATE( mi(NR,Ncomp), D(Ncomp,NE) )
ALLOCATE( Xlim(NR,2), Epsotm(Nexp,Ncond,NR), Fotm(Nexp,Ncond) )
ALLOCATE( Rpar(NR+4,Ncomp), Frac(Nexp,Ncond,Ncomp), CompT(2*NComp) )
ALLOCATE( CMed(NComp) )
```

! alocando as variáveis de entrada e saída

```
ALLOCATE(Mx0(Nexp,NComp),Mx(Nexp,Ncond,NComp), EVY(Nexp,Ncond,NComp))
```

! zerando as matrizes dos erros experimentais

```
EVY = 0.d0
```

!Leitura da matriz característica dos compostos e da matriz dos coeficientes

```
DO i=1,Ncomp
    READ(1,*) D(i,1:NE), CMed(i)
END DO
```

```
DO i=1,NR
    READ(2,*) mi(i,:)
END DO
```

! Verifica se as reações são consistentes

```
DO i=1,NR
    DO j=1,NE
        Soma = 0.d0
        DO k = 1,Ncomp
            Soma = Soma + mi(i,k)*D(k,j)
        END DO
        IF(ABS(Soma)>1.d-8) THEN
            WRITE(*,*) 'Problema na Reacao',i
            STOP
        ENDIF
    END DO
END DO
```

! Leitura dos dados experimentais

```
DO j=1,Nexp
    READ(3,*) Mx0(j,:), Mx(j,:::), EVY(j,:::)
END DO
```

```
CLOSE(1)
CLOSE(2)
CLOSE(3)
```

```
! Parâmetros do enxame
```

```
Niter = 5000
Npt = 300
C1= 1.d0
C2= 1.d0
Wo= 1.0d0
Wf= 0.7d0
```

```
XLim(:,1) = 0.d0
XLim(:,2) = 5.d0
```

```
Rpar(1:NR,1:Ncomp) = mi
```

```
DO i=1,Nexp
```

```
    Rpar(NR+1,1:Ncomp) = Mx0(i,:)
```

```
    DO j=1,NCond
```

```
        Rpar(NR+2,1:Ncomp) = Mx(i,j,:)
```

```
        Rpar(NR+3,1:Ncomp) = CMed(1:NComp)
```

```
        Rpar(NR+4,1:Ncomp) = EVY(i,j,:)
```

```
        CALL Enxame(NR,Ncomp, Npt, Niter, C1, C2, Wo, Wf, XLim, Rpar,
```

```
Epsotm(i,j,:), Fotm(i,j))
```

```
    END DO
```

```
END DO
```

```
! Calcula as frações molares a partir dos avanços obtidos no enxame
```

```
Rpar(NR+2,1:Ncomp) = Cmed
```

```
DO i=1,Nexp
```

```
    Rpar(NR+1,1:Ncomp) = Mx0(i,:)
```

```
    DO j=1,NCond
```

```
        CALL FuncaoAvalia(NR,Ncomp, Epsotm(i,j,:), Rpar(1:NR+2,1:Ncomp),
```

```
Frac(i,j,:))
```

```
    END DO
```

```
END DO
```

```
! Escreve os resultados
```

```
OPEN(Unit=4, File='Resultados.dat',Status='Unknown',Action = 'Write' )
```

```
OPEN(Unit=5, File='ResultFrac.dat',Status='Unknown',Action = 'Write' )
```

```
WRITE(4,1001)
```

```
WRITE(4,1002) (i,i=1,NR), 1
```

```
WRITE(5,1011)
```

```
WRITE(5,1012) (i,i=1,NComp)
```

```

DO i=1,Nexp
  DO j=1,Ncond
    ! Escreve os resultados dos avancos das reacoes
    WRITE(4,1003) i, j, Epsotm(i,j,:),Fotm(i,j)

    ! Armazena os valores preditos e calculados no mesmo vetor
    DO k=1,Ncomp
      CompT(2*k-1)= Mx(i,j,k)
      CompT(2*k) = Frac(i,j,k)
    END DO
    ! Escreve os resultados dos preditos e calculados
    WRITE(5,1013) i,j, CompT
  END DO

END DO

1001 FORMAT(4X,'RESULTADOS DOS AVANCOS DAS REACOES',/)
1002 FORMAT(/,4X,3X,'Exper_',6X,'Condi_'3X,<NR>(3X,'Eps_',I2,7X),
<1>(4X,'F_',I2,8X) )
1003 FORMAT(/,4X,5X,I2,10X,I2,5X,<NR>(E12.6,4X),<1>(E12.6,8X,4X) )

1011 FORMAT(4X,'RESULTADOS DAS FRACOES MOLARES',/)
1012
FORMAT(/,4X,3X,'Exper_',6X,'Condi_'3X,<NComp>(3X,'_YM_',I2,9X,'_YC_'I2,6X) )
1013 FORMAT(/,4X,5X,I2,10X,I2,5X,<2*NComp>(E12.6,3X) )

CLOSE(4)
CLOSE(5)

STOP
END PROGRAM Principal

SUBROUTINE Enxame(Ndim, Ncomp, Npt, Niter, C1, C2, Wo, Wf, XLim, Rpar, Xotm,
Fotm)

USE DFPORT

IMPLICIT NONE

EXTERNAL funcao
INTEGER, INTENT(IN) :: Ndim           ! número de dimensões (variáveis de busca)
INTEGER, INTENT(IN) :: Ncomp         ! número de dimensões (variáveis de busca)
INTEGER, INTENT(IN) :: Npt           !
INTEGER, INTENT(IN) :: Niter         !
REAL(8), INTENT(IN) :: C1, C2

```

```

REAL(8), INTENT(IN) :: Wo, Wf
REAL(8), INTENT(IN) :: XLim(Ndim,2)
REAL(8), INTENT(IN) :: Rpar(4+Ndim,Ncomp)
REAL(8), INTENT(OUT):: Xotm(Ndim)
REAL(8), INTENT(OUT):: Fotm

INTEGER i, j, IT
INTEGER pos(1)
REAL(8) W
REAL(8) X(Ndim,Npt)
REAL(8) V(Ndim,Npt)
REAL(8) F(Npt)
REAL(8) Xpt(Ndim,Npt)
REAL(8) Fpt(Npt)
REAL(8) Vmax(Ndim)

! inicializa os valores ótimos da função objetivo
Fotm = 1.d10
Fpt = 1.d10

! inicializa a semente para os números aleatórios
CALL SEED(TIME()**2)

! calculo da velocidade máxima
Vmax(:) = (XLim(:,2) - XLim(:,1))/2.d0

! Sorteando as posições e velocidades iniciais aleatórias
DO j = 1, Npt
    DO i = 1, Ndim
        X(i,j) = XLim(i,1) + DRAND(0)*(XLim(i,2) - XLim(i,1))
        V(i,j) = Vmax(i)*(2.d0*DRAND(0) - 1.d0)
    END DO
END DO

! Abrindo o arquivo para a escrita dos resultados
OPEN(UNIT=30, FILE = 'Enxame_Tudo.dat', STATUS='UNKNOWN',
ACTION='WRITE')
OPEN(UNIT=35, FILE = 'Enxame_Bom.dat', STATUS='UNKNOWN',
ACTION='WRITE')

! inicia contador das iterações
IT = 0

! Processo iterativo de otimização
DO

```

```

! Verifica qual partícula tem o melhor valor da funcao objetivo
DO j = 1, Npt
    CALL funcao(Ndim, Ncomp,X(:,j), Rpar, F(j))
!     WRITE(30,30) IT, j, X(:,j), F(j)    ! Escreve os resultados no arquivo
!     30    FORMAT(2x, I6, 2x, I3, <Ndim+1>(2x, E12.6))
END DO

! Verificar mínimo global
pos = MINLOC(F)

IF(F(pos(1)) < Fotm) THEN
    Fotm = F(pos(1))
    Xotm(:) = X(:,pos(1))
    WRITE(35,35) IT, Xotm, Fotm    ! Escreve os resultados no arquivo
    WRITE(*,35) IT, Xotm, Fotm    ! Escreve os resultados na tela
    35    FORMAT(2x, I6, <Ndim+1>(2x, E12.6))
ENDIF
! WRITE(*,*) Fotm

! Adiciona uma iteração
IT = IT + 1

! Critérios de parada
IF(IT > Niter) EXIT
! IF(SUM(F)/Npt - Fotm < 1.d-5) EXIT

! Verificar ótimos de cada partícula
FORALL(j = 1:Npt, F(j) < Fpt(j) )
    Fpt(j) = F(j)
    Xpt(:,j) = X(:,j)
END FORALL

! Cálculo do peso de inércia
W = Wo + (Wf - Wo)*DFLOAT(IT)/DFLOAT(Niter)

! Calcula a velocidade e o novo ponto da partícula
DO i=1,Ndim
    DO j=1,Npt
        ! Calculo da nova velocidade
        V(i,j)= W*V(i,j) + C1*DRAND(0)*(Xpt(i,j) - X(i,j)) +
C2*DRAND(0)*(Xotm(i)-X(i,j))
        ! Controle da velocidade
        IF(DABS(V(i,j)) > Vmax(i)) V(i,j)= SIGN(Vmax(i), V(i,j))
        ! Calculo da nova posição
        X(i,j)= X(i,j) + V(i,j)
    END DO
END DO

```

```

! Verifica se o limite inferior das variáveis independentes não foram ultrapassados
FORALL(i=1:Ndim, j=1:Npt, X(i,j) < XLim(i,1))
    X(i,j) = XLim(i,1)
    V(i,j) = -V(i,j)/2.d0
END FORALL

! Verifica se o limite superior das variáveis independentes não foram ultrapassados
FORALL(i=1:Ndim, j=1:Npt, X(i,j)>XLim(i,2))
    X(i,j) = XLim(i,2)
    V(i,j) = -V(i,j)/2.d0
END FORALL

END DO

CLOSE(UNIT = 30)
CLOSE(UNIT = 35)

RETURN
END SUBROUTINE Enxame

SUBROUTINE funcao(NR,Ncomp,Eps, Rpar, F)

IMPLICIT NONE

! Variáveis de entrada e saída
INTEGER, INTENT(IN) :: NR
INTEGER, INTENT(IN) :: Ncomp
REAL(8), INTENT(IN) :: Eps(NR)
REAL(8), INTENT(IN) :: Rpar(4+NR,Ncomp)
REAL(8), INTENT(OUT):: F

! Variáveis da subrotina
INTEGER i,j,w
INTEGER Nexp
REAL(8) Mx0(Ncomp), Mx(Ncomp)
REAL(8) mi(NR,Ncomp)
REAL(8) Eps_mi
REAL(8) CMed(NComp)
REAL(8) G(Ncomp)
REAL(8) Ntmol           !Número de mols total
REAL(8) Nmol(Ncomp)
REAL(8) Frac(Ncomp)
REAL(8) EVY(Ncomp)     ! Vetor erro

! Retorna as variaveis originiais

```



```

mi = Rpar(1:NR,1:Ncomp)
Mx0 = Rpar(NR+1,1:Ncomp)
Mx = Rpar(NR+2,1:Ncomp)
CMed = Rpar(NR+3,1:Ncomp)
EVY = Rpar(NR+4,1:Ncomp)

!Calcula a função objetivo
G = 0.d0

! Calcula as funcoes
DO i=1,Ncomp
  Eps_Mi = 0.d0
  DO j=1,NR
    Eps_Mi = Eps_Mi + Eps(j)*mi(j,i)
  END DO
  Nmol(i) = Mx0(i) + Eps_Mi
END DO

! Calcula a fração molar dos compostos medidos
Nmol = Nmol*Cmed
Ntmol = SUM(Nmol)
Frac = Nmol/Ntmol

!Calcula a função objetivo
OPEN(Unit=3,File='Dadosexp.dat',Status='Old',Action='Read')

G = (((Frac - Mx )*Cmed)**2)/EVY
F = SUM(G)

RETURN
END SUBROUTINE funcao

```