Utilização de um método PSO-híbrido de otimização para o cálculo de equilíbrio de fases

Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Programa de Engenharia Química – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).  
Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Bloco G. CEP: 21945-970 – Rio de Janeiro - RJ – Brasil.   
e-mail: alijo@peq.coppe.ufrj.br

***Resumo:*** Algoritmos híbridos de otimização representam uma alternativa bastante interessante para a solução de problemas de otimização global. Métodos puramente heurísticos incorporam poucas informações da função objetivo e por isso não são eficientes do ponto de vista computacional. Neste trabalho é proposta uma formulação híbrida para um algoritmo do tipo enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization – PSO*) para solução de um problema de equilíbrio de fases bastante estudado na literatura. O desempenho do algoritmo foi testado para diferentes critérios de terminação do *PSO*, obtendo-se resultados que comprovam o ganho que se pode ter em termos de eficiência computacional quando se usa a formulação híbrida.

***Palavras-chave:*** Algoritmos Híbridos de Otimização, Equilíbrio de Fases, Energia Livre, Enxame de Partículas.

# Introdução

Para além de questões meramente acadêmicas, o cálculo de equilíbrio de fases é uma das tarefas mais recorrentes na Engenharia Química. Diversos equipamentos, processos e produtos requerem uma predição eficaz das características termodinâmicas entre as fases que constituem um dado sistema com certas propriedades especificadas.

Como a maioria dos sistemas termodinâmicos de interesse da Engenharia Química envolvem múltiplos componentes e, eventualmente, múltiplas fases, os cálculos de equilíbrio podem assumir certa complexidade matemática. Tal fato levou, historicamente, ao desenvolvimento de modelos termodinâmicos com alto teor de empirismo e/ou repletos de simplificações. Porém, a evolução da capacidade de processamento dos computadores e o desenvolvimento crescente de métodos numéricos e computacionais eficientes, tem levado a busca de alternativas mais eficazes para o cálculo de equilíbrio de fases através de modelos mais completos.

Os modelos termodinâmicos utilizados para descrever problemas de equilíbrio químico e/ou de fases são, ainda que recheados de simplificações, altamente não lineares e não convexos. Como um dos princípios básicos da termodinâmica diz respeito à busca de todo e qualquer sistema físico pelo estado de mínima energia, há grande interesse no desenvolvimento de técnicas de otimização global robustas e eficazes, e assim descrever razoavelmente bem o comportamento do sistema em equilíbrio.

Para o caso de sistemas a temperatura (T), pressão (P) e número de mols de cada componente (N) especificados, o mínimo de energia corresponde ao mínimo da energia livre de Gibbs (Gibbs, 1876). Tais sistemas são de grande interesse por aparecerem escritos em termos de variáveis facilmente mensuráveis. A termodinâmica clássica sentencia que um estado termodinâmico é dito estável se e somente se corresponder a um mínimo (global) da energia livre de Gibbs (G) a T, P e N especificados.

As propriedades matemáticas da função objetivo (no caso, a energia livre de Gibbs) dependem da forma da equação de estado (EOS) ou correlação para o coeficiente de atividade escolhida para representar o sistema em equilíbrio (Jalali e Seader, 1999). Tais propriedades podem ter sua complexidade aumentada à medida que se deseja modelar um sistema com tendências a não idealidade.

Como nos problemas de equilíbrio termodinâmico o estado mais estável sempre corresponde ao mínimo global de energia, a recorrência a métodos de otimização global é uma realidade. Métodos de otimização convencionais, como os métodos determinísticos do tipo Newton, são altamente dependentes do chute inicial, podendo convergir para soluções triviais ou mínimos locais. Portanto, métodos determinísticos são em geral inadequados para este tipo de problema, já que dependem fortemente de sua inicialização (Lima *et al.*, 2006a).

Uma estratégia interessante, empregada por Lima e co-autores (2006ª) e de uso recorrente na literatura da engenharia química, é o emprego de algoritmos heurísticos como alternativa para solucionar o problema de otimização global. Apesar destes métodos – quando bem implementados – obterem razoável sucesso na busca pelo ótimo global, estes podem falhar no refinamento da solução obtida, além de poderem convergir para mínimos locais em problemas com funções objetivo mais intrincadas.

Uma alternativa interessante seria considerar algoritmos híbridos de otimização. Nestes, em geral se inicia através de algoritmos heurísticos (estocásticos), varrendo todo o espaço de busca da função objetivo. A seguir segue-se para uma etapa de refinamento, em que a solução final do método estocástico é usada como chute inicial para um método determinístico. Desta forma, aumentam-se as chances de que ao final do processo se chegue ao ótimo global, com um menor número de iterações (avaliações da função objetivo).

Este trabalho se propõe a resolver um problema clássico de equilíbrio, vastamente estudado na literatura (Heidemann & Mandhane, 1973; McDonald & Floudas, 1994; Jalali & Seader, 1999; Lima *et al.*, 2006a,b) através de um algoritmo híbrido de otimização, constituído de um enxame de partículas (PSO) tradicional (Kennedy & Eberhart, 1995) acoplado a um método determinístico de métrica variável com restrição: o método SQP (Wilson, 1963). O desempenho deste método PSO-híbrido foi testado para diferentes critérios de terminação, obtendo-se resultados interessantes.

# Algoritmos de Otimização

## Enxame de Partículas

Inicialmente proposto por Eberhart & Kennedy (1995), o algoritmo de otimização natural denominado enxame de partículas (*Particle Swarm Optimization - PSO*) utiliza-se de uma analogia com o comportamento gregário do movimento de animais que vivem em comunidade (pássaro, abelhas, peixes, gado, etc.) para propor um algoritmo estocástico de otimização bastante eficiente, robusto e de simples implementação computacional (Lima *et al.*, 2006ª).

A idéia fundamental do algoritmo é o estabelecimento, a cada passo de iteração, do movimento de cada uma das *n* partículas (“animais”) do grupo (“enxame”). Este movimento é direcionado de acordo com a lembrança da melhor posição (melhor valor da função objetivo) visitada por cada partícula em seu movimento e pelo melhor valor já encontrado pelo grupo de *n* partículas. Assim, as *decisões* de cada partícula no processo iterativo estão associadas ao melhor valor encontrado por cada uma (autoconfiança) e ao melhor valor encontrado pelo enxame (comportamento *Maria-vai-com-as-outras*), onde estes dois critérios de avanço aparecem ponderados por números aleatórios a cada iteração, assegurando certa *personalidade* aos indivíduos.

## Programação quadrática e seqüencial (SQP)

A programação quadrática seqüencial, ou sucessiva, ou recursiva, ou iterativa, ou ainda métodos de métrica variável com restrição, são as várias formas de se referir ao método SQP (Wilson, 1963). Trata-se de um método de programação não-linear (NLP); isto é, aplicado a funções objetivo não-lineares; que se resume, basicamente, a resolver as equações de Karush-Kuhn-Tucker (KKT) ou condições necessárias de primeira ordem.

A idéia é chegar o mais próximo possível do método de Newton utilizado em problemas sem restrição, que apresenta convergência quadrática, através de aproximações da matriz Hessiana da função de Lagrange usando métodos de atualização do tipo quasi-Newton. O problema de programação quadrática resultante, associado a técnicas de busca em linha (*linesearch*), é então resolvido para fornecer uma direção de busca (Secchi & Biscaia Jr., 2009).

## PSO-híbrido

Métodos puramente heurísticos incorporam poucas informações da função objetivo a ser otimizada e por isso não são eficientes do ponto de vista computacional – em especial nas proximidades da solução ótima onde métodos determinísticos são capazes de resolver o problema. Portanto, a recorrência a métodos híbridos de algoritmos de busca local e heurísticos torna-se uma alternativa interessante para tornar os algoritmos de otimização mais eficientes.

Diversas formulações para algoritmos híbridos têm sido propostas na literatura. Neste trabalho, optou-se por desenvolver um algoritmo do tipo *PSO-híbrido*, de forma que ao algoritmo de enxame tradicional é acoplado um critério de terminação associado à invariância da solução ótima obtida a cada iteração (geração de partículas). Isto é, se o PSO não encontrar uma solução melhor dentro de certo número de gerações, aqui representadas por Noff, a enxame é interrompido e a solução “ótima” obtida é empregada como chute inicial do método determinístico do tipo SQP, que chegará a solução ótima do problema.

Os parâmetros do PSO utilizado neste trabalho foram os mesmo empregados por Lima *et al.* (2006ª), com eficácia já testada para o mesmo problema de equilíbrio de fases que aqui se propõe a resolver. Os parâmetros de entrada do PSO clássico são:

* Número de indivíduos (*n*): número de pontos a serem calculados para cada iteração;
* Número de gerações (*m*): número de iterações;
* Autoconfiança (c1): ponderação para a melhor posição de cada partícula;
* Confiança no grupo (c2): ponderação para a melhor posição já encontrada por todas as partículas;
* Aceleração inicial (winic): indica a aceleração do algoritmo na iteração zero;
* Aceleração final (wfinal): indica a aceleração dos indivíduos ao final das *m* gerações;
* Velocidade inicial (vi): indica a velocidade da partícula na iteração zero.

Os valores considerados para cada um desses parâmetros, sugeridos por Lima *et al.* (2006ª), encontram-se dispostos na Tabela 1.

**Tabela 1 –** Parâmetros do PSO (Lima *et al.*, 2006ª)

|  |  |
| --- | --- |
| ***Parâmetros*** | ***Valores*** |
| ***n*** | 10 |
| ***m*** | 1000 |
| **c1** | 1,5 |
| **c2** | 1,5 |
| **winic** | 0,9 |
| **wfinal**  **vi** | 0,7  0,0 |

As etapas principais do algoritmo são as seguintes:

1. *Inicialização*: entra-se com os parâmetros da Tabela 1, os limites inferior (Lb) e superior (Ub) das variáveis de otimização;
2. *Primeira geração:* obtida associando-se números pseudo-aleatórios entre zero e um (*rnd(1)*) para as posições iniciais e velocidades iniciais nulas. Assume-se que a melhor posição é a da primeira partícula:



(1)

(2)



(3)



(4)

1. *Busca do ótimo da primeira geração:* Prossegue o cálculo da função objetivo (*f(x)*) da partícula 2 a partícula *n*. Se existir algum valor de *f(x)* melhor que o anterior este passa a ser fglobal.;
2. *Loop de gerações*:

*- Atualização da posição:*



(5)



*- Verifica os contornos:* se alguma posição atualizada está fora dos limites [Lb,Ub], estabelece-se (Lima *et al.*, 2006ª):

 (6)

*- Avaliação da função objetivo para cada indivíduo:* Compara os valores obtidos com o melhor valor obtido por cada um e o melhor do grupo;

1. *Armazena o ótimo do enxame e reduz linearmente a aceleração (w) antes de prosseguir para as próximas gerações;*
2. *Critério de parada do PSO*: Compara os últimos valores ótimos obtidos e pára o algoritmo se estes não mudarem por Noff gerações. Caso contrário prossegue-se com o PSO;
3. Segue-se para o SQP com os chutes iniciais correspondendo ao último ótimo do conjunto de indivíduos do enxame.

O algoritmo e todas as subrotinas inerentes ao PSO-hibrido empregadas neste trabalho foram implementados em *Matlab*. O algoritmo do método determinístico *SQP* foi gentilmente disponibilizado por Argimiro R. Secchi, como parte do material didático da disciplina COQ897 – Otimização de Processos, do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Detalhes da implementação podem ser vistos no Apêndice, onde se encontram todos os algoritmos e subrotinas aqui utilizados para obtenção dos resultados do PSO-híbrido aplicado ao problema de equilíbrio de fases que será descrito a seguir.

# Formulação Matemática do Problema de Equilíbrio de Fases

## Parametrização e função objetivo

A abordagem matemática do problema de equilíbrio deste trabalho é a mesma empregada por Lima *et al.* (2006ª,b). Como o problema de equilíbrio de fases será escrito em termos da minimização da energia livre de Gibbs, esta pode ser escrita da seguinte forma para um sistema multifásico e multicomponente:

 (7)

 (8)

 (9)

onde nf é o número de fases, nc o número de componentes, nij o número de mols do componente i na fase j, μij a energia livre de Gibbs parcial molar (potencial químico) do componente i na fase j, μij0 ­o potencial químico no estado padrão do componente i na fase j, âij a atividade do componente i na fase j, fij a fugacidade do componente i na fase j, fi0 a fugacidade do componente i no estado padrão, R a constante dos gases e T a temperatura.

As expressões (8) e (9) para o potencial químico são utilizadas em duas abordagens distintas para o problema de equilíbrio de fases: a abordagem que utiliza modelos de coeficiente de atividade (energia livre de Gibbs de excesso - GE), muito usada em problemas de equilíbrio líquido-líquido, e a abordagem via modelos de coeficiente de fugacidade, mais usada em problemas de equilíbrio líquido-vapor, respectivamente. Portanto, como neste trabalho é analisado um problema de equilíbrio líquido-líquido, como será descrito nas seções seguintes, a abordagem via modelos de GE será utilizada em detrimento dos modelos de coeficiente de fugacidade.

A função objetivo expressa pelas equações (7) e (8) ainda pode ser rearranjada e adimensionalizada de modo a assumir uma forma mais elegante. Substituindo (8) em (7), multiplicando-se todos os termos por [1/(N. R. T)] e rearranjando, temos:

 (10)

onde N é o número de mols total do sistema. A equação (10) pode ser ainda simplificada se for utilizado o mesmo estado de referência para cada componente em cada fase, fazendo com que o lado esquerdo das equações corresponda à energia livre de Gibbs adimensional. Com essa consideração e mais algum algebrismo, chega-se a expressão final para a energia livre de Gibbs adimensional. Seja Nfj o número total de mols da fase j, temos:

 (11)

Portanto,

 (12)

onde xij é a fração molar do componente i na fase j.

Além disso:

 (13)

onde Nci é o número de mols total do componente i no sistema e μi0 o potencial químico de referência para o componente i puro. Assim, temos:

 (14)

Definindo-se :

 (15)

onde ∆g é a energia livre de Gibbs adimensional. Aqui cabe salientar que minimizar ∆g equivale a minimizar G, já que estamos estudando apenas o equilíbrio de fases sem reação química (Nci permanece fixo) e μi0 é constante e independente do sistema. Por fim, chega-se a seguinte expressão:

 (16)

Escrita dessa forma, a equação (16) passa a ser a função objetivo do problema de equilíbrio, a ser minimizada sujeita às seguintes restrições advindas do balanço de massa:

 , para i = 1,...,nc (17)

 para i = 1,...,nc e j = 1,...,nf. (18)

Para resolver-se por completo o problema de minimização de ∆g precisamos ainda de uma expressão para âij. Para a fase líquida, a atividade pode ser escrita da seguinte forma:

 (19)

onde γij é o coeficiente de atividade do componente i na fase j, que pode ser calculado por modelos de coeficiente de atividade. Uma breve descrição do modelo de GE empregado neste trabalho pode ser visto na subseção seguinte. Detalhes podem ser consultados em Prausnitz *et al.* (1986).

O problema da minimização de ∆g da maneira como foi posto apresenta (ncxnf) equações a serem resolvidas. Utilizando-se as restrições dadas em (17) e (18), pode-se eliminar nc variáveis do problema, restando nc(nf – 1) variáveis a determinar.

## Modelagem Termodinâmica

O modelo para o coeficiente de atividade utilizado neste trabalho é o modelo NRTL – *Non-Random Two Liquids* – proposto por Renon & Prausnitz (1968) como tentativa de expandir o conceito de composição local introduzido por Wilson (1964) ao equilíbrio líquido-líquido, isto é, para descrição de líquidos imiscíveis. Desde então o modelo NRTL é um dos modelos mais simples capazes de predizer razoavelmente o equilíbrio líquido-líquido.

Modelos de composição local, idéia introduzida por Wilson em 1964, apresentam o conceito básico de que a composição do sistema não é uniforme em toda sua extensão, podendo variar conforme as interações entre seus componentes, isto é, com a natureza e composição do sistema e/ou de seus constituintes.

O modelo NRTL para a energia de Gibbs em excesso em um sistema binário é dado por:

 (20)

onde:

 (21)

 (22)

 (23)

Portanto, trata-se de um modelo a 3 parâmetros, a saber: τ12, τ21 e α12 = α21. Os parâmetros τij (e/ou τji) estão diretamente relacionados à interação entre as partículas i-j em relação a um fluido com molécula central do tipo j (e/ou do tipo i). Já o parâmetro αij = αij reflete a não-aleatoriedade do sistema. Para chegarmos às expressões para os coeficientes de atividade deve-se derivar parcialmente (20) em relação aos números de mols de cada componente:

 (24)

De (24) e (20), obtém-se:

 (25)

 (26)

As equações (25) e (26) são as utilizadas neste trabalho para os cálculos de equilíbrio. Embora sejam limitadas ao uso em sistemas binários, é possível obter expressões equivalentes para sistemas multicomponente, conforme proposto por Wolff (2002).

## Processo iterativo

A fim de que se pudesse verificar a influência do critério de parada sobre o desempenho do PSO-híbrido aqui proposto, foram desenvolvidas subrotinas no *Matlab* para resolver o problema de equilíbrio por 1000 vezes para diferentes critérios de terminação. Os resultados obtidos foram então tratados estatisticamente utilizando-se de ferramentas do próprio *Matlab*.

No Apêndice, a subrotina “swarm\_mod.m” refere-se ao algoritmo PSO aqui descrito com o critério de terminação. Para caracterizá-lo, deve-se usar a subrotina “PSO\_Hibrid\_mod.m”, onde se deve escrever os parâmetros do PSO. Para rodá-lo, usa-se “run\_PSO\_Hibrid\_mod.m”, que é como se fosse um arquivo “.bat” em que se resolve 1000 vezes “PSO\_Hibrid\_mod.m” com a chamada da função objetivo, chute inicial e limites superior (Ub) e inferior (Lb). A função objetivo (∆g) encontra-se modelada em “GibbsMin\_1.m”. O restante dos arquivos faz parte do método determinístico SQP (“sqp.m”).

# Resultados e discussão

O problema de equilíbrio de fases escolhido para este trabalho é um problema clássico proposto por Heidemann & Mandhane (1973) e estudado por McDonald & Floudas (1994), Jalali & Seader (1999) e Lima *et al.*(2006ª,b): uma mistura binária equimolar de água e acetato de n-butila a 25ºC e 1 atm.

O problema proposto é composto por dois componentes: água (1) e acetato de n-butila (2) e duas fases. Os parâmetros do modelo NRTL para estimativa do coeficiente de atividade, γij, foram estimados por pelos mesmos autores:



Conseqüentemente, utilizando as restrições do balanço de massa, (17) e (18), a função objetivo (∆g) fica escrita apenas em função de duas variáveis, aqui escolhidas como n11 e n22, isto é, o número de mols do componente 1 (água) na fase 1 e o número de mols do componente 2 (acetato de n-butila) na fase 2, respectivamente. As quantidades iniciais de cada um dos componentes foram fixadas em 1,0 (N1=N2=1, onde N=N1+N2). Assim, tornou-se possível representar graficamente a função objetivo e suas curvas de nível, com o auxílio do *software Mathcad*, como pode ser observado na Figura 1.





**Figura 1.** Superfície e curvas de nível da função objetivo (∆g) para o problema de equilíbrio proposto.

A partir da Figura 1 percebe-se a natureza não convexa e intrincada da função objetivo, justificando o uso de algoritmos de base estocástica a fim de se livrar de mínimos locais e do extenso vale que atravessa a mesma.

As subrotinas do *Matlab*, como já citado na seção anterior, foram empregadas para resolver o problema proposto para 9 critérios de terminação distintos para o PSO. Como já explicitado anteriormente, o critério de terminação está associado ao número de gerações (iterações) do algoritmo PSO em que a solução “ótima”, isto é, a melhor posição dentre todas as partículas, não se altera. A esse número de gerações denominaremos Noff.

Como a literatura (McDonald & Floudas, 1994; Jalali & Seader, 1999; Lima *et al.*, 2006ª,b) já dispõe do ótimo global para este problema, torna-se possível comparar o desempenho do PSO-híbrido aqui proposto para os diferentes critérios de terminação (Noff). A Tabela 2 mostra a solução ótima obtida por Lima e co-autores (2006ª,b) para este problema. O desempenho do método para cada condição é avaliado então estatisticamente para as 1000 simulações realizadas, em termos do número de avaliações da função objetivo e do percentual de sucesso do algoritmo na busca pelo ótimo global.

**Tabela 2 –** Resultados para o problema de equilíbrio proposto (Lima *et al.*, 2006b).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Soluções*** | ***Fase 1*** | | ***Fase 2*** | | ***∆g*** |
| ***n11x 10-3*** | ***n21*** | ***n12*** | ***n22*** |
| 1 | 4,2660 | 0,93043 | 0,99573 | 0,06957 | -0,0196 |
| 2 | 3,3690 | 0,72862 | 0,9966 | 0,27138 | -0,0172 |
| **3\*** | **1,4320** | **0,31278** | **0,99857** | **0,68722** | **-0,0202** |

\*Mínimo global.

Os valores escolhidos para Noff foram: 3, 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75 e 100 repetições de “ótimo” do PSO. Foi analisada a influência de Noff na taxa de sucesso do PSO-híbrido, ou seja, no número de vezes em que se chegou à solução ótima em relação ao número de corridas(1000). Além disso, analisou-se o efeito de Noff na média (*nS\_med*) de avaliações da função objetivo em cada batelada e na moda entre os valores ótimos encontrados para a função objetivo (*Ot\_mod*). Os resultados podem ser vistos na Tabela 3. A precisão imposta para que solução encontrada seja considerada satisfatória em relação à solução ótima calculada (*Ot\_g*: valor mínimo da função objetivo nas 1000 bateladas) foi que o desvio relativo entre o ótimo encontrado em cada simulação (*Ot*) e o menor valor dentre todas as simulações (*Ot\_g*) seja inferior a 1.10-5. Isto é:

 (27)

**Tabela 3 –** Teste de desempenho do PSO-híbrido para diferentes critérios de terminação (Noff).

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Noff*** | ***Sucesso (%)*** | ***nS\_med*** | ***Ot\_mod*** | ***Ot\_g*** |
| 3 | 25,4 | [105,150+55,263] | -0.017577 | -0.020198 |
| 5 | 32,7 | [162,568+90,464] | -0.020188 | -0.020198 |
| 10 | 39,7 | [352,750+200,579] | -0.020197 | -0.020198 |
| 15 | 47,6 | [593,914+322,464] | -0.020188 | -0.020198 |
| 20 | 62,1 | [857,679+522,122] | -0.020190 | -0.020198 |
| 25 | 71,8 | [1195,703+749,537] | -0.020193 | -0.020198 |
| 50 | 96,7 | [3627,775+1769,411] | -0.020197 | -0.020198 |
| 75 | 99,1 | [5428,541+1549,316] | -0.020198 | -0.020198 |
| 100 | 99,5 | [6378,273+1277,551] | -0.020198 | -0.020198 |

Percebe-se que para todas as corridas o algoritmo conseguiu atingir o mínimo global reportado na literatura por Lima et al. (2006a,b) e por Jalali & Seader (1999). Como era de se esperar, com os testes mostra-se que a taxa de sucesso do algoritmo híbrido está intimamente ligada a Noff, já que quanto maior seu valor maior a rigidez na passagem do PSO para o SQP e, conseqüentemente, menores as chances do enxame ficar preso em um mínimo local, ou seja, maior o sucesso do algoritmo. Porém, ao mesmo tempo em que a taxa de sucesso aumenta, aumenta o número de avaliações da função objetivo no processo iterativo, já que o critério de parada menos relaxado força a permanência do algoritmo híbrido no método heurístico por mais gerações.

Embora o número de avaliações da função objetivo possa chegar a valores bastante elevados, sobretudo para valores de Noff mais altos, o desempenho sob esse aspecto já é muito melhor em relação ao PSO tradicional (sem critério de parada), visto que para 1000 gerações e 10 indivíduos a função objetivo seria avaliada sempre por 10010 vezes (10 inicialização + 1000x10 cálculos nas gerações), já que não há critério de terminação nos heurísticos tradicionais. Como se não bastasse, a solução ótima dificilmente chegaria ao grau de refinamento obtido pelo algoritmo híbrido, já que não há etapa de finalização via métodos determinísticos.



A fim de se mostrar a influência da etapa de refinamento no sucesso do PSO-híbrido aqui proposto, foram realizadas também simulações, nos mesmos moldes anteriormente descritos, do método PSO convencional acoplado ao critério de terminação, porém sem seguir para a etapa de refinamento via SQP. Os resultados destas simulações foram confrontados com os encontrados pelo PSO-híbrido (Tabela 3), conforme a Figura 2.

A média de avaliações da função objetivo a cada corrida (*nS\_med*) segue a tendência esperada, crescendo com o aumento de Noff, como se observa na Figura 3, e com desvios padrão tendendo a ser muito elevados, o que mostra a grande dispersão dos resultados obtidos, inerente aos métodos estocásticos. Também a fim de se comparar a influência da etapa de refinamento no número de avaliações da função objetivo, discriminou-se o número médio de avaliações do PSO (*nS\_S\_med*) e do SQP (*nS\_d\_med*) na Tabela 4, onde se observa um número significativamente menor de avaliações do método determinístico em relação ao método PSO.

Tal evidência é reforçada na Figura 3, onde se percebe claramente que o número de avaliações da função objetivo é praticamente o mesmo para o método híbrido e para o convencional, indicando que a inclusão da etapa de refinamento melhora o sucesso do método de otimização sem, no entanto, incorrer em aumento significativo de esforço computacional.

Na Figura 2 mostra-se a evolução do sucesso na obtenção do mínimo global para o PSO-híbrido e PSO-tradicional com as variações propostas em Noff.

**Tabela 4 –** Comparação entre o número médio de avaliações da função objetivo: PSO *(nS\_S\_med)* e SQP (*nS\_S\_med*).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Noff*** | ***nS\_S\_med*** | ***nS\_d\_med*** |
| 3 | [90,260+47,493] | [14,890+12,303] |
| 5 | [145,890+85,595] | [16,678+11,964] |
| 10 | [336,330+200,054] | [16,420+9,365] |
| 15 | [579,220+339,323] | [14,694+6,361] |
| 20 | [843,770+524,758] | [13,909+4,943] |
| 25 | [1181,680+717,606] | [14,023+4,085] |
| 50 | [3605,210+1777,069] | [22,565+11,541] |
| 75 | [5398,030+1488,927] | [30,511+10,193] |
| 100 | [6345,340+1237,562] | [32,933+8,677] |

**Figura 2.** Evolução do desempenho do PSO-híbrido e tradicional com o critério de terminação.



**Figura 3.** Evolução do número de avaliações da função objetivo do PSO-híbrido e tradicional com o critério de terminação.

Nas Figuras 2 e 3 percebe-se nitidamente que, apesar de o desempenho do método melhorar com o aumento de Noff, o número de avaliações da função objetivo cresce muito rapidamente, já que o algoritmo fica preso no PSO, tornando a escolha do valor mais adequado de Noff um novo problema de otimização (inteira) em que se deve adotar uma solução de compromisso entre a qualidade (sucesso) desejada e o tempo computacional envolvido nas simulações, que neste caso está diretamente ligado ao número de avaliações da função objetivo.



A Figura 2 mostra claramente a influência positiva da etapa de refinamento via método determinístico (SQP) no desempenho do enxame de partículas híbrido (PSO-híbrido). Este, ao acoplar o SQP após a terminação do PSO, em geral aumenta significativamente o sucesso na busca do mínimo global (solução de interesse) em relação às respostas do PSO-tradicional, isto é, sem a etapa de refinamento, corroborando com o que é pregado aqui acerca das vantagens de se usar métodos híbridos em problemas de otimização global.

Como era de se esperar, as vantagens do método híbrido são menos pronunciadas para maiores Noff, já que nestes casos o algoritmo fica muito tempo preso ao PSO, não restando muito “trabalho” ao SQP após a atuação do critério de terminação.

A Tabela 4 mostra ainda que o número médio de avaliações da função objetivo no SQP (*nS\_d\_med*) é em geral muito menor que no caso do PSO (*nS\_S\_med*), não variando significativamente com Noff, o que reforça a ineficiência computacional aqui antes comentada acerca dos métodos puramente heurísticos de otimização, sobretudo nas etapas de refinamento da solução ótima. Além disso, mostra-se que um pequeno número de avaliações da função objetivo no SQP é capaz de trazer muitas soluções indesejadas ao ótimo global, sem acréscimo de esforço computacional significativo.

Aqui cabe salientar que a taxa de sucesso do algoritmo é altamente influenciada pela precisão relativa desejada quanto ao valor da função objetivo no ótimo global. Por exemplo, para Noff = 10 e uma precisão de 1.10-5, conforme a Tabela 3, o sucesso obtido nas 1000 corridas foi de apenas 39,7% (ou 397 corridas em que se chegou ao mínimo global com a precisão imposta). Porém, mudando-se a precisão para 1.10-4, a taxa de sucesso passa a ser de 55,6%, isto é, próxima daquela encontrada com N­off = 20, para a precisão original.

A fim de que se pudesse observar mais claramente a influência da precisão requerida no sucesso do PSO-híbrido, foram feitas simulações para algumas condições para a precisão no caso em que Noff é igual a 10. Os resultados podem ser visualizados na Figura 3, onde se observa que a partir de certa precisão o algoritmo já não consegue mais chegar à solução ótima, perdendo desempenho.

**Figura 3.** Influência da precisão da solução ótima

no sucesso do PSO-híbrido para Noff = 10.

Algumas precisões consideradas na Figura 3 são bastante conservadoras. Na prática, precisões relativas para problemas de equilíbrio – como o aqui estudado – da ordem de 0,001% já podem ser consideradas muito rígidas, de modo que abaixo dela praticamente o refinamento não faz sentido.

Portanto, os resultados aqui apresentados mostraram que o algoritmo de enxame híbrido conseguiu reproduzir a solução reportada na literatura com precisão. Além disso, mostrou-se que o sucesso e o tempo computacional (número de avaliações) do algoritmo está intimamente ligado a maneira como o critério de terminação do PSO foi escrito e que este sucesso pode ser favorecido com o uso do algoritmo híbrido. Ademais se verificou que a depender da precisão desejada para o valor final da função objetivo no ótimo global pode-se ter diferentes desempenhos para o algoritmo híbrido, devendo-se ter cuidado na seleção deste critério antes de qualquer conclusão definitiva acerca do método.

# Conclusões

Mostrou-se neste trabalho que os algoritmos híbridos, ao combinar a robustez dos algoritmos estocásticos em percorrer todo o espaço de busca, com o refinamento de métodos determinísticos, são bastante eficientes na solução de problemas de otimização global – tal como o de equilíbrio de fases – obtendo soluções em geral mais precisas com pequeno esforço computacional adicional quando comparados aos algoritmos puramente heurísticos.

Foi proposto um algoritmo do tipo enxame de partículas híbrido (PSO-híbrido), acoplado a um critério de terminação antes de ser levado para um método determinístico de métrica variável com restrição (SQP). Este algoritmo foi aplicado a um problema clássico de equilíbrio de fases, vastamente estudado na literatura (Heidemann & Mandhane, 1973; McDonald & Floudas, 1994; Jalali & Seader, 1999; Lima *et al.*, 2006ª,b). Foram realizados ensaios para verificar a eficiência do método para diferentes critérios de terminação, verificando-se que método híbrido é bastante sensível a estes critérios e em geral muito mais eficiente na busca do ótimo global quando comparado ao puramente heurístico.

Por fim, o método híbrido aqui utilizado obteve sucesso em refinar a solução “ótima” encontrada pelo PSO (com critério de terminação) com acréscimo de pouco esforço computacional adicional. Ademais, como o uso do critério de terminação reduz sobremaneira o número de avaliações da função objetivo em relação ao PSO puro (sem critério de terminação), comprova-se o ganho em termos de eficiência computacional quando se usa a formulação híbrida em detrimento da puramente heurística.

# Referências

GIBBS J. W., 1876, *On the equilibrium of heterogeneous substances.* ***Trans. Comn. Acad.***, v. 3, pp. 108-343.

HEIDEMANN, R. A., MANDHANE, J. M., 1973, “Some properties of the NRTL equation in liquid–liquid equilibrium data.” ***Chem. Eng. Science***, v. 28, pp. 1213.

JALALI, F., SEADER, J. D., 1999, “Homotopy Continuation Method in Multi-phase Multi-reaction Equilibrium Systems.” ***Computers and Chem. Eng.***, v. 23, pp.1319-1331.

KENNEDY J, EBERHART R. C., 1995, “Particle swarm optimization.” In: Proc IEEE Int Conf on Neural Networks, WA Australia.p. 1942–8.

LIMA, E.R.A., TAVARES, F.W., BISCAIA, E. C., JR., 2006b, “Cálculo de Equilíbrio de Fases pela Minimização Direta de Energia Livre Utilizando o Método da Continuação Homotópica.” In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Santos.

LIMA, E.R.A., TAVARES, F.W., BISCAIA, E. C., JR., 2006a, “Utilização de Algoritmos Heurísticos de Otimização para o Cálculo de Equilíbrio de Fases.” In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Santos.

MCDONALD, C. M., FLOUDAS, C. A., 1994, “Decomposition based and branch and bound global optimization approach for the phase equilibrium problem.” ***Journal of Global Optimization***, v. 5, pp. 205.

PRAUSNITZ J. M., LICHTENHALER R. N., AZEVEDO, E. G., 1986, ***Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria***, 2 ed., Prentice Hall Inc.

RENON, H., PRAUSNITZ, J. M., 1968, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures”, AIChE J., 14(1):135.

SECCHI A. R., BISCAIA Jr. E. C., 2009, *Notas de aula: COQ-897: Otimização de Processos.* Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE – Programa de Engenharia Química.

SEYDEL, R., HLAVACEK, V., 1987, “Role of continuation in engineering analysis.” ***Chemical Engineering Science***, v. 42, 6, pp. 1281-1295.

WOLFF F., 2002, “Correlações para Energia Livre de Gibbs de Excesso (GE) e Coeficiente de Atividade” *Notas de aula da Disciplina de Termodinâmica da Engenharia Química*. DEQ/UEM.

# 