Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto Politécnico

Marroni de Sá Rêgo

Inicialização global topográfica aplicada a problemas da termodinâmica do equilíbrio de fases

Nova Friburgo
2019

Marroni de Sá Rêgo

Inicialização global topográfica aplicada a problemas da termodinâmica do equilíbrio de fases

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Matemática Aplicada e Computação Científica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira

Nova Friburgo
2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

R343 Rêgo, Marroni de Sá.
Inicialização global topográfica aplicada a problemas da termodinâmica do equilíbrio de fases / Marroni de Sá Rêgo. - 2019.
190 f. : il.

Orientador: Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Otimização matemática – Teses. 2. Analise global (Matematica) – Teses. 3. Equilibrio termodinâmico – Teses. 4. Regra das fases – Teses. I. Oliveira, Luiz Nélio Henderson Guedes de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 519.863

Bibliotecária: Sandra Mueller CRB7/3633

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

_____ _____

Assinatura Data

Marroni de Sá Rêgo

Inicialização global topográfica aplicada a problemas da termodinâmica do equilíbrio de fases

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Matemática Aplicada e Computação Científica.

Aprovado em ___ de _____ de 201_

Banca examinadora:

_____

Prof. Dr. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. Abel Rodolfo Garcia Lozano
Universidade do Grande Rio

_____

Prof. Dr. Fábio Pacheco Ferreira
Universidade Federal Fluminense

_____

Prof. Dr. Grazione de Souza Boy
Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. Raimundo Augusto Rego Rodrigues Júnior
Universidade Federal do Oeste do Pará

Nova Friburgo
2019

DEDICATÓRIA

À minha família, pelo apoio que sempre me foi dado ao longo de toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida eterna mediante seu filho o Senhor Jesus Cristo.

A minha esposa, Janaína, por ser minha amiga e companheira.

A minha família, pela educação que me foi dada, e pelo apoio durante a minha trajetória.

A família da minha esposa, pelo apoio e carinho dado a mim.

Ao professor Luiz Nélio pela paciência e por ter confiado na realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que Nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna.

João 3, 16.

RESUMO

REGO, Marroni de Sá. *Inicialização global topográfica aplicada a problemas da termodinâmica do equilíbrio de fases*. 2019. 192 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

Os métodos de otimização que derivam do cálculo diferencial são geralmente muito eficientes. Entretanto, devido a natureza local da análise matemática, estes métodos podem encontrar dificuldade no cálculo dos mínimos globais, pois dependem de boas estimativas iniciais. Neste contexto, a inicialização global topográfica foi proposta com o objetivo de gerar estimativas iniciais adequadas para os métodos de busca local. No presente trabalho, foram empregados diferentes métodos matématicos de otimização equipados com a inicialização global topográfica, com o objetivo de resolver problemas da termodinâmica que surgem na simulação de processos de recuperação terciária do petróleo, nos projetos de reatores químicos e em processos da engenharia química e da indústria do petróleo. Foram estudados os problemas de análise de estabilidade de fases, cálculo de pontos críticos e estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos. Estes problemas são desafiadores, pois apresentam dificuldades de natureza numérica e geométrica. Para verificar a eficiência dos métodos de otimização equipados com a inicialização topográfica, foram realizados testes numéricos utilizando problemas descritos na literatura, onde alguns destes apresentam mais de uma solução. Em todos os testes, inclusive os que apresentam várias soluções, a inicialização global topográfica foi eficiente em selecionar estimativas iniciais adequadas para os métodos de busca local, mostrando que esta é uma metodologia eficaz e promissora para solução de problemas de otimização. Uma importante contribuição científica do presente trabalho, é a aplicação da teoria de complementaridade aos problemas de análise de estabilidade de fases e cálculo de pontos críticos. Esta abordagem permitiu o uso de um método tipo Newton que utiliza informações apenas das primeiras derivadas.

Palavras-chave: Otimização Global. Inicialização Global Topográfica. Problemas Termodinâmicos de Otimização. Teoria de Complementaridade.

ABSTRACT

REGO, Marroni de Sá. *Topographical global initialization applied to thermodynamic problems of phase equilibrium.* 2019. 192 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2019.

The optimization methods that derive from differential calculus are generally very efficient. However, due to the local nature of the mathematical analysis, these methods may present difficult to calculate the global minimums because they depend on good initial estimates. In this context, the topographical global initialization was proposed with the purpose of generating adequate initial estimates for the local search methods. In the present work, different optimization methods equipped with the topographical global initialization were used to solve thermodynamic problems that arise in the simulation of tertiary oil recovery processes, in the projects of chemical reactors and in the processes of chemical and of the oil industry. We studied the problems the phase stability analysis, calculation of critical points and parameter estimation in thermodynamic models. These problems are challenging because they present difficulties of numerical and geometric nature. To evaluate the efficiency of optimization methods equipped with topographical initialization, were performed numerical tests using problems described in the literature, where some of them present more than one solution. In all tests, including those with multiple solutions, the topographical global initialization was efficient in selecting suitable initial estimates for the local search methods, showing that this is an effective and promising methodology for solving optimization problems. An important scientific contribution of the present work is the application of the theory of complementarity to the problems of phase stability analysis and calculation of critical points. This approach allowed the use of a Newton type method that uses information only from the first derivatives.

Keywords: Global Optimization. Topographical Global Inicialization. Thermodynamic Optimization Problem. Theory of Complementarity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Grafo G. 29
Figura 2 - Grafo direcionado G. 29
Figura 3 - Exemplos de cones. 32
Figura 4 - Gráfico de $Q(y)$ no domínio $[-1; 1,6]$. 36
Figura 5 - Gráfico da função de mérito $\overline{q}(y)$ associada a $Q(y)$. 37
Figura 6 - Direção d_α tangente a restrição g_i. 47
Figura 7 - Cone convexo das direções de descida de f. 49
Figura 8 - O $2^+ - topografo$. 58
Figura 9 - O $4^+ - topografo$. 59
Figura 10 - Pontos gerados a partir da sequência Sobol. 66
Figura 11 - Pontos gerados a partir do gerador Mersenne Twister. 66
Figura 12 - Curva da energia livre de Gibbs molar para uma mistura estável. . . . 69
Figura 13 - Curva da energia livre de Gibbs molar para uma mistura instável. . . 70
Figura 14 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 8 componentes. 136
Figura 15 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 13 componentes. 138
Figura 16 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 16 componentes. 145
Figura 17 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 25 componentes. 150
Figura 18 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 29 componentes. 156
Figura 19 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura n-octano (1)/ água (2). 163
Figura 20 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura n-butano (1)/ água (2). 165
Figura 21 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,05$. 167
Figura 22 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,05$. 167
Figura 23 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,076$. 169
Figura 24 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,1$. 170

Figura 25 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,125$. 172
Figura 26 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,125$. 172
Figura 27 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,15$. 174
Figura 28 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,175$. 175
Figura 29 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,175$. 176
Figura 30 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,2$. 177
Figura 31 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,25$. 179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Pontos viáveis P_i e valores de $f(P_i)$. 57
Tabela 2 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema I. . . 91
Tabela 3 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema I. 91
Tabela 4 - NAF de 8 diferentes métodos de otimização para o sistema I. 92
Tabela 5 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema II. . 93
Tabela 6 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema II. 93
Tabela 7 - NAF de 2 diferentes métodos de otimização para o sistema II. 94
Tabela 8 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema III. . 94
Tabela 9 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema III. . . . 95
Tabela 10 - NAF de 6 diferentes métodos de otimização para o sistema III. 96
Tabela 11 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema IV. . 97
Tabela 12 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema IV. . . . 97
Tabela 13 - NAF de 5 diferentes métodos de otimização para o sistema IV. 98
Tabela 14 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema V. . 98
Tabela 15 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema V. 99
Tabela 16 - NAF de 6 diferentes métodos de otimização para o sistema V. 100
Tabela 17 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema VI. . . . 101
Tabela 18 - NAF de 8 diferentes métodos de otimização para o sistema VI. 102
Tabela 19 - Composições das misturas do sistema VII e os fatores de ponderação utilizados. 103
Tabela 20 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema VII. 104
Tabela 21 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema VII. 105
Tabela 22 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema VII. 106
Tabela 23 - Composições das misturas do sistema VIII e os fatores de ponderação utilizados. 107
Tabela 24 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema VIII. 107
Tabela 25 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema VIII. 108
Tabela 26 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema VIII. 108
Tabela 27 - Composições das misturas do sistema IX e os fatores de ponderação utilizados. 109

Tabela 28 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema IX. 110
Tabela 29 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema IX. 110
Tabela 30 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema IX. 111
Tabela 31 - Composições das misturas do sistema X e os fatores de ponderação utilizados. 112
Tabela 32 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema X. 112
Tabela 33 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema X. 113
Tabela 34 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema X. 113
Tabela 35 - Composições das misturas do sistema XI e os fatores de ponderação utilizados. 114
Tabela 36 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XI. 115
Tabela 37 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema XI. 115
Tabela 38 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema XI. 116
Tabela 39 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XII. 117
Tabela 40 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XIII. 119
Tabela 41 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XIV. 121
Tabela 42 - Composições das misturas do sistema XV e os fatores de ponderação utilizados. 123
Tabela 43 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XV. 123
Tabela 44 - NAF e tempos (s) necessários para o TFDA-NCP obter as soluções do problema de estabilidade do sistema XV. 124
Tabela 45 - Composições das misturas do sistema XVI e os fatores de ponderação utilizados. 124
Tabela 46 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XVI. 125

Tabela 47 - NAF e tempos (s) necessários para o TFDA-NCP obter as soluções do problema de estabilidade do sistema XVI. 125
Tabela 48 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XVII. 126
Tabela 49 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XVIII. 128
Tabela 50 - Composições das misturas do sistema metano (1)/ sulfeto de hidrogênio (2). 130
Tabela 51 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 1 em nove composições. 131
Tabela 52 - NAF do TFDA-NCP e DE necessários para calcular os possíveis pontos críticos do sistema 1. 132
Tabela 53 - Tempos (s) de CPU necessários para os TFDA-NCP obter os possíveis pontos críticos do sistema 1. 132
Tabela 54 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 1 nos possíveis pontos críticos. 133
Tabela 55 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 2. 136
Tabela 56 - NAF e tempos (s) necessários para os métodos TFDA-NCP e DE calcularem os possíveis pontos críticos do sistema 2. 137
Tabela 57 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 2 nos possíveis pontos críticos. 137
Tabela 58 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 3. 140
Tabela 59 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 3. 141
Tabela 60 - NAF e tempos (s) necessários para os métodos TFDA-NCP e DE calcularem os possíveis pontos críticos do sistema 3. 141
Tabela 61 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 3 nos possíveis pontos críticos. 142
Tabela 62 - Componentes do sistema 4 e as frações molares de cada componente na mistura. 143
Tabela 63 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 4. 145
Tabela 64 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 4. 146
Tabela 65 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 4. 147
Tabela 66 - NAF e tempos (s) necessários para os métodos TFDA-NCP e DE calcularem os possíveis pontos críticos do sistema 4. 147
Tabela 67 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 4 nos possíveis pontos críticos. 148

Tabela 68 - Componentes do sistema 5 e as frações molares de cada componente na mistura. 149
Tabela 69 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 5. 150
Tabela 70 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 5. 151
Tabela 71 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 5. 152
Tabela 72 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 5 nos possíveis pontos críticos. 153
Tabela 73 - Componentes do sistema 6 e as frações molares de cada componente na mistura. 155
Tabela 74 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 6. 156
Tabela 75 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 6. 157
Tabela 76 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 6. 159
Tabela 77 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 6 nos possíveis pontos críticos. 159
Tabela 78 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema n-octano (1) e água (2). 162
Tabela 79 - Resultados dos testes de estabilidade da mistura 1 para cada possível conjunto de parâmetros utilizando a composição da fase II. 162
Tabela 80 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema n-butano (1) e água (2). 164
Tabela 81 - Resultados dos testes de estabilidade da mistura 2 para cada possível conjunto de parâmetros utilizando a composição da fase II. 164
Tabela 82 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,05$. 166
Tabela 83 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,05$. 166
Tabela 84 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,076$. 168
Tabela 85 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,076$. 168
Tabela 86 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,1$. 169

Tabela 87 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,1$. 170
Tabela 88 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,125$. 171
Tabela 89 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,125$. 171
Tabela 90 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,15$. 173
Tabela 91 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,15$. 173
Tabela 92 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,175$. 174
Tabela 93 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,175$. 175
Tabela 94 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,2$. 176
Tabela 95 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,2$. 177
Tabela 96 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,25$. 178
Tabela 97 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,25$. 178
Tabela 98 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,3$. 179
Tabela 99 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,3$. 180

Tabela 100 -Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,35$. 180
Tabela 101 -Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,35$. 180
Tabela 102 -Tempos (s) e Eval necessários para o TFDIPA obter os possíveis parâmetros binários do modelo NRTL no sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada α. 181

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
1	**PRELIMINARES**	27
1.1	**Notações e Definições Básicas**	27
1.2	**Problema de Otimização**	30
1.2.1	Condições de Otimalidade para Problemas Irrestritos	31
1.2.2	Condições de Otimalidade para Problemas Restritos	32
1.3	**Sistemas de Equações e Problema de Complementaridade**	35
2	**MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO**	40
2.1	**Métodos de Descida**	40
2.1.1	Critério de Armijo	40
2.2	**Método de Newton**	41
2.2.1	Método de Newton para Otimização Irrestrita	42
2.3	**Métodos Quasi-Newton**	43
2.4	**Método de Direções Viáveis**	44
2.5	**Algoritmo de direções viáveis e pontos interiores (FDIPA)**	45
2.6	**Algoritmo de direções viáveis para o problema de complementaridade não linear (FDA-NCP)**	51
3	**OTIMIZAÇÃO GLOBAL TOPOGRÁFICA**	54
3.1	**Método de Inicialização Topográfica para Otimização Global**	54
3.2	**Gerador de Amostras Uniformes**	62
3.3	**Algoritmo TGO**	67
4	**PROBLEMAS TERMODINÂMICOS**	68
4.1	**Teste de Estabilidade de Fases**	68
4.1.1	Formalização do Problema	68
4.1.2	Minimização Global da função TPD	70
4.1.3	Cálculo dos pontos estacionários da função TPD	71
4.1.4	Modelagem termodinâmica do Potencial Químico em termos do Coeficiente de Atividade	73
4.1.5	Modelagem termodinâmica do Potencial Químico em termos do Coeficiente de Fugacidade	74
4.2	**Cálculo de pontos críticos ordinários**	75
4.2.1	Critérios de Multicriticalidade	76
4.2.2	Sistema de Equações dos Pontos Críticos	78

4.2.3 Cálculo do Tensor de Ordem 2 . . . 80
4.2.4 Cálculo do Tensor de Ordem 3 . . . 83
4.2.5 Autovalores da matriz hessiana de $d(T, P, z)$ . . . 84
4.3 **Estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos** . . . 87
4.3.1 Descrição do problema de estimação de parâmetros . . . 87
4.3.2 Formulação do problema de estimação de parâmetros via otimização global 89

5 **RESULTADOS DOS TESTES DA ANÁLISE DE ESTABILIDADE DE FASES** . . . 90
5.1 **Resultados da análise de estabilidade via otimização global** . . . 90
5.1.1 Sistema I: acetato de n-butila (1)/ água (2) . . . 90
5.1.2 Sistema II: etilenoglicol (1)/ álcool láurico (2)/ nitrometano (3) . . . 92
5.1.3 Sistema III: sulfeto de hidrogênio (1)/ metano (2) . . . 94
5.1.4 Sistema IV: metano (1)/ propano (2) . . . 96
5.1.5 Sistema V: metano (1)/ etano (2)/ nitrogênio (3) . . . 98
5.1.6 Sistema VI: oito componentes . . . 100
5.2 **Resultados da análise de estabilidade via complementaridade** . . . 102
5.2.1 Sistema VII: acetonitrila (1)/ benzeno (2)/ n-heptano(3) . . . 103
5.2.2 Sistema VIII: n-propanol (1)/ n-butanol (2)/ benzeno (3)/ água (4) . . . 106
5.2.3 Sistema IX: ácido acético (1)/ benzeno (2)/ furfural (3)/ ciclohexano (4) . 109
5.2.4 Sistema X: ácido acético (1)/ benzeno (2)/ furfural (3)/ ciclohexano (4)/ água (5) . . . 111
5.2.5 Sistema XI: metano (1)/ propano (2) . . . 113
5.2.6 Sistema XII: metano (1)/ etano (2)/ propano (3)/ n-butano (4)/ n-pentano (5)/ nitrogênio (6) . . . 116
5.2.7 Sistema XIII: nove componentes . . . 118
5.2.8 Sistema XIV: dez componentes . . . 120
5.2.9 Sistema XV: dióxido de carbono (1)/ metano (2) . . . 122
5.2.10 Sistema XVI: nitrogênio (1)/ metano (2)/ etano (3) . . . 124
5.2.11 Sistema XVII: oito componentes . . . 125
5.2.12 Sistema XVIII: doze componentes . . . 126

6 **RESULTADOS DOS CÁLCULOS DE PONTOS CRÍTICOS** . . . 129
6.1 **Sistema 1: metano (1)/ sulfeto de hidrogênio (2)** . . . 129
6.2 **Sistema 2: oito componentes** . . . 135
6.3 **Sistema 3: treze componentes** . . . 138
6.4 **Sistema 4: dezesseis componentes** . . . 143
6.5 **Sistema 5: vinte e cinco componentes** . . . 148
6.6 **Sistema 6: vinte e nove componentes** . . . 154

7 **RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA DO MODELO NRTL** 161
7.1 **Sistema 1: n-octano (1)/ água (2)** 161
7.2 **Sistema 2: n-butano (1)/ água (2)** 163
7.3 **Sistema 3: 1, 4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2)** 165

CONCLUSÕES 182

REFERÊNCIAS 185

INTRODUÇÃO

A otimização é fundamental para qualquer problema que envolva a tomada de decisão, onde deve-se escolher entre várias alternativas a melhor. Na matemática, o conceito de otimização está relacionado a ideia de minimização ou maximização, buscando formas de alcançar o desempenho máximo global ou mínimo global de uma ou mais funções definidas no conjunto das possíveis soluções, chamado de conjunto viável (CHONG e $\dot{Z}$AK, 2001).

Os problemas de otimização podem ser classificados quanto as restrições, linearidade, diferenciabilidade, etc. Assim, os problemas podem ser restritos ou irrestritos, lineares ou não lineares, diferenciáveis ou não diferenciáveis (LUENBERGER, 1984). Quanto maior a não linearidade do problema, mais difícil é resolvê-lo, pois neste caso podem existir várias soluções, conhecidas como soluções locais. Note também que a adição de restrições ao problema pode levar a dificuldades numéricas devido a geometria das restrições.

Para solucionar os problemas de otimização, foram formulados critérios matemáticos para verificar a existência de soluções e caracterizar as mesmas através das condições necessárias de otimalidade (ISMAILOV e SOLODOV, 2005). Muitos dos critérios desenvolvidos, utilizam propriedades e resultados do cálculo diferencial, especialmente os conceitos de diferenciabilidade de uma função em um ponto.

Tais critérios de otimização permitem o desenvolvimento de métodos de otimização. Os métodos numéricos que derivam do cálculo diferencial são geralmente muito eficientes e realizam uma busca local a partir de um dado ponto inicial (NOCEDAL e WRIGHT, 1999). Entretanto, devido a natureza local da análise matemática, métodos de otimização baseados nos critérios matemáticos de otimalidade podem encontrar dificuldade no cálculo dos mínimos globais. De fato, dependendo do dado inicial, métodos como estes podem convergir para soluções locais e não globais. Tal problema pode ser contornado, desde que o ponto inicial esteja suficientemente próximo de uma solução. A grande dificuldade é que nem sempre tais pontos iniciais apropriados estão disponíveis na formulação dos problemas.

Na tentativa de solucionar o problema dos pontos iniciais, vários métodos têm sido desenvolvidos para gerar pontos iniciais adequados, por exemplo, os métodos de agrupamento (*clustering*) estudados por Becker e Lago (1970), Törn (1973, 1978, 1986, 1990), Törn e Viitanen (1992, 1994), Ali e Storey (1994), entre outros. De acordo com Törn e Zilinskas (1989), a motivação para explorar os métodos de agrupamento deve-se à possibilidade de obter pontos amostrais no espaço de busca formando uma concentração de pontos na vizinhança dos minimizadores da função objetivo, permitindo a aplicação de um método de busca local.

A inicialização global topográfica, descrita pelo algoritmo TGO (*Topographical*

Global Optimization), é um método de agrupamento não iterativo baseado na exploração do espaço de busca, que foi originalmente desenvolvido por Törn (1986, 1990).

De acordo com Törn e Viitanen (1992, 1994), o TGO está definido em três etapas. A primeira é a obtenção de pontos amostrais aleatórios distribuídos de forma uniforme no interior do conjunto viável. Em seguida, é construído um grafo (topografo) com arcos direcionados conectando a cada ponto amostral os seus k vizinhos mais próximos. Os arcos do topografo apontam para os pontos onde o valor da função objetivo é mais elevado. Os mínimos do topografo são os pontos sem arcos de entrada. Na terceira etapa, os mínimos do topografo são selecionados para ser os pontos iniciais para o método de busca local.

A distribuição uniforme dos pontos amostrais no interior do conjunto viável é fundamental para o bom desempenho do TGO. De fato, Törn e Viitanen (1992) inferem experimentalmente que, conforme o valor de k cresce, o número de minimizadores do topográfico decresce mais rapidamente quando utilizadas amostras uniformes.

Observe que quanto maior o valor do parâmetro k mais arcos podem ser enviados por cada ponto no topografo. Neste caso, podem haver poucos mínimos do topografo. Note ainda que quanto menor o valor de k mais pontos iniciais são obtidos, alguns destes convergindo para a mesma solução. Estes fatos mostram a importância do parâmetro k para uma boa performance do TGO.

Neste contexto, em Henderson et al. (2015) a inicialização global topográfica foi revisada e os conceitos matemáticos foram formalizados. Esses autores propuseram uma fórmula para o cálculo do parâmetro k. Utilizando esta fórmula, os autores mostram que não são necessários valores muito grandes para k. De fato, na maioria dos seus experimentos foram obtidos os valores 3 e 4.

Recentemente, o TGO tem sido aplicado na solução de uma variedade de problemas de otimização, por exemplo na solução de problemas com restrições de desigualdade (HENDERSON et al., 2015), no cálculo das soluções de sistemas de equações não lineares (HENDERSON et al., 2016) e na solução de problemas com restrições de caixa (HENDERSON et al., 2018).

Análise de estabilidade de fases de misturas multicomponentes

A análise de estabilidade de fases constitui um passo fundamental no cálculo do equilíbrio multifásico de misturas multicomponentes, tal análise indica se uma mistura (a temperatura e pressão especificadas) em uma determinada composição é estável e deve permanecer em estado homogêneo, ou é instável e deve se dividir em mais fases (GIBBS, 1878).

Após a publicação do trabalho de Michelsen (1982), a análise de estabilidade de

fase foi implementada utilizando o chamado critério do plano tangente de Gibbs, que é uma condição de estabilidade termodinâmica global cuja demonstração formal faz parte de um trabalho moderno devido a Baker et al. (1982). Na prática, utiliza-se a chamada função Distância do Plano Tangente de Gibbs (TPD), que indica a distância vertical entre o plano tangente a superfície da energia livre de Gibbs na composição de alimentação e a própria superfície na composição relativa a fase de teste. Assim, uma mistura multicomponente é estável se, e somente se, o plano tangente (na composição de alimentação) estiver sempre abaixo da superfície de energia de Gibbs, isto é, se, e somente se, a função distância do plano tangente de Gibbs nunca assumir valores negativos (BAKER et al., 1982).

A abordagem mais utilizada para determinar a estabilidade é minimizando a função (TPD) em seu conjunto viável (MICHELSEN, 1982). Muitos trabalhos têm sido feitos aplicando métodos determinísticos ou estocásticos para obter os minimizadores globais da função (TPD), por exemplo: Trangenstein (1987), Stateva e Tsvetkov (1991), Wasylkiewicz et al. (1996), Zhu et al. (1999, 2000, 2001), Henderson et al. (2001, 2011, 2015), Rangaiah (2001), Xu et al. (2002) e Nagatani et al. (2008). Outra abordagem consiste em obter todos os pontos estacionários da função (TPD). Tais pontos são as soluções de um sistema de equações não lineares que constituem as condições necessárias de otimalidade de primeira ordem do problema (MICHELSEN, 1982). Neste caso, os sinais da função distância do plano tangente de Gibbs avaliada em todos os seus pontos estacionários determinam o resultado da análise de estabilidade de fase.

Em alguns casos, a segunda abordagem é a mais adequada nas aplicações práticas. De fato, para fornecer boas estimativas de composição para subsequentes cálculos de equilíbrios multifásicos, é necessário encontrar não apenas o minimizador global, mas todos os pontos estacionários da função de distância do plano tangente de Gibbs (LUCIA et al., 2005). Além disso, a existência de múltiplos pontos estacionários indica a tendência da mistura multicomponente para exibir diferentes tipos de equilíbrios de fase: "vapor-líquido", "líquido-líquido", "vapor-líquido-líquido" (STATEVA e TSVETKOV, 1994). Entretanto, o cálculo dos pontos estacionários da função (TPD) é um problema desafiador para os métodos clássicos de otimização, devido a geometria da função (TPD).

Diversos métodos para localizar os pontos estacionários da função (TPD) estão disponíveis na literatura, por exemplo, os métodos baseados em homotopia, ver Sun e Seider (1995), Kangas et al. (2011) e Malinen et al. (2012). Em Wasylkiewicz et al. (1996), é apresentado um algoritmo que usa ideias de geometria diferencial e equações diferenciais. Os métodos desenvolvidos utilizando a análise intervalar são descritos em Hua et al. (1996, 1998a, 1998b). Em Henderson et al. (2014) os autores empregaram uma versão do PSO (Particle Swarm Optimization) equipado com uma técnica de polarização.

Em Sá Rêgo (2015), foram obtidos os minimizadores globais da função (TPD) para algumas misturas disponíveis na literatura. Para isso, foi utilizado um método de busca local proposto por Herskovits (1998) e chamado de algoritmo de direções viáveis e

pontos interiores (FDIPA). As estimativas iniciais para o FDIPA foram geradas utilizando a inicialização global topográfica. Esta metodologia mostrou-se eficiente em obter as soluções globais. O FDIPA equipado com o TGO foi utilizado também em Henderson et al. (2017) para o cálculo dos pontos estacionários da função (TPD).

Pontos críticos ordinários de uma mistura multicomponente

Um estado crítico de uma mistura termodinâmica é um estado de equilíbrio que ocorre entre regiões de estabilidade e instabilidade em relação ao número de fases. Neste estado, as fases coexistentes tornam-se indistinguíveis. Como consequência, suas propriedades físicas não apresentam diferença, por exemplo, no equilíbrio líquido-vapor um ponto crítico pode ser definido como o estado no qual as fases de vapor e líquido em equilíbrio se tornam indistinguíveis. Assim, o objetivo é determinar os pontos que descrevem a posição do estado crítico de uma mistura no espaço da configuração termodinâmica do sistema (HENDERSON et al., 2010).

A determinação dos pontos críticos é essencial para a simulação de processos de recuperação terciária do petróleo e as propriedades críticas são de fundamental importância nos projetos de reatores químicos e equipamentos de separação (RODRIGUES JÚNIOR, 2016). Entretanto, determinar os pontos críticos de forma experimental é uma tarefa geralmente dispendiosa (NICHITA e GOMEZ, 2010). Portanto, o uso de métodos computacionais é essencial para essa tarefa.

Para o cálculo dos pontos críticos, utiliza-se os critérios termodinâmicos para a criticalidade dos sistemas de fluidos, que foram estabelecidos primeiramente por Gibbs (1878). Em Heidemann e Khalil (1980), os autores propuseram condições de criticalidade alternativas baseados em condições de estabilidade, adotando uma expansão em série de Taylor da energia livre de Helmholtz nas variáveis pressão (P) e volume (V). Esta alternativa tinha por objetivo diminuir a complexibilidade dos cálculos computacionais. Nos últimos anos, diversos trabalhos têm sido publicados com o objetivo de reduzir ainda mais o custo computacional e facilitar a implementação deste problema, por exemplo, Michelsen (1980), Billingsley e Lam (1986), Eaton (1988), Kolár e Kojima (1996) e Henderson et al. (2013).

Em Henderson et al. (2013), os autores desenvolveram novas condições de criticalidade utilizando uma modificação da função distância do plano tangente de Gibbs, para obter um sistema de equações não lineares, nas variáveis temperatura (T) e pressão (P), cujas soluções são os possíveis pontos críticos de uma mistura para uma determinada composição. Assim, calculadas as soluções, é feito um teste de estabilidade para verificar se as fases estão coexistindo em equilíbrio em cada possível ponto crítico. Caso a mistura

seja estável, então a solução é considerada um ponto crítico.

Estimação dos parâmetros binários de modelos de energia livre de Gibbs de excesso

Os modelos de energia livre de Gibbs de excesso, são comumente expressos em termos do coeficiente de atividade dos compostos em equilíbrio onde uma ou mais fases líquidas estão presentes (PRAUSNITZ et al., 1986). Na modelagem do equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários, os modelos utilizados normalmente têm dois parâmetros binários dependentes da temperatura, veja por exemplo o Non-Random Two Liquid (NRTL) e UNIversal QUAsi-Chemical (UNIQUAC) (PRAUSNITZ et al., 1986). Aqui, serão estimados os parâmetros do modelo NRTL.

Os parâmetros binários podem ser determinados a partir das composições das fases em equilíbrio obtidos experimentalmente (SIMONI et al., 2007). Para isso, utiliza-se a condição suficiente para o equilíbrio termodinâmico que, neste caso, pode ser expressa em termos da igualdade de atividade (CALLEN, 1960). Estas igualdades constituem um sistema de duas equações com duas variáveis. Este sistema caracteriza os possíveis parâmetros do modelo. Observe que apesar da simplicidade do sistema de equações com apenas duas variáveis, resolver o mesmo é um problema desafiador devido ao grau de não linearidade das equações e a existência de várias soluções. Resolvido o sistema, é verificado quais soluções são adequadas para ser parâmetros do modelo. Para isso, utiliza-se a análise de estabilidade e se necessário uma análise gráfica da curva que descreve a energia livre de Gibbs.

Objetivos gerais

Utilizar o algoritmo TGO na solução de problemas termodinâmicos de otimização que surgem na simulação de processos de recuperação terciária do petróleo, nos projetos de reatores químicos e em processos da engenharia química e da indústria do petróleo, onde ocorre a previsão do número de fases e cálculos da composição, tais como processos de destilação e extração.

Objetivos específicos

1. Verificar a estabilidade termodinâmica de algumas misturas, através do cálculo dos pontos estacionários da função distância do plano tangente. Aqui, o problema de

resolver um conjunto de equações não lineares para obter os pontos estacionários da função TPD será reformulado como um problema de complementaridade. Para isso, utilizamos operações aritméticas básicas. Esta abordagem permite o uso de métodos tipo Newton que utilizam informações apenas de primeira ordem (NOCEDAL e WRIGHT, 1999), não sendo necessário o cálculo da Hessiana (ou aproximação) da função TPD.

2. Resolver o sistema de equações que caracteriza os possíveis pontos críticos, utilizando a teoria de complementaridade. Aqui, o problema de complementaridade associado ao problema dos pontos críticos, será resolvido utilizando o método FDA-NCP equipado com a inicialização global topográfica.

3. Calcular as soluções do sistema de equações que caracteriza os possíveis parâmetros do modelo NRTL, via minimização global. Para isso, utilizaremos o algoritmo de direções viáveis e pontos interiores (FDIPA) equipado com a inicialização global topográfica, para minimizar uma função de mérito cujos minimizadores globais coincidem com os possíveis parâmetros binários do modelo.

Contribuições

As formalizações dos problemas de análise de estabilidade de fase e cálculo dos possíveis pontos críticos, via complementaridade, não são encontradas na literatura, sendo estas portando importantes contribuições deste trabalho.

O cálculo dos possíveis parâmetros do modelo NRTL, utilizando o método FDIPA equipado com a inicialização global topográfica, é uma abordagem inédita na literatura, sendo uma importante contribuição científica do presente trabalho.

Organização dos capítulos

Este trabalho está organizado da seguinte forma:

No Capítulo 1 são apresentadas as notações, definições importantes e os teoremas que descrevem as condições necessárias e suficientes de otimalidade. Por fim, é formalizado o problema de complementaridade e mostrada a equivalência entre os problemas de complementaridade e os sistemas de equações com o número de variáveis igual ao de equações.

No Capítulo 2 são estudados os métodos de Newton, Quasi-Newton e direções viáveis. Em seguida, são descritos os métodos FDIPA (HERSKOVITS, 1998) e FDA-NCP

(MAZORCHE, 2007). Para busca linear é apresentado o critério de Armijo.

No Capítulo 3 é feita uma revisão da inicialização global topográfica. Também é apresentada a fórmula obtida em Henderson et al. (2015) para o cálculo do parâmetro k. Em seguida, é descrito o gerador de amostras uniformes chamado de sequência de Sobol (SOBOL, 1967). Para concluir o capítulo, é apresentado o algoritmo TGO.

No Capítulo 4 são descritos os problemas termodinâmicos estudados aqui. Também são apresentadas as formas complementares dos problemas de análise de estabilidade de fases e cálculo de pontos críticos.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados da aplicação do método FDIPA equipado com o TGO na análise de estabilidade de fase via minimização global. Estes resultados obtidos na dissertação de mestrado do autor, serão apresentados aqui com objetivo de facilitar a pesquisa dos leitores interessados no tema. Em seguida, são apresentados os resultados obtidos pelo método FDA-NCP equipado com a inicialização global topográfica no cálculo dos pontos estacionários da função TPD utilizando a teoria de complementaridade. Também é feita a comparação do desempenho desta metodologia com outras descritas na literatura.

No Capítulo 6 são mostrados os resultados dos cálculos dos pontos críticos de misturas multicomponentes. São descritos também os resultados dos testes de estabilidade para cada possível ponto crítico. Estes resultados foram calculados empregando o FDA-NCP equipado com o TGO através da teoria de complementaridade.

No Capítulo 7 são apresentados os resultados obtidos utilizando o método FDIPA equipado com o TGO na estimativa dos parâmetros binários do modelo NRTL. Também são apresentados os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de possíveis parâmetros e as análises gráficas realizadas.

Por fim, é feita a conclusão deste trabalho e são apresentadas as referências bibliográficas.

1 PRELIMINARES

Neste capítulo são apresentadas as notações e algumas definições. Em seguida, são estudadas as condições necessárias e suficientes de otimalidade. Por fim, é formalizado o problema de complementaridade e mostrada a equivalência entre os problemas de complementaridade e os sistemas de equações com o número de variáveis igual ao de equações.

1.1 Notações e Definições Básicas

Todos os vetores são considerados aqui como vetores colunas. O produto interno usual entre dois vetores é denotado por $\langle x, y\rangle$ e equivale ao produto matricial $x^T y$. Denota-se por $\|x\|$ a norma do vetor x no espaço Euclidiano n-dimensional, i.e.,

$$\|x\| = (x^T x)^{\frac{1}{2}} = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{1}$$

onde $x_i \in \mathbb{R}$ é a i-ésima componente do vetor x.

Definição 1: Uma matriz $A \in \mathbb{R}^{n\times n}$ diz-se simétrica se $A = A^T$.

Definição 2: Uma matriz simétrica $A \in \mathbb{R}^{n\times n}$ é semidefinida positiva se $\langle Ad, d\rangle \geqslant 0$ para todo $d \in \mathbb{R}^n \setminus \{0\}$. Se $\langle Ad, d\rangle \leqslant 0$ para todo $d \in \mathbb{R}^n \setminus \{0\}$, diz-se que a matriz é semidefinida negativa.

Definição 3: Uma matriz simétrica $A \in \mathbb{R}^{n\times n}$ é definida positiva se $\langle Ad, d\rangle > 0$ para todo $d \in \mathbb{R}^n \setminus \{0\}$. Se $\langle Ad, d\rangle < 0$ para todo $d \in \mathbb{R}^n \setminus \{0\}$, diz-se que a matriz é definida negativa.

Definição 4: Uma função $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ é dita diferenciável em $x \in \mathbb{R}^n$ se existe um vetor $\nabla f(x) \in \mathbb{R}^n$ e uma função $\varepsilon : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ tal que $\varepsilon(d) \to 0$ quando $\|d\| \to 0$ e para todo $d \in \mathbb{R}^n$

$$f(x + d) = f(x) + \nabla f(x)^T d + \|d\|\,\varepsilon(d). \tag{2}$$

O vetor $\nabla f(x)$ é o gradiente de f em x definido como

$$\nabla f(x) = \left(\frac{\partial f(x)}{\partial x_1}, ..., \frac{\partial f(x)}{\partial x_n}\right)^T. \tag{3}$$

As componentes $\frac{\partial f(x)}{\partial x_i}$, $i = 1, \ldots, n$, são as derivadas parciais de primeira ordem da função f. Se as derivadas parciais de f são todas contínuas, então a função f é dita continuamente diferenciável. A classe das funções com tal propriedade é representada por C^1.

Definição 5: A Hessiana de f em x é a matriz simétrica pertencente ao espaço $\mathbb{R}^{n\times n}$ cujos elementos são as derivadas parciais de segunda ordem da função f, ou seja,

$$\nabla^2 f(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_n x_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_1 x_n} & \cdots & \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x_n^2} \end{bmatrix}. \tag{4}$$

Definição 6: A função $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ é dita duas vezes diferenciável em $x \in \mathbb{R}^n$ se o vetor gradiente e a matriz Hessiana de f estiverem definidos em x e existir uma função $\varepsilon : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ tal que para todo $d \in \mathbb{R}^n$,

$$f(x+d) = f(x) + \nabla f(x)^T d + \frac{1}{2} d^T \nabla^2 f(x) d + \|d\| \, \varepsilon(d), \tag{5}$$

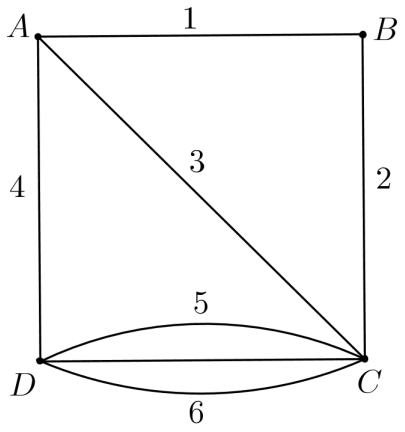
onde $\varepsilon(d) \to 0$ quando $\|d\| \to 0$. Se as derivadas parciais de segunda ordem de f são contínuas, então f é dita duas vezes continuamente diferenciável. A classe das funções com tal propriedade é representada por C^2.

Definição 7: Seja $g : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^m$ uma aplicação diferenciável em $x \in \mathbb{R}^n$, ou seja, as funções $g_i : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$, $i = 1, ..., m$, satisfazem em x a Definição 4. A matriz Jacobiana de g é definida como,

$$J_g = \begin{bmatrix} \frac{\partial g_1(x)}{\partial x_1}, & \cdots & \frac{\partial g_1(x)}{\partial x_n}, \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial g_m(x)}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial g_m(x)}{\partial x_n} \end{bmatrix}. \tag{6}$$

Definição 8: De acordo com Bollobás (1998), um grafo G consiste de um conjunto finito VG de elementos chamados vértices, um conjunto finito AG de elementos de ligação chamados arestas (arcos) e uma função de incidência ψG que associa a cada aresta $\bar{a}$ de G um par de vértices, não necessariamente distintos, chamados de extremos de $\bar{a}$. Na Fig. 1, temos um exemplo de grafo, com VG={A, B, C, D}, AG={1, 2, 3, 4, 5, 6} e $\psi G(1) = \{A, B\}$, $\psi G(2) = \{B, C\}$, $\psi G(3) = \{A, C\}$, $\psi G(4) = \{A, D\}$, $\psi G(5) = \{C, D\}$ e $\psi G(6) = \{C, D\}$.

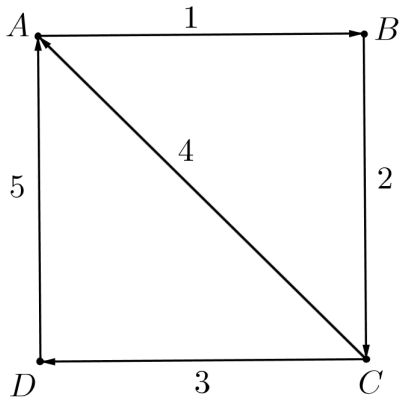
Figura 1 - Grafo G.



Legenda: Os vértices são indicados por {A, B, C, D}. As arestas são indicadas como {1, 2, 3, 4, 5, 6}.
Fonte: o autor, 2019.

Definição 9: Se a função de incidência ψG associa a cada aresta $\bar{a}$ de G um par ordenado de vértices de G, sendo o primeiro a extremidade inicial do arco e o outro a sua extremidade final, então o grafo G é dito direcionado (ou orientado). Na Fig. 2, temos um exemplo de grafo direcionado.

Figura 2 - Grafo direcionado G.



Legenda: Os vértices são indicados por {A, B, C, D}. As arestas (arcos) são indicadas como {1, 2, 3, 4, 5}.
Fonte: o autor, 2019.

1.2 Problema de Otimização

Seja f uma função real definida em $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$. O problema de otimização consiste em encontrar um minimizador (ou maximizador) de f no conjunto Ω e pode ser formulado como,

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } x \in \Omega. \tag{7}$$

O conjunto $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$ é chamado de Conjunto (ou Região) Viável do problema e f é chamada de função objetivo (ISMAILOV e SOLODOV, 2005). Quando $\Omega = \mathbb{R}^n$ dizemos que o problema (7) é irrestrito, e quando $\Omega \neq \mathbb{R}^n$ temos um problema com restrições. Caso a natureza das restrições e da função objetivo sejam lineares, o problema será de otimização linear, caso contrário, falamos de otimização não-linear (ISMAILOV e SOLODOV, 2005).

Na matemática não existe diferença relevante entre os problemas de minimização e maximização, no sentido de que todos os resultados obtidos para uma classe de problemas podem ser estendidos para outra classe. Por este motivo, estudaremos os problemas de minimização. Observe que o problema de maximização equivalente é maximize $-f(x)$ sujeito a $x \in \Omega$, onde $\min f(x) = -\max\ [-f(x)]$.

Definição 10: A região viável Ω do problema da Eq. (7) é definida aqui como

$$\Omega = \{x \in D \,|\, h(x) = 0,\, g(x) \leqslant 0\}, \tag{8}$$

onde $D \subset \mathbb{R}^n$, $h : D \to \mathbb{R}^l$ e $g : D \to \mathbb{R}^m$. Os números $l \geqslant 0$ e $m \geqslant 0$ são inteiros. Os pontos $x \in \Omega$ são chamados de pontos viáveis.

Definição 11: O ponto $x^* \in \Omega$ é um minimizador local do problema (7), se existe $\epsilon > 0$ tal que $f(x) \geqslant f(x^*)$, para todo $x \in \Omega \setminus \{x^*\}$ e $\|x - x^*\| < \epsilon$.

Definição 12: O ponto $x^* \in \Omega$ é chamado de minimizador global do problema (7), se $f(x) \geqslant f(x^*)$, para todo $x \in \Omega \setminus \{x^*\}$.

Definição 13: O valor ótimo do problema (7) é o número $v^* \in \mathbb{R}$ definido como

$$v^* = \inf_{x \in \Omega} f(x). \tag{9}$$

1.2.1 Condições de Otimalidade para Problemas Irrestritos

Consideramos agora o caso particular do problema descrito na Eq. (7) para $\Omega = \mathbb{R}^n$. Neste caso, o problema é reescrito como,

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } x \in \mathbb{R}^n. \tag{10}$$

Estudaremos as condições que são satisfeitas quando um ponto $x^* \in \mathbb{R}^n$ é um minimizador local do problema da Eq .(10) e as condições suficientes para que um ponto seja minimizador local, ver Chong e $\dot{Z}$ak (2001) e Ismailov e Solodov (2005). Vale observar que estas condições podem ser utilizadas para problemas restritos, desde que x^* pertença ao interior do conjunto viável.

Teorema 1: [Condição necessária de primeira ordem] Suponhamos que a função $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ seja diferenciável no ponto $x^* \in \mathbb{R}^n$. Se x^* é um minimizador local de f, então

$$\nabla f(x^*) = 0. \tag{11}$$

Definição 14: Os pontos que satisfazem a condição (11) são chamados de pontos estacionários para o problema (10).

Teorema 2: [Condição necessária de segunda ordem] Suponhamos que a função $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ seja duas vezes diferenciável no ponto $x^* \in \mathbb{R}^n$. Se x^* é um minimizador local de f, então a Eq. (11) é satisfeita e a matriz Hessiana de f no ponto x^* é semidefinida positiva.

Teorema 3: [Condição suficiente de segunda ordem] Seja $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$, duas vezes continuamente diferenciável em $x^* \in \mathbb{R}^n$. Se x^* é um ponto estacionário para o problema (10) e $\nabla^2 f(x^*)$ é definida positiva, então x^* é minimizador local do problema (10).

Os resultados apresentados para o problema de minimização (10), podem ser utilizados de maneira análoga para problemas de maximização. Para isso, nos teoremas 2 e 3 a matriz Hessiana de f em x^* deve ser semidefinida negativa e definida negativa, respectivamente.

1.2.2 Condições de Otimalidade para Problemas Restritos

Estudaremos agora as condições necessárias e condições suficientes para que um ponto x^* seja um minimizador local do problema de otimização restrita

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } x \in \Omega, \tag{12}$$

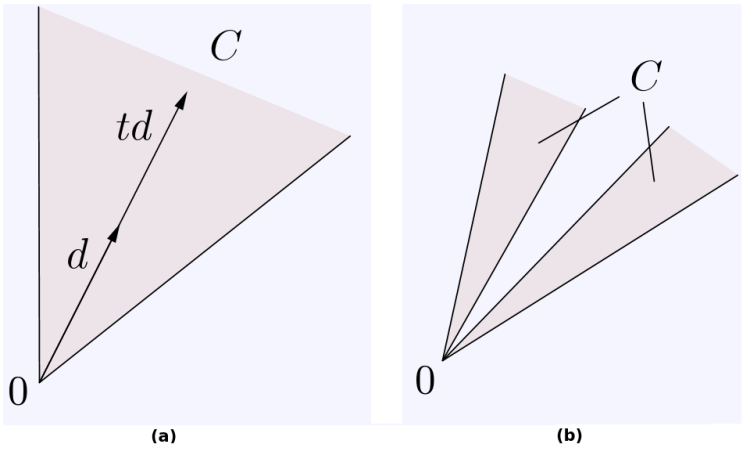
onde $\Omega \neq \mathbb{R}^n$ e $f : \Omega \to \mathbb{R}$, ver Chong e $\dot{Z}$ak (2001) e Ismailov e Solodov (2005).

Definição 15: Um conjunto $C \subset \mathbb{R}^n$ é chamado de cone se contém todos os múltiplos positivos de seus elementos, ou seja,

$$d \in C \Rightarrow td \in C \, \forall \, t \in \mathbb{R}_+. \tag{13}$$

Na Fig. 3 temos dois exemplos de cones no $\mathbb{R}^2$.

Figura 3 - Exemplos de cones.



Legenda: (a) Exemplifica um cone convexo e (b) um cone não convexo.
Fonte: o autor, 2019.

Definição 16: O vetor $d \in \mathbb{R}^n$, $d \neq 0$, é uma direção de descida de $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ em $x^* \in \mathbb{R}^n$, se existe $t_\delta > 0$ tal que $f(x^* + td) < f(x^*)$ para todo $t \in (0, t_\delta]$. O conjunto de todas as direções de descida de f em x^* é denotado por $\Omega_f(x^*)$.

Lema 1: Seja $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ uma função diferenciável em $x^* \in \mathbb{R}^n$ e d uma direção no $\mathbb{R}^n$ com $d \neq 0$. Então:

(a) $d \in \Omega_f(x^*) \Rightarrow \langle \nabla f(x^*), d \rangle \leqslant 0$.

(b) Se $d \in \mathbb{R}^n$ satisfaz $\langle \nabla f(x^*), d\rangle < 0$, então $d \in \Omega_f(x^*)$.

Na Definição 16, vimos que se d é uma direção de descida de $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ em $x^* \in \mathbb{R}^n$, então $f(x^* + td) < f(x^*)$. Entretanto, $x^* + td$ pode não ser um ponto viável para o problema. Por este motivo, é necessário o estudo das direções viáveis apresentadas a seguir.

Definição 17: O vetor $d \in \mathbb{R}^n$ é uma direção viável em relação ao conjunto Ω no ponto $x^* \in \Omega$ se existe $t_\delta > 0$ tal que,

$$x^* + td \in \Omega, \, \forall t \in [0, t_\delta]. \tag{14}$$

O conjunto das direções viáveis em relação a Ω no ponto x^*, denotado por $V_\Omega(x^*)$, é chamado de cone das direções viáveis.

Definição 18: Dizemos que $d \in \mathbb{R}^n$ é uma direção tangente em relação ao conjunto Ω no ponto $x^* \in \Omega$ se, para qualquer sequência $\{t_k\} \subset \mathbb{R}_+$, $\{t_k\} \to 0_+$, existe uma sequência $\{d_k\} \subset \mathbb{R}^n$, $\{d_k\} \to d$ tal que $x^* + t_k d_k \in \Omega$ para todo $k \in \mathbb{N}$. O conjunto de todas as direções tangentes ao conjunto Ω no ponto x^* é chamado de cone tangente, denotado aqui por $T_\Omega(x^*)$.

Definição 19: A direção $d \in \mathbb{R}^n$ é uma direção tangente de Bouligand em relação ao conjunto Ω no ponto $x^* \in \Omega$ se existem sequências $\{t_k\} \subset \mathbb{R}_+$, $\{t_k\} \to 0_+$, $\{d_k\} \subset \mathbb{R}^n$ e $\{d_k\} \to d$ tais que

$$x^* + t_k d_k \in \Omega \, \forall \, k \in \mathbb{N}. \tag{15}$$

Chama-se cone tangente de Bouligand, e denota-se por $B_\Omega(x^*)$, ao conjunto de todas as direções tangentes de Bouligand.

O resultado a seguir descreve uma condição necessária para que um ponto seja minimizador local do problema (12).

Teorema 4: [Condição necessária em forma primal] Sejam Ω um subconjunto do $\mathbb{R}^n$ e $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ uma função diferenciável em $x^* \in \Omega$. Se x^* é uma solução local do problema (12), então

$$\langle \nabla f(x^*), \, d\rangle \geqslant 0, \, \forall \, d \in B_\Omega(x^*). \tag{16}$$

Corolário 1: Se x^* é um ponto no interior de Ω e $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ é diferenciável em x^*. Então, a desigualdade (16) só pode ser verdadeira quando $\nabla f(x^*) = 0$.

O corolário anterior mostra que a condição descrita no Teorema 1, para o caso irrestrito, é um caso particular do Teorema 4.

Definição 20: Um ponto $x^* \in \Omega$ satisfazendo a desigualdade (16) é chamado de ponto estacionário do problema (12).

Teorema 5: [Condição suficiente em forma primal] Seja $f : \Omega \subset \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ uma função diferenciável em $x^* \in \Omega$. Se

$$\langle \nabla f(x^*),\, d \rangle > 0,\ \forall\, d \in B_\Omega(x^*) \setminus \{0\}, \tag{17}$$

então x^* é um minimizador local estrito do problema (12).

Definição 21: Uma restrição de desigualdade $g_i(x) \leqslant 0$, $i = 1, \ldots, m$, é dita ativa em $x^* \in \Omega$ se $g_i(x^*) = 0$. Caso $g_i(x^*) < 0$, a restrição é inativa em x^*. As restrições de igualdade $h_j(x) = 0$, $j = 1, \ldots, l$, são sempre ativas. O conjunto dos índices das restrições de desigualdade ativas em $x^* \in \Omega$ é denotado por

$$I(x^*) = \{i \,:\, g_i(x^*) = 0,\ i = 1,\ ...,\ m\}. \tag{18}$$

Definição 22: Um ponto $x^* \in \Omega$ é dito regular se os vetores $\nabla h_j(x^*)$, $\nabla g_i(x^*)$, $j = 1, \ldots, l$, $i = 1, \ldots, m$, formam um conjunto linearmente independente.

A seguir, definimos o conceito de Lagrangiana (LAGRANGE, 1788). Na otimização, a Lagrangiana é uma função que agrega informações da função objetivo e das restrições do problema. A condição clássica de otimalidade para o problema da Eq. (12) é dada em termos desta função.

Definição 23: Sejam $\lambda \in \mathbb{R}^l$ e $\mu \in \mathbb{R}^m$. A Lagrangiana do problema (12) é a função $L : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^l \times \mathbb{R}^m \to \mathbb{R}$, definida por

$$L(x,\, \lambda,\, \mu) = f(x) + \langle \lambda,\, h(x) \rangle + \langle \mu,\, g(x) \rangle, \tag{19}$$

onde λ e μ são chamados de multiplicadores de Lagrange associados ao ponto x.

Definição 24: O gradiente da função Lagrangiana para o problema (12) é a aplicação $G : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^l \times \mathbb{R}^m \to \mathbb{R}^n$, dada por

$$G(x,\, \lambda,\, \mu) = \nabla L_x(x,\, \lambda,\, \mu) = \nabla f(x) + (\nabla h(x))^T \lambda + (\nabla g(x))^T \mu, \tag{20}$$

onde $x \in \mathbb{R}^n$, $\lambda \in \mathbb{R}^l$ e $\mu \in \mathbb{R}^m$.

Definição 25: A Hessiana da função Lagrangiana associada ao problema da Eq. (12) é a função $H : \mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^l \times \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^{n \times n}$, definida por

$$H\,(x,\,\lambda,\,\mu) = \nabla^2 L_{xx}(x,\,\lambda,\,\mu) = \nabla^2 f(x) + (\nabla^2 h(x))^T \lambda + (\nabla^2 g(x))^T \mu. \tag{21}$$

Definição 26: Um ponto regular $x^* \in \mathbb{R}^n$ é um ponto de Karush-Kuhn-Tucker do problema (12), quando $x^* \in \Omega$ e existem $\lambda^* \in \mathbb{R}^l$ e $\mu^* \in \mathbb{R}^m_+$ tais que $\nabla L_x(x^*,\,\lambda^*,\,\mu^*) = 0$ e $\mu_i^* g_i\,(x^*) = 0$, com $i = 1, \ldots,\, m$.

O teorema a seguir é a generalização do Teorema dos multiplicadores de Lagrange, provado matematicamente por William Karush, Harold Kuhn e Albert Tucker, ver Karush (1939) e Kuhn e Tucker (1951). Este teorema é a base para o desenvolvimento do método FDIPA apresentado no próximo capítulo.

Teorema 6: [Condição necessária de otimalidade de Karush-Kuhn-Tucker (KKT)] Se $x^* \in \Omega$ é minimizador local do problema (12), então ele é um ponto KKT. Os pontos KKT e os multiplicadores de Lagrange associados, podem ser caracterizados pelo sistema de Karush-Kuhn-Tucker dado como

$$\begin{array}{rcl} \nabla L_x(x,\,\lambda,\,\mu) & = & 0 \\ h(x) & = & 0 \\ \mu & \geqslant & 0 \\ g(x) & \leqslant & 0 \\ \mu_i g_i(x) & = & 0 \end{array} \tag{22}$$

nas variáveis $x \in \mathbb{R}^n$, $\lambda \in \mathbb{R}^l$ e $\mu \in \mathbb{R}^m$.

1.3 Sistemas de Equações e Problema de Complementaridade

Seja $Q : \overline{\Omega} \subset \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ uma aplicação diferenciável definida por

$$Q(y) = \begin{bmatrix} q_1(y) \\ \vdots \\ q_n(y) \end{bmatrix}, \tag{23}$$

onde $\overline{\Omega} = \{y \in \mathbb{R}^n | l_i < y_i < u_i, i = 1, ..., n\}$. Consideremos o sistema de equações $Q(y) = 0$. De acordo com Nocedal e Wright (1999), resolver tal sistema é equivalente a resolver o seguinte problema de otimização,

$$\text{minimize } \overline{q}(y) \text{ sujeito a } y \in \overline{\Omega}, \tag{24}$$

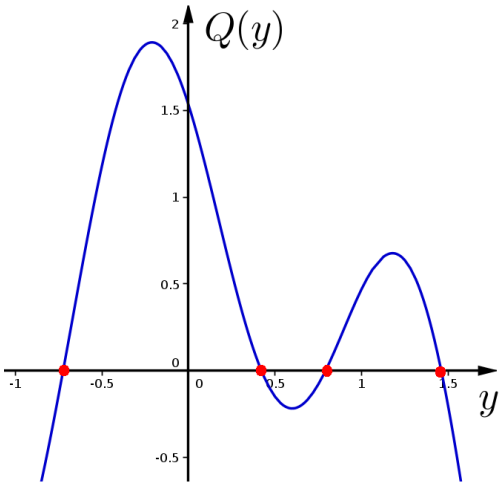
onde $\overline{q}: \overline{\Omega} \to \mathbb{R}$ é uma função de mérito dada por $\overline{q}(y) = \sum_{i=1}^{n} \left[W_i Q_i(y) Q_i(y)\right]$. Os valores $W_i \in \mathbb{R}$ são constantes de penalidade.

Para ilustrar este fato, consideremos a aplicação,

$$Q(y) = sen(4y - 10) - (y - 0,1)^2 + 1, \tag{25}$$

no intervalo $\overline{\Omega} = (-1; 1,6)$. Na Fig. 4 é apresentada a curva no plano descrita por Q. Observe que existem quatro pontos em $\overline{\Omega}$ tal que $Q(y) = 0$, são estes: $y_1 = -0,72$, $y_2 = 0,42$, $y_3 = 0,79$ e $y_4 = 1,46$.

Figura 4 - Gráfico de $Q(y)$ no domínio $[-1; 1,6]$.



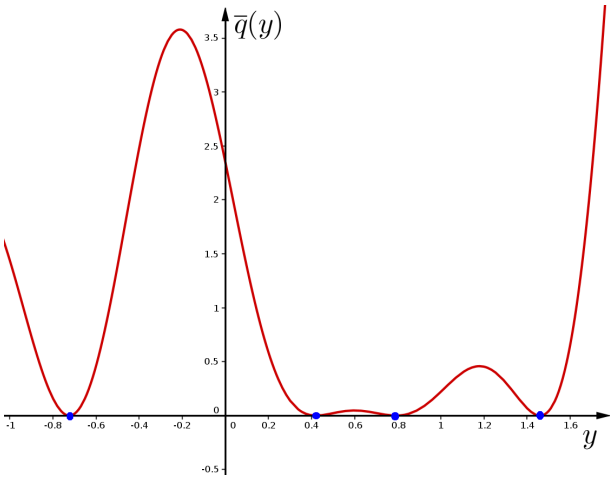
Legenda: Os círculos (●) sobre o eixo y indicam as raízes de Q(y).
Fonte: o autor, 2019.

A função de mérito $\overline{q}(y)$ correspondente a $Q(y)$ com $W_1 = 1$ é dada por

$$\overline{q}(y) = \left[sen(4y - 10) - (y - 0,1)^2 + 1\right]^2. \tag{26}$$

O gráfico descrito por $\overline{q}(y)$ é apresentado na Fig. 5.

Figura 5 - Gráfico da função de mérito $\overline{q}(y)$ associada a $Q(y)$.



Legenda: Os círculos (•) sobre o eixo y indicam os minimizadores globais de $\overline{q}(y)$ que correspondem as raízes de Q(y).
Fonte: o autor, 2019.

Observe que existem quatro pontos em $\overline{\Omega} = (-1;\ 1,6)$ que minimizam $\overline{q}(y)$. Estes pontos coincidem com os zeros de $Q(y)$.

Se definirmos $y_i = x_i\,(u_i - l_i) + l_i$, com $x_i \in (0,1)$, podemos obter um novo sistema $\overline{Q}(x) = 0$, equivalente ao anterior, com

$$\overline{Q}(x) = \begin{bmatrix} \overline{W}_1 Q_1^2(X(u-l)+l) \\ \vdots \\ \overline{W}_n Q_n^2(X(u-l)+l) \end{bmatrix}, \tag{27}$$

onde X é a matriz diagonal dada por $X_{ii} = x_i$, $i = 1, ..., n$. Os valores $\overline{W}_i \in \mathbb{R}$, $i = 1, \ldots, n$, são constantes de penalidade.

No presente trabalho, não seguiremos o caminho clássico de solucionar o sistema de equações $\overline{Q}(x) = 0$ via otimização. Aqui, utilizaremos a teoria de complementaridade para reformular este sistema. Tal modificação é útil quando o sistema é definido por funções que exibem dificuldades de natureza numérica e/ ou geométrica. Nesses casos, métodos como o Newton clássico apresentam dificuldades na busca da solução (NOCEDAL e WRIGHT, 1999). Ressaltamos ainda, que esta abordagem é inédita na literatura.

A seguir, descrevemos o problema de complementaridade.

Definição 27: Seja $\overline{F} : \Omega \subseteq \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ uma aplicação diferenciável. O problema de complementaridade consiste em determinar um ponto $x \in \mathbb{R}^n$ tal que

$$x_i \geqslant 0,\ \overline{F}_i(x) \geqslant 0 \text{ e } x \bullet \overline{F}(x) = 0,\ i = 1,\ \ldots,\ n, \tag{28}$$

onde $x \bullet \overline{F}(x)$ é o produto de Hadamard (STYAN, 1973) definido como

$$x \bullet \overline{F}(x) = \begin{bmatrix} x_1\overline{F}_1(x) \\ \vdots \\ x_n\overline{F}_n(x) \end{bmatrix}. \tag{29}$$

Definição 28: Quando $\overline{F} : \Omega \subseteq \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ é uma função linear, temos o problema de complementaridade linear (LCP). Caso contrário temos um problema de complementaridade não linear (NCP).

Definição 29: O conjunto viável de $\overline{F} : \Omega \subseteq \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ é dado por

$$\Omega = \left\{ x \in \mathbb{R}^n \mid x_i \geqslant 0,\ \overline{F}_i(x) \geqslant 0,\ i = 1,\ \ldots,\ n \right\} \tag{30}$$

Definição 30: Uma solução do problema descrito na Eq. (28) é dita degenerada se para algum índice i temos $x_i = 0$ e $\overline{F}_i(x) = 0$, $i = 1,\ \ldots,\ n$.

Definição 31: Uma solução do problema descrito na Eq. (28) é dita não degenerada se para todo índice i temos $x_i + \overline{F}_i(x) \neq 0$, $i = 1,\ \ldots,\ n$.

Sejam $\overline{Q}$ e F aplicações diferenciáveis do $\mathbb{R}^n$ no $\mathbb{R}^n$, onde $\overline{Q}$ é dado pela Eq. (27) e F é definida como

$$F(x) = \begin{bmatrix} \frac{\overline{Q}_1(x)}{x_1} \\ \vdots \\ \frac{\overline{Q}_n(x)}{x_n} \end{bmatrix}, \tag{31}$$

com $x_i \in (0, 1)$. Note que $F(x) = 0 \Leftrightarrow \overline{Q}(x) = 0 \Leftrightarrow Q(y) = 0$. O Teorema 7 descrito a seguir, mostra que resolver o problema de complementaridade associado a $F(x)$ é equivalente a solucionar o sistema de equações $Q(y) = 0$.

Teorema 7: Seja $F(x)$ definida de acordo com a Eq. (31), com $x_i \in (0, 1)$, $i = 1, \ldots, n$. Então, $F(x^*) = 0$ se, e somente se, x^* é solução não degenerada do problema de complementaridade associado a $F(x)$.

Demonstração: ($\Rightarrow$) Considerando $F(x^*) = 0$, temos que $F(x^*) \geqslant 0$, $x_i^* F_i(x^*) = 0$ e $x_i^* > 0$, $i = 1$, ..., n. Portanto x^* é uma solução não degenerada do problema de com-

plementaridade associado a $F(x)$. ($\Leftarrow$) Supondo que $x_i^* F_i(x^*) = 0$, $F_i(x^*) \geqslant 0$ e $x_i^* > 0$, $i = 1$, ..., n. Como $x_i^* F_i(x^*) = 0 \Rightarrow F_i(x^*) = 0$ temos, $F(x^*) = 0$. □

Assim, dado um sistema $Q(y) = 0$ com n equações e n variáveis definidas em uma caixa qualquer, podemos obter um sistema equivalente $F(x) = 0$ com $x_i \in (0, 1)$, $i = 1, \ldots, n$, cujas soluções podem ser obtidas resolvendo o seguinte problema: Obter x, tal que,

$$F_i(x) \geqslant 0 \text{ e } x \bullet F(x) = 0, \; i = 1, \; \ldots, \; n, \tag{32}$$

onde $F(x)$ é dado pela Eq. (31).

A metodologia descrita aqui, para solução de sistemas de equações lineares via complementaridade, será aplicada para solução dos problemas de análise de estabilidade de fases e cálculo de pontos críticos, apresentados nas Seções 4.1 e 4.2, respectivamente.

Nas últimas décadas vários métodos têm sido desenvolvidos para resolver os problemas de complementaridade, dentre os quais podemos citar, Mangasarian (1976), Chen e Mangasarian (1996), Ferris e Kanzow (2002) e Mazorche e Herskovits (2007). Neste trabalho, o problema de complementaridade da Eq. (32), será resolvido utilizando o método de direções viáveis chamado Feasible Direction Algorithm - Nonlinear Complementary Problem (FDA-NCP) desenvolvido por Mazorche (2007) para solucionar problemas de complementaridade via a minimização de uma função potencial.

Este método, descrito na Seção 2.7, utiliza apenas as derivadas primeiras, enquanto que os métodos do tipo Newton para resolver o problema da Eq. (24) usam informações de segunda ordem (NOCEDAL e WRIGHT, 1999). As estimativas iniciais para o FDA-NCP serão obtidas utilizando a inicialização global topográfica.

2 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os métodos FDIPA e FDA-NCP. Inicialmente é estudado o Critério de Armijo, utilizado tanto no FDIPA quanto no FDA-NCP. Em seguida, são apresentados os métodos de Newton e Quasi-Newton. Também é apresentado o algoritmo de um método de direções viáveis generalizado. Por fim, são descritos os métodos FDIPA (HERSKOVITS, 1998) e FDA-NCP (MAZORCHE, 2007).

2.1 Métodos de Descida

Consideremos o problema descrito na Eq. (10). De acordo com Ismailov e Solodov (2007), uma estratégia natural de minimização é tomar a cada iteração, uma direção de descida $d_k \in \mathbb{R}^n$, um passo $t_k > 0$, e definir o novo ponto como $x_{k+1} = x_k + t_k d_k$, tal que, a sequência $\{f(x_k)\}$ de valores da função objetivo seja monótona decrescente. Métodos deste tipo são chamados métodos de descida. Observe que o cálculo exato do valor t_k que minimiza f na direção d_k exige um elevado custo computacional. Para contornar este problema, é feita uma busca linear inexata, obtendo assim um passo t_k sub-ótimo que permite um decréscimo (suficiente) da função objetivo sem grandes custos. A seguir, é apresentado o critério de decréscimo de Armijo.

2.1.1 Critério de Armijo

Seja $d_k \in \mathbb{R}^n$ uma direção de descida de f em x_k. Dada a função $\phi(t) = f(x_k + td_k)$, com $\phi'(0) = [\nabla f(t)]^T d_k$, o objetivo é computar um comprimento de passo que resulta num decréscimo suficiente da função f em relação ao valor $f(x_k)$ (NOCEDAL E WRIGHT, 1999). Para isso, utiliza-se o seguinte algoritmo.

Algoritmo 1- Critério de Armijo

Passo 1. (Inicialização)
1.1 Escolher η_1, $\upsilon \in (0,1)$, $t_0 > 0$.
1.2 Tomar $t = t_0$.
Passo 2. Calcular $\phi(t)$ e $t\phi'(0)\eta_1$.
Passo 3. Se $\phi(t) \leqslant t\phi'(0)\eta_1$ é satisfeita, $t_k = t$. Pare.
Caso contrário, tomamos $t = \upsilon t$. Retornar ao Passo 2.

O critério de Armijo será empregado na busca linear dos algoritmos FDIPA e

FDA-NCP que serão apresentados ainda neste capítulo.

2.2 Método de Newton

Consideremos o sistema de equações não lineares

$$F(x) = 0, \tag{33}$$

onde $F : \Omega \subseteq \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$ é uma aplicação diferenciável. Aproximando a Eq. (33) pela sua linearização em torno de x_k temos,

$$F(x_k) + J_F(x_k)(x_{k+1} - x_k) = 0, \tag{34}$$

onde $x_k \in \mathbb{R}^n$ é uma aproximação de alguma solução x^* do sistema. A Eq. (34) é chamada de iteração do método de Newton, ver Ismailov e Solodov (2007) e Luenberger (1984). O algoritmo do método de Newton é descrito a seguir.

Algoritmo 2- Método de Newton

Passo 1. (Inicialização)
1.1 Escolher $x_0 \in \Omega$.
1.2 Tomar $k = 0$.
Passo 2. Calcular $x_{k+1} \in \mathbb{R}^n$ como solução do sistema de equações lineares dado na Eq. (34).
Passo 3. Se o critério de parada foi satisfeito. Pare.
Passo 4. Caso contrário faça $k = k + 1$ e retorne ao Passo 2.

Sejam $x^* \in \mathbb{R}^n$ uma solução do sistema $F(x) = 0$ e $x_0 \in \mathbb{R}^n$ um ponto inicial suficientemente próximo a x^*. Supondo que $F : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$ seja diferenciável numa vizinhança de x^*, com derivada contínua neste ponto, tal que, $\det J_F(x^*) \neq 0$. Então, o método de Newton descrito no algoritmo 2, gera uma sequência $\{x_k\}$ bem definida que converge para x^* (ISMAILOV e SOLODOV, 2007).

O método de Newton para solução de sistemas de equações não lineares, serve como base para o desenvolvimento dos métodos FDIPA e FDA-NCP que serão descritos neste capítulo.

2.2.1 Método de Newton para Otimização Irrestrita

Seja $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ uma função duas vezes diferenciável em $\mathbb{R}^n$. A aproximação $P_{2_f}(x)$ para f em torno de $x_k \in \mathbb{R}^n$, é dada pelo polinômio de Taylor de ordem 2 (ISMAILOV e SOLODOV, 2007), definido como,

$$f(x) \approx f(x_k) + \langle F(x_k), (x - x_k)\rangle + \frac{1}{2}\langle J_F(x_k)(x - x_k), (x - x_k)\rangle = P_{2_f}(x), \tag{35}$$

onde $F(x_k) = \nabla f(x_k)$, $J_F(x_k) = \nabla^2 f(x_k)$. A derivada de $P_{2_f}(x)$ em x é dada por,

$$F(x) \approx F(x_k) + J_F(x_k)(x - x_k) = P'_{2_f}(x). \tag{36}$$

Pelo teorema 1, vemos que os pontos estacionários de f satisfazem a igualdade $\nabla f(x) = 0 = F(x)$. Logo, como $P_{2_f}(x)$ aproxima f, podemos aproximar a igualdade do teorema 1 por $P'_{2_f}(x) = 0$. Assim, se $x_k \in \mathbb{R}^n$ é uma aproximação de um ponto estacionário x^* do problema (10), a próxima aproximação x_{k+1} é obtida resolvendo o sistema de equações lineares,

$$\nabla f(x_k) + \nabla^2 f(x_k)(x_{k+1} - x_k) = 0. \tag{37}$$

Supondo que em cada iteração k, a matriz $\nabla^2 f(x_k)$ seja não-singular, obtemos o seguinte esquema iterativo,

$$x_{k+1} = x_k - [\nabla^2 f(x_k)]^{-1}\nabla f(x_k). \tag{38}$$

O algoritmo a seguir, descreve o método de Newton para otimização irrestrita. Neste método, é utilizada a fórmula descrita na Eq. (38).

Algoritmo 3- Método de Newton para Otimização Irrestrita

Passo 1. (Inicialização)
  1.1 Escolher $x_0 \in \Omega$.
  1.2 Tomar $k = 0$.
Passo 2. Calcular $x_{k+1} \in \mathbb{R}^n$ de acordo com a fórmula da Eq. (38).
Passo 3. Se critério de parada foi satisfeito. Pare.
Passo 4. Caso contrário. Faça $k = k + 1$ e retorne ao Passo 2.

Supondo que $f : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ é duas vezes diferenciável numa vizinhança do ponto $x^* \in \mathbb{R}^n$ com segunda derivada contínua neste ponto, onde x^* é um ponto estacionário do problema descrito na Eq. (10), que satisfaz a condição suficiente de segunda ordem dada no Teorema 3. Então, para um ponto inicial $x_0 \in \mathbb{R}^n$ suficientemente próximo a x^*, o Algoritmo 3 gera uma sequência $\{x_k\}$ bem definida e que converge para x^*.

2.3 **Métodos Quasi-Newton**

Os métodos quasi-Newton para problemas de otimização irrestrita são dados pelo esquema iterativo

$$\begin{aligned} d_k &= -Q_k \nabla f(x_k), \\ \alpha_k &= \arg\min f(x_k + \alpha d_k), \\ x_{k+1} &= x_k + \alpha_k d_k, \end{aligned} \tag{39}$$

onde $k \in \mathbb{Z}_+$, $\alpha \geqslant 0$ e $Q_k \in \mathbb{R}^{n \times n}$, ver Bertsekas (1999). A matriz Q_k é uma matriz simétrica definida positiva.

Dada uma solução x^* do problema descrito na Eq. (10), os métodos quasi-Newton geram uma sequência de matrizes $\{Q_k\}$ que para valores suficientemente grandes de k se aproximam, num certo sentido, da matriz $[\nabla^2 f(x^*)]^{-1}$. Mais precisamente, a sequência $\{Q_k\}$ satisfaz a condição de Dennis-Moré, ver Ismailov e Solodov (2007).

Sejam dados os vetores $r_k = x_{k+1} - x_k \in \mathbb{R}^n$ e $s_k = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k) \in \mathbb{R}^n$. Em geral, as matrizes Q_{k+1} dos métodos quasi-Newton são determinadas de forma a satisfazer a seguinte equação,

$$Q_{k+1} s_k = r_k. \tag{40}$$

A Eq. (40) é chamada de equação quasi-Newton (ISMAILOV e SOLODOV, 2007). Os métodos quasi-Newton (BERTSEKAS, 1999) mais populares definem Q_{k+1} pela equação

$$Q_{k+1} = Q_k + \frac{r_k (r_k)^T}{(r_k)^T s_k} - \frac{(Q_k s_k)(Q_k s_k)^T}{(s_k)^T Q_k s_k} + \xi_k \tau_k \nu_k (\nu_k)^T, \tag{41}$$

onde

$$\begin{cases} \nu_k &= \frac{r_k}{(r_k)^T s_k} - \frac{Q_k s_k}{\tau_k} \\ \tau_k &= (s_k)^T Q_k s_k \end{cases}, \tag{42}$$

e $\xi_k \in \mathbb{R}$ satisfaz, para todo $k \in \mathbb{Z}$, $k > 0$,

$$0 \leqslant \xi_k \leqslant 1. \tag{43}$$

O primeiro método quasi-Newton é o de Davidon-Fletcher-Powell (DFP), proposto originalmente por William C. Davidon e depois estudada, implementada e popularizada por Roger Fletcher e Michael J. D. Powell, ver Davidon (1959) e Fletcher e Powell (1963/1964). Neste método, o parâmetro ξ da Eq. (41) é igual a zero para todo k e Q_0 uma matriz simétrica definida positiva arbitrária.

O método de atualização DFP, apesar de ser muito eficaz, foi rapidamente substituído pelo método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS), ver Broyden (1970), Goldfarb (1970) e Shanno (1970). O BFGS é considerado atualmente o mais eficiente. Neste método, o parâmetro ξ da Eq. (41) é igual a 1 para todo k. Assim, a matriz Q_{k+1} é definida como,

$$Q_{k+1} = Q_k + \frac{(r_k - Q_k s_k)(r_k)^T + r_k(r_k - Q_k s_k)^T}{(r_k)^T s_k} - \frac{[(s_k)^T(r_k - Q_k s_k)]r_k(r_k)^T}{((r_k)^T s_k)^2}. \quad (44)$$

Consideremos a matriz $Q_k \in \mathbb{R}^{n\times n}$, simétrica definida positiva, onde $H_k = Q_k^{-1}$. Se Q_{k+1} é uma matriz gerada pela fórmula da Eq. (44) e H_{k+1} uma matriz não-singular gerada por

$$H_{k+1} = H_k + \frac{s_k(s_k)^T}{(s_k)^T r_k} - \frac{(H_k r_k)(H_k r_k)^T}{(r_k)^T H_k r_k}. \quad (45)$$

Então, Q_{k+1} é não-singular e tem-se que $H_{k+1} = Q_{k+1}^{-1}$, ou seja, uma atualização BFGS para Q_k corresponde a uma atualização DFP para H_k (ISMAILOV e SOLODOV, 2007).

2.4 **Método de Direções Viáveis**

Consideremos o problema de minimização

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } x \in \Omega, \quad (46)$$

com $\Omega = \{x \in \mathbb{R}^n \,|\, g(x) \leqslant 0\}$, $g : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^m$. Os métodos de direções viáveis são métodos iterativos onde os pontos x_k, obtidos a cada iteração, pertencem a Ω, ver Sun e Yuan (2006). Assim, dado um ponto $x_k \in \Omega$, o método determina uma direção $d_k \in \Omega_f(x_k) \cap V_\Omega(x_k)$ para o qual existe um comprimento de passo $t_k > 0$, tal que,

$$f(x_k) < f(x_k + t_k d_k), \quad k \in \mathbb{Z},\, k > 0, \quad (47)$$

onde o valor t_k é determinado através de uma busca linear. As etapas de um método de direções viáveis genérico são mostradas no algoritmo a seguir.

Algoritmo 4- Método de direções viáveis

Passo 1. (Inicialização)

1.1 Escolher $x_0 \in \Omega$, $\epsilon_1 > 0$. Escolher uma regra de busca linear que será utilizada para o cálculo de comprimento do passo t_k e os parâmetros associados.

1.2 Faça $k = 0$.

Passo 2. Calcular $d_k \in \Omega_f(x_k) \cap V_\Omega(x_k)$.

Passo 3. Se $\|d_k\| \leqslant \epsilon_1$. Pare.

Caso contrário, calcular t_k utilizando a regra escolhida.

Passo 4. Definir $x_{k+1} = x_k + t_k d_k$.

Passo 5. Tomar $k = k + 1$, e retornar ao Passo 2.

No Passo 2, a direção de busca pode ser calculada como solução do problema de minimização

$$\text{minimize } \left\{\text{máximo } \{[\nabla f(x_k)]^T d;\ \psi(d)\}\right\},\ d \in \mathbb{R}^n,\ |d_j| \leqslant 1,\ j \in [1, n]\,, \tag{48}$$

onde $\psi = \text{máximo } \left\{[\nabla g_i(x_k)]^T\, d\right\}$, $i \in I(x_k)$.

2.5 Algoritmo de direções viáveis e pontos interiores (FDIPA)

Nesta seção, apresentamos um algoritmo de direções viáveis, onde as direções são definidas a partir de pontos no interior da região viável. Métodos deste tipo, tornaram-se bastante populares a partir dos anos 80, com apresentação de um algoritmo proposto por Narendra K. Karmarkar, ver Karmarkar (1984). Esses métodos possuem complexidade polinomial e atingem uma solução ótima atravessando o interior da região viável (MORALES et al., 2003). A sequência de pontos gerados pelos métodos de pontos interiores convergem para um mínimo local que satisfaz, em forma estrita, as restrições de desigualdade do problema. As melhores propriedades de complexidade dos métodos de pontos interiores os fazem atualmente os mais indicados para problemas de grande porte (MORALES et al., 2003).

Consideremos o problema de otimização não linear com restrições de desigualdade, dado por

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } g_i(x) \leqslant 0,\ i = 1, ..., m, \tag{49}$$

onde $f(x)$ e $g(x)$ são funções reais de n variáveis reais, $x = (x_1, \ldots, x_n)^T$. Aqui, f e g são por hipótese funções suaves, mas não necessariamente convexas.

Para atender essa ampla classe de problemas de otimização, usaremos um método muito robusto e eficiente, chamado de Algoritmo de Direções Viáveis e Pontos Interiores, proposto por Herskovits (1998). Começaremos a apresentação deste método de ponto

interior escrevendo o problema descrito na Eq. (49) na forma

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } x \in \Omega, \tag{50}$$

onde o conjunto viável do problema de otimização mostrado na Eq. (50) é, por hipótese, um subconjunto limitado do $\mathbb{R}^n$, dado por

$$\Omega = \{x \in \mathbb{R}^n;\, g_i(x) \leqslant 0,\, \forall\, i = 1,\, ...,\, m\}. \tag{51}$$

Hipótese 1: Todo $x \in \Omega$ é um ponto regular deste conjunto viável, ver definição 22.

Assim, se $x \in \Omega$ é um minimizador local de f em Ω, as condições de otimalidade KKT do problema são dadas por

$$\nabla f(x) + \nabla g(x)\mu \;=\; 0, \tag{52}$$

$$G(x)\mu \;=\; 0, \tag{53}$$

$$g(x) \;\leqslant\; 0, \tag{54}$$

$$\mu \;\geqslant\; 0, \tag{55}$$

onde $G(x) \in \mathbb{R}^{m\times m}$ denota a matriz diagonal definida como $G_{ii}(x) = g_i(x)$, para todo $i = 1,\, ...,\, m$.

As Eqs. (52)-(53) descrevem um sistema não linear de equações em (x, μ). Dados $\mu > 0$ e $x \in \Omega^0$, onde Ω^0 denota o interior de Ω, ou seja, $\Omega^0 = \{x \in \mathbb{R}^n;\, g(x) < 0\}$. Aplicando o método de Newton para resolver este sistema não linear, com o ponto inicial(x, μ), obtemos uma nova estimativa (x_α, μ_α) que é solução do seguinte sistema linear,

$$\begin{bmatrix} B(x,\,\mu) & \nabla g(x) \\ M\nabla g(x)^T & G(x) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_\alpha - x \\ \mu_\alpha - \mu \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla f(x) + \nabla g(x)\mu \\ G(x)\mu \end{bmatrix}. \tag{56}$$

Aqui, $M \in \mathbb{R}^{m\times m}$ é a matriz diagonal definida por $M_{ii} = \mu_i \neq 0$, $i = 1,\, ...,\, m$. A matriz $B(x,\, \mu)$ é igual a hessiana $H(x,\, \mu) = \nabla^2 L_{xx}(x,\, \mu) = \nabla^2 f(x) + \sum_{i=1}^{m} \nabla^2 g_i(x)\mu_i$, ou ainda, uma aproximação quasi-Newton de $H(x,\, \mu)$.

O método proposto por Herskovits gera sequências de pontos em Ω^0 com valores decrescentes da função objetivo f, que converge para o conjunto de pontos KKT. Assim, em cada iteração, este método de direções viáveis e pontos interiores realiza uma busca linear em uma direção de descida de f, que é também uma direção viável do problema apresentado na Eq. (50). Entretanto, para haver convergência global é necessária a seguinte hipótese.

Hipótese 2: Em cada iteração $B(x,\, \mu)$ é uma matriz simétrica definida positiva.

Seja $d_\alpha \in \mathbb{R}^n$ uma direção definida por $d_\alpha = x_\alpha - x$. O sistema apresentado na Eq. (56) pode ser escrito na seguinte forma equivalente

$$B(x,\, \mu)d_\alpha \;+\; \nabla g(x)\mu_\alpha \;=\; -\nabla f(x)\;, \tag{57}$$

$$M\nabla g(x)^T d_\alpha \;+\; G(x)\mu_\alpha \;=\; 0\;, \tag{58}$$

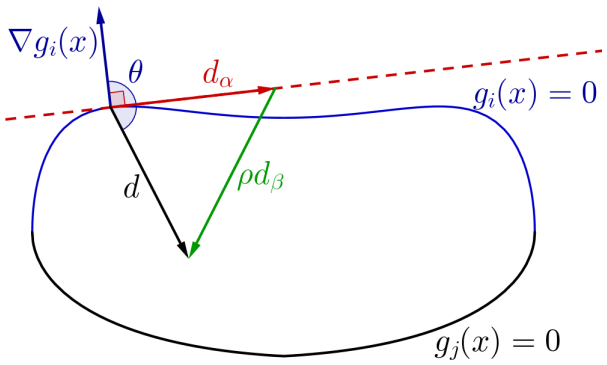
onde μ_α é uma nova estimativa do vetor de multiplicadores de Lagrange. Se o método de Newton, cuja iteração é dada na Eq. (56), convergir para um ponto x^*, então $d_\alpha \to 0$, quando $x_\alpha \to x^*$.

De acordo com Herskovits (1998), o vetor d_α pode não ser uma direção viável para o problema de minimização com restrições descrito na Eq. (50). De fato, para observar esta possibilidade, primeiramente escrevemos a Eq. (58) na forma equivalente

$$\mu_i \nabla g_i(x)^T d_\alpha \;+\; g_i(x)\mu_{\alpha_i} \;=\; 0,\; \forall\, i = 1,\, ...,\, m. \tag{59}$$

Em seguida, suponhamos que g_i seja uma restrição ativa em x, ou seja, $g_i(x) = 0$. Caso $\mu_i > 0$, então a partir da Eq. (59) obtemos $\nabla g_i(x)^T d_\alpha = 0$. Neste caso, conforme descrito na Fig. 6, a direção d_α é tangente a restrição g_i, em x. Note que nessas circunstâncias, o vetor d_α pode não ser uma direção viável do problema formulado na Eq. (50).

Figura 6 - Direção d_α tangente a restrição g_i.



Legenda: O vetor $\nabla g_i(x)$ indica o gradiente de $g_i(x)$ e é ortogonal a curva $g_i(x) = 0$. O vetor ρd_β é um vetor de deflexão. O vetor d é obtido pela soma de d_α com ρd_β.
Fonte: o autor, 2019.

A direção d_α é de descida para o problema da Eq. (50), ou seja, $\nabla f(x)^T d_\alpha < 0$ (HERSKOVITS, 1998). De fato, o produto escalar de ambos os lados da Eq. (57) com

d_α, resulta na seguinte igualdade,

$$- \; d_\alpha^T B(x,\, \mu) d_\alpha \;\; - \;\; d_\alpha^T \nabla g(x) \mu_\alpha \;\; = \;\; \nabla f(x)^T d_\alpha \; . \tag{60}$$

Por outro lado, partindo da Eq. (58), temos

$$- \; d_\alpha^T \nabla g(x) \;\; = \;\; \mu_\alpha^T M^{-1} G(x). \tag{61}$$

Combinando as Eqs. (60) e (61) obtemos

$$- \; d_\alpha^T B(x,\, \mu) d_\alpha \;\; + \;\; \mu_\alpha^T M^{-1} G(x) \mu_\alpha \;\; = \;\; \nabla f(x)^T d_\alpha \; . \tag{62}$$

Observe que $\mu_\alpha^T M^{-1} G(x) \mu_\alpha \; = \; \sum_{i=1}^{m} \mu_{\alpha_i}^2 G_{ii} M_{ii}^{-1}$, onde $G_{ii} M_{ii}^{-1} \; < \; 0$. Logo, a matriz $M^{-1} G(x)$ é definida negativa. Assim, usando a Eq.(62) e a Hipótese 2, temos que $\nabla f(x)^T d_\alpha < 0$.

Esta propriedade mostra que apesar do vetor d_α ter potencial para ser uma direção de busca para o problema, é necessário primeiro garantir a sua viabilidade.

Para contornar este problema, Herskovits (1998) propõe a solução de um sistema linear adicional nas novas variáveis d e $\overline{\mu}$, dado por

$$B(x,\, \mu) d \;\; + \;\; \nabla g(x) \overline{\mu} \;\; = \;\; -\nabla f(x), \tag{63}$$

$$M \nabla g(x)^T d \;\; + \;\; G(x) \overline{\mu} \;\; = \;\; -\rho \mu, \tag{64}$$

onde ρ é um escalar positivo, e $\overline{\mu}$ é a nova estimativa de μ.

Para compreender a ideia geométrica por trás deste procedimento, escrevemos a Eq. (64) na seguinte forma equivalente

$$\mu_i \nabla g_i(x)^T d \;\; + \;\; g_i(x) \overline{\mu_i} \;\; = \;\; -\rho \mu_i, \text{ com } \mu_i > 0, \; i = 1, \, ..., \, m. \tag{65}$$

Se $g_i(x) = 0$, então partindo da Eq. (65), obtemos $\nabla g_i(x)^T d = -\rho < 0$. Consequentemente, o novo vetor d não é tangente a restrição $g_i(x)$, em x. Além disso,

$$\cos\theta \, \| \nabla g_i(x) \| \, \| d \| = \nabla g_i(x)^T d < 0, \tag{66}$$

onde θ é o ângulo entre os vetores $\nabla g_i(x)$ e d. Logo, como ilustrado na Fig. 6, $\frac{\pi}{2} < \theta < \frac{3\pi}{2}$. Por esse motivo, o vetor d aponta para o interior do conjunto Ω. Assim, esta nova direção d é uma direção viável do problema descrito na Eq. (50). Resumidamente, de acordo com a Fig. 6, a adição do vetor negativo $-\rho\mu$ ao lado direito da Eq. (58) produz o efeito de deflexionar d_α no sentido do interior da região viável, ver Herskovits (1998).

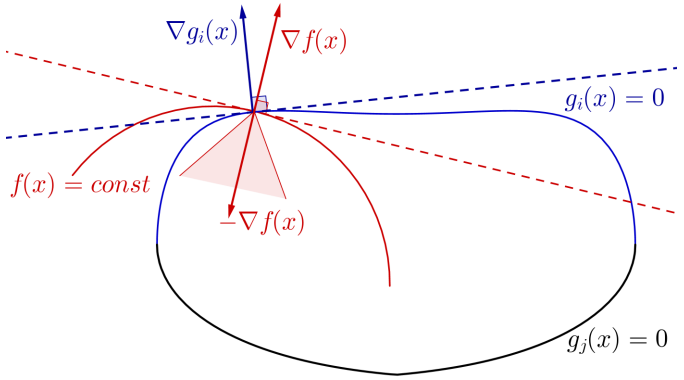
Com respeito à restrição $g_i(x)$, a deflexão de d_α é proporcional a quantidade $-\rho\mu_i$, que precisa ser determinada de forma a fazer o novo vetor d uma direção de descida de

f. Isso é feito usando o fato que $\nabla f(x)^T d_\alpha < 0$ e impondo

$$\nabla f(x)^T d \leqslant \xi \nabla f(x)^T d_\alpha,\ \xi \in (0,1). \tag{67}$$

Na Figura 7, vemos que a condição imposta na Eq. (67) define um cone de direções de descida, cujo eixo é determinado pela direção de máxima descida.

Figura 7 - Cone convexo das direções de descida de f.



Legenda: O vetor $\nabla g_i(x)$ é ortogonal a curva $g_i(x) = 0$ e o vetor gradiente de f é ortogonal a $f(x) = const$. A direção de descida máxima, denotada por $-\nabla f(x)$, pertence ao cone.
Fonte: o autor, 2019.

Conforme sugerido na Fig. 6, existe um vetor $d_\beta \in \mathbb{R}^n$ tal que

$$d = d_\alpha + \rho d_\beta. \tag{68}$$

Substituindo este valor de d nas Eqs. (63) e (64), e considerando as relações descritas nas Eqs. (57) e (58), obtemos o seguinte sistema linear:

$$B(x,\, \mu)d_\beta \;+\; \nabla g(x)\mu_\beta \;=\; 0, \tag{69}$$

$$M\nabla g(x)^T d_\beta \;+\; G(x)\mu_\beta \;=\; -\mu, \tag{70}$$

onde $\mu_\beta = \frac{\bar{\mu}-\mu_\alpha}{\rho}$.

Assim, a direção de busca d é computada em dois passos. Primeiramente resolvemos o sistema linear dado pelas Eqs. (57) e (58) a fim de obter $(d_\alpha,\, \mu_\alpha)$. O segundo passo é resolver o sistema linear dado pelas Eqs. (69) e (70). Finalmente, a direção de busca deste método de pontos interiores é determinado pela combinação linear descrita na Eq. (68). Observa-se que estes dois sistemas lineares possuem a mesma matriz dos coeficientes.

Por fim, se $\nabla f(x)^T d_\beta > 0$, combinando as Eqs. (67) e (68), obtemos o seguinte limite superior para o parâmetro $\rho > 0$,

$$\rho \leqslant \frac{(\xi - 1)\nabla f(x)^T d_\alpha}{\nabla f(x)^T d_\beta}. \tag{71}$$

No algoritmo a seguir, são descritos os passos do método FDIPA.

Algoritmo 5- FDIPA

Parâmetros: Escolher $\varepsilon > 0$, $\epsilon > 0$, $\varphi > 0$, $\xi \in (0, 1)$.
Dados: $k = 0$, $x_k \in \Omega^0$, $0 < \mu_k \in \mathbb{R}^n$e $B \in \mathbb{R}^{n\times n}$ simétrica e definida positiva.
Passo 1. Calcular $\nabla L_x(x_k, \mu_k) = \nabla f(x_k) + \nabla g(x_k)\mu_k$.
Passo 2. Cálculo da direção de busca d.
2.1. Calcular (d_α, μ_α) como solução do sistema linear

$$\begin{cases} B(x_k, \mu_k)d_\alpha + \nabla g(x_k)\mu_\alpha = -\nabla f(x_k), \\ M_k \nabla g(x_k)^T d_\alpha + G(x_k)\mu_\alpha = 0. \end{cases}$$

Caso $\|d_\alpha\| \leqslant \varepsilon$, pare.
2.2. Calcular (d_β, μ_β) como solução do sistema linear

$$\begin{cases} B(x_k, \mu_k)d_\beta + \nabla g(x_k)\mu_\beta = 0 \\ M_k \nabla g(x_k)d_\beta + G(x_k)\mu_\beta = -\mu_k. \end{cases}$$

2.3. Se $\nabla f(x_k)^T d_\beta > 0$, faça

$$\rho = \min\{\varphi \|d_\alpha\|^2 ; (\xi - 1)\nabla f(x_k)^T d_\alpha \,/\nabla f(x_k)^T d_\beta \}.$$

Caso contrário, faça

$$\rho = \varphi \|d_\alpha\|^2 .$$

2.4. Calcule a direção de busca

$$d = d_\alpha + \rho d_\beta.$$

Passo 3. (Busca Linear) Calcular o tamanho do passo t, na direção d, utilizando a regra de Armijo.
Passo 4. Atualizações.
4.1. Faça $x_{k+1} = x_k + td$.
4.2. Para todo $i = 1, ..., m$, faça

$$\mu_{i_{k+1}} = \max\{\mu_{\alpha_i}; \epsilon \|d_\alpha\|^2\}.$$

4.3. Faça

$$\nabla L_x(x_{k+1}, \mu_{k+1}) = \nabla f(x_{k+1}) + \nabla g(x_{k+1})\mu_{k+1},$$

$$\gamma = \nabla L_x(x_{k+1}, \mu_{k+1}) - \nabla L_x(x_k, \mu_k),$$

$$\delta = td,$$

$$\phi = \begin{cases} 1, & \text{se } \delta^T\gamma \geqslant 0.2\delta^T B\delta \\ (0.8\delta^T B\delta) \,/\delta^T B\delta - \delta^T\gamma, & \text{se } \delta^T\gamma < 0.2\delta^T B\delta \end{cases},$$

$$\sigma = \phi\gamma + (1 - \phi)B\delta,$$

$$B = B - \frac{B\delta\delta^T B}{\delta^T B\delta} + \frac{\sigma\sigma^T}{\delta^T\sigma}.$$

4.4. Faça $k = k + 1$. Volte para o Passo 2.

Observa-se que para a seleção do comprimento do tamanho do passo (no Passo 3), neste algoritmo realiza-se uma busca linear inexata que obedece a condição de Armijo. Assim, no Passo 4, o novo ponto é determinado por $x = x + td$, onde t é o comprimento do passo.

No Passo 4.3, a matriz B (simétrica e definida positiva) é atualizada usando a fórmula de atualização quasi-Newton BFGS. Para garantir B definida positiva, a atualização BFGS utiliza a chamada condição de curvatura $\delta^T\gamma > 0$, que pode não ser satisfeita quando a função objetivo é a Lagrangeana. Para solucionar esse problema, Herskovits (1998) recomenda o uso da fórmula BFGS com a modificação de Powell, Powell (1978), conforme descrito no Passo 4.3.

2.6 Algoritmo de direções viáveis para o problema de complementaridade não linear (FDA-NCP)

O FDA-NCP foi proposto por Mazorche (2007) para resolver o problema de complementaridade descrito na Definição 27 da Seção 1.3. Este algoritmo gera uma sequência de pontos que converge para um zero da Eq. (29) em Ω, onde Ω é o conjunto viável de acordo com a Definição 29.

Seja $F : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$. Se $x \in \mathbb{R}^n$ é uma solução do problema de complementaridade associado a F então é evidente que x é solução do sistema $x \bullet F(x) = 0$. No entanto, a recíproca desta afirmação não é verdadeira. Tal problema pode ser contornado se restringirmos a resolução do sistema $x \bullet F(x) = 0$ a região Ω.

Assim, a ideia do algoritmo é utilizar a iteração de Newton para construir uma sequência de pontos em Ω, que tenderá à solução do sistema $x \bullet F(x) = 0$. Tal solução também será solução do problema de complementaridade associado à F.

Definição 32: As matrizes Jacobianas de $F(x)$ e $H(x) = x \bullet F(x)$ são dadas respectivamente por

$$\nabla F(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1(x)}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial F_1(x)}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n(x)}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial F_n(x)}{\partial x_n} \end{bmatrix} \tag{72}$$

e

$$\nabla H(x) = D_{F(x)} + D_x \nabla F(x), \tag{73}$$

onde $D_{F(x)} \in \mathbb{R}^{n\times n}$ e $D_x \in \mathbb{R}^{n\times n}$ são matrizes diagonais definidas, respectivamente, por $\left[D_{F(x)}\right]_{ii} = F_i(x)$ e $[D_x]_{ii} = x_i$, para todo $i = 1, \ldots, n$.

A iteração de Newton para a solução do sistema $H(x) = x \bullet F(x) = 0$ é dada por

$$\nabla H(x^k) d_\alpha = -H(x^k), \tag{74}$$

onde d_α é uma direção de descida em x^k supondo que x^k não seja solução do sistema $H(x) = 0$.

Para que o sistema (74) esteja bem definido supõe-se que $\nabla H(x^k)$ seja não singular. Sob esta hipótese, temos que a i-ésima linha da matriz $\nabla H(x^k)$ dada por $F_i(x^k)e_i + x_i^k \nabla F_i(x^k)$ deve ser diferente de zero, onde e_i é o i-ésimo vetor da base canônica do $\mathbb{R}^n$.

Se $H_i(x^k) = 0$, $i \in [1,\, n]$, e x^k não é solução do problema de complementaridade associado a F, temos que a direção d_α pode não ser viável em Ω.

De fato, se $H_i(x^k) = x_i^k F_i(x^k) = 0$ temos

$$\left(F_i(x^k)e_i + x_i^k \nabla F_i(x^k)\right) d_\alpha = 0. \tag{75}$$

Pela não singularidade da matriz $\nabla H(x^k)$ temos as seguintes possibilidades:

i) $x_i^k = 0$ e $F(x_i^k) > 0$. Isto implica que $e_i d_\alpha = 0$, onde $\nabla x_i = e_i$, ou seja, o vetor d_α é tangente a restrição $x_i \geqslant 0$.

ii) $x_i^k > 0$ e $F(x_i^k) = 0$. Isto implica que $\nabla F_i(x^k) d_\alpha = 0$, ou seja, o vetor d_α é tangente a restrição $F_i(x) \geqslant 0$.

Para contornar esse problema, Mazorche (2007) propõe o cálculo de um vetor de restauração d_β, para compor junto com a direção d_α de Newton uma nova direção $d = d_\alpha + d_\beta$ que seja viável em Ω.

O vetor d_β é obtido resolvendo o sistema

$$\nabla H(x^k) d_\beta = \rho^k \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix},\ \rho^k \in \mathbb{R},\ \rho^k > 0, \tag{76}$$

onde $\rho^k = \rho_0 \frac{\psi(x^k)^\delta}{n}$, $\rho_0 > 0$, $\psi(x^k) = \sum_{i=1}^n x_i^k F_i(x^k)$ e $\delta \in [1,\, 2]$.

Desta forma, para a solução do sistema $H(x) = x \bullet F(x) = 0$ utiliza-se em cada iteração a direção de busca d obtida como solução de

$$\nabla H(x^k) d = -H(x^k) + \rho^k \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix},\ \rho^k \in \mathbb{R},\ \rho^k > 0. \tag{77}$$

De acordo com Mazorche (2007), se $\nabla H(x^k)$ é não singular e $\rho_0 \psi(x^k)^{\delta - 1} < 1$,

então a direção d é uma direção viável em Ω e de descida para a chamada função potencial

$$\psi(x) = \sum_{i=1}^{n} x_i F_i(x). \tag{78}$$

Assim, dada uma constante $c > 0$ e definindo $\rho_0 = \frac{\theta}{c^{\delta-1}}$, a sequência $\left\{x^k\right\}$ converge para a solução do problema de complementaridade associado a F e $x^k \in \Omega_c$:

$$\Omega_c = \{x \in \Omega \mid \psi(x) \leqslant c\}. \tag{79}$$

Os passos do algoritmo proposto por Mazorche (2007) são descritos no Algoritmo 6 a seguir.

Algoritmo 6- FDA-NCP

Parâmetros: Escolher $c > 0$, $\epsilon > 0$, ρ_0, η, $\nu \in (0, 1)$ e $\delta \in [1, 2]$.
Dados: $k = 0$, $x_k \in \Omega_c$.
Passo 1. Cálculo da direção de busca d resolvendo o sistema

$$\nabla H(x^k)d = -H(x^k) + \rho^k \begin{bmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix},$$

onde $\rho^k = \rho_0 \frac{\psi(x^k)^\delta}{n}$.
Passo 2. (Busca Linear) Calcular o tamanho do passo t^k na direção d como sendo o primeiro valor da sequência $\{1, \nu, \nu^2, \ldots\}$ satisfazendo

i) $x^k + t^k d \geqslant 0$

ii) $F(x^k + t^k d) \geqslant 0$

iii) $\psi(x^k) + t^k \eta \left(\nabla\psi(x^k)\right)^T d \geqslant \psi(x^k + t^k d)$.

Passo 3. Atualizações.
3.1. Faça $x_{k+1} = x_k + t^k d$.
Passo 4. Se $\psi(x^{k+1}) < \epsilon$, Pare. Caso contrário faça $k = k + 1$ e volte para o Passo 1.

---

3 OTIMIZAÇÃO GLOBAL TOPOGRÁFICA

Neste capítulo é feita uma revisão da inicialização global topográfica. Em seguida, é descrito o gerador de amostras uniformes chamado de sequência de Sobol. Para concluir o capítulo, é apresentado o algoritmo TGO.

3.1 Método de Inicialização Topográfica para Otimização Global

Seja Ω, um subconjunto limitado do espaço Euclidiano n-dimensional $\mathbb{R}^n$, cujo interior é um conjunto não vazio, e

$$f : \Omega \subset \mathbb{R}^n \to \mathbb{R} \tag{80}$$

uma função real definida em Ω. A fim de obter dados iniciais para a minimização global de f em Ω, a inicialização topográfica descrita aqui pelo algoritmo TGO (Topographical Global Optimization) foi desenvolvida para selecionar pontos iniciais apropriados para métodos de minimização baseados na busca local, que (geralmente) estão em regiões de atração dos minimizadores de f.

Inicialmente, são escolhidos uniformemente N pontos amostrais em $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, denotados por P_i, $i = 1, ..., N$. Para cada ponto P_i uma lista de referência é construída (uma lista de índices dos pontos). Isto é feito para organizar os outros $(N-1)$ pontos, através da chamada ordem do vizinho mais próximo. Assim, para P_i, o $j-ésimo$ elemento desta lista é o ponto amostral j mais próximo de P_i. Essa lista é ainda complementada pela atribuição de um sinal para cada índice j, do seguinte modo

$$j = \begin{cases} +j, \text{ se } f(P_j) \geqslant f(P_i) \\ -j, \text{ se } f(P_j) < f(P_i) \end{cases} \tag{81}$$

As N listas de referência constituem uma matriz $N \times (N-1)$, que é chamada de matriz topográfica $(t - matriz)$ da função f associada aos pontos de amostragem. A matriz topográfica pode ser interpretada por um grafo orientado, onde os sinais indicam as direções dos arcos no grafo. O sinal positivo representa a "ponta final" do arco e o sinal negativo a "ponta inicial" do arco. Este grafo associado é chamado de grafo topográfico (ou simplesmente topografo) de f associado com a referida amostra.

Dado um inteiro $1 \leqslant k \leqslant (N-1)$, a submatriz $N \times k$ obtida considerando apenas os k vizinhos mais próximos é chamada de $k - t - matriz$, e o grafo correspondente é o $k^+ - topografo$, onde os arcos são apontados para os pontos de referência com sinal positivo. O conjunto de todos os $k^+ - topografos$ de f define a $k^+ - topografia$ de f.

Se, por exemplo, f é uma função constante, ou de forma mais geral, constante nos pontos de amostragem, então não pode haver arcos direcionados na topografia de f. A fim de evitar este problema, consideremos a seguinte hipótese básica.

Hipótese 3: A função objetivo f e os N pontos amostrais são tais que o $1^+ - topografo$, de f é sempre um grafo direcionado.

Definição 33: A $i-ésima$ linha da $k-t-matriz$ é uma linha positiva, se todos os seus elementos tem sinal positivo "+".

Definição 34: Dizemos que um ponto amostral P_i tem uma referência positiva na $k-t-matriz$, $1 \leqslant k \leqslant (N-1)$, se existir $j \neq i$ tal que: (a) A $j-ésima$ linha da $k-t-matriz$ é uma linha positiva, e (b) O número $+i$ é um elemento desta $j-ésima$ linha da $k-t-matriz$.

Definição 35: Dado um inteiro $1 \leqslant k \leqslant (N-1)$, o ponto amostral P_i é dito um minimizador local de f no $k^+ - topografo$, se a $i-ésima$ linha da $k-t-matriz$ é uma linha positiva.

Definição 36: Seja $k \in [1,(N-1)] \subset \mathbb{Z}$, o ponto amostral P_i é dito um minimizador global de f no $k^+ - topografo$, se P_i é um minimizador local de f no $k^+ - topografo$ e, além disso, P_i não tem referência positiva na $k-t-matriz$.

As seguintes proposições servem para mostrar a coerência das definições anteriores.

Proposição 1: Dado um inteiro $1 \leqslant k \leqslant (N-1)$, o ponto amostral P_i é um minimizador global de f no $k^+ - topografo$ se, e somente se, o $i-ésimo$ nó no $k^+ - topografo$ é um nó sem arcos de entrada e com k arcos de saída.

Demonstração: ($\Rightarrow$) Suponhamos por contradição que o $i-ésimo$ nó no $k^+ - topografo$ é um nó com pelo menos um arco de entrada. Temos que existem $l \in [1,N] \setminus \{i\}$ e $j \in [1,k]$, tais que $[k-t-matriz]_{i,j} = +i$, o que é um absurdo. Supondo que o $i-ésimo$ nó no $k^+ - topografo$ é um nó sem arcos de entrada e com $k-a$ arcos de saída, $a \in [1,k]$. Neste caso existem a elementos $[k-t-matriz]_{i,j}$ negativos com $j \in [1,k]$, o que também é absurdo. ($\Leftarrow$) Pela hipótese o $i-ésimo$ nó no $k^+ - topografo$ é um nó sem arcos de entrada e com k arcos de saída, ou seja, P_i não tem uma referência positiva na $k-t-matriz$ e a $i-ésima$ linha é positiva. Logo, pelas Definições 35 e 36 o ponto amostral P_i é um minimizador global de f no $k^+ - topografo$. □

Proposição 2: Seja $k \in [1,(N-1)] \subset \mathbb{Z}$, a $i-ésima$ linha da $k-t-matriz$ é a única linha positiva desta matriz se, e somente se, o ponto amostral P_i é o único minimizador local de f no $k^+ - topografo$.

Demonstração: ($\Rightarrow$) Suponhamos por contradição que existe $l \in [1, N] \setminus \{i\}$ tal que P_l é um minimizador local de f no $k^+ - topografo$, ou seja, existem k arcos de saída de P_l. Logo, a $l - ésima$ linha da $k - t - matriz$ é positiva o que é um absurdo. ($\Leftarrow$) Supondo por contradição que existe $l \in [1, N] \setminus \{i\}$ tal que a $l - ésima$ linha da $k - t - matriz$ é positiva. Temos que existem k arcos de saída de P_l, ou seja, o ponto amostral P_l é um minimizador local de f no $k^+ - topografo$, o que é um absurdo. □

Corolário 2: Dado um inteiro $1 \leqslant k \leqslant (N-1)$, se o ponto amostral P_i é o único minimizador local de f no $k^+ - topografo$, então P_i é o minimizador global de f neste grafo.

Demonstração: Suponhamos por contradição que o ponto amostral P_i não é minimizador global de f no $k^+ - topografo$. Neste caso, P_i tem uma referência positiva na $k - t - matriz$, que é um absurdo pela Proposição 2. Logo, P_i é o minimizador global de f neste grafo. □

Como ilustração, considere o seguinte exemplo, dado pelo problema de otimização:

$$\begin{cases} \text{minimize } f(x_1,\, x_2) = (x_2 - 0,1292x_1^2 + 1,5915x_1 - 6)^2 + 9,9602cos(x_1) + 10, \\ \text{sujeito a:} \\ x_1x_2 - 23,5 \leqslant 0, \\ x_1 + x_2 - 15 \leqslant 0, \\ -4 \leqslant x_1 \leqslant 10, \\ 1 \leqslant x_2 \leqslant 13. \end{cases} \tag{82}$$

Esse exemplo possui três soluções dadas por, (3,14158; 2,2754), (-3,14149; 12,2747) e $(9,42393; 2,47232)$, com valor ótimo $f^* = 0,398$.

Inicialmente, foram gerados 15 pontos na caixa $[-4, 10] \times [1, 13]$, a saber: (-4; 1), (3; 7), $(6,5; 4)$, $(-0,5; 10)$, $(1,25; 5,5)$, $(8,25; 11,5)$, $(4,75; 2,5)$, (-2,25; 8,5), (-1,375; 4,75), (5,625; 10,75), $(9,125; 1,75)$, $(2,125; 7,75)$, $(0,375; 3,25)$, $(7,375; 9,25)$ e $(3,875; 6,25)$.

Observe que apenas 10 dos 15 pontos satisfazem as restrições de desigualdade. O TGO utiliza apenas os pontos viáveis, descartando os demais. Na Tabela 1, são listados os pontos viáveis P_i e os valores correspondentes de f.

Tabela 1 - Pontos viáveis P_i e valores de $f(P_i)$.

i	P_i	$f(P_i)$
1	$(-4; 1)$	184,175
2	$(3; 7)$	21,7619
3	$(-0,5; 10)$	28,4878
4	$(1,25; 5,5)$	14,6854
5	$(4,75; 2,5)$	11,6711
6	$(-2,25; 8,5)$	6,97833
7	$(-1,375; 4,75)$	25,4295
8	$(9,125; 1,75)$	1,06192
9	$(2,125; 7,75)$	25,6358
10	$(0,375; 3,25)$	23,6495

Fonte: O autor, 2019.

Para este exemplo, a matriz topográfica é

$$t-matriz = \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{array} \begin{array}{c} \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \end{array} \begin{bmatrix} -7 & -10 & -4 & -6 & -5 & -9 & -2 & -3 & -8 \\ 9 & -4 & 10 & 3 & -5 & 7 & -6 & -8 & 1 \\ -6 & -9 & -2 & -4 & -7 & -10 & -5 & 1 & -8 \\ 2 & 10 & 9 & 7 & -6 & -5 & 3 & 1 & -8 \\ 10 & -8 & 4 & 2 & 9 & 7 & 1 & 3 & -6 \\ 3 & 7 & 9 & 4 & 2 & 10 & 1 & 5 & -8 \\ -10 & -4 & -6 & 1 & 9 & -2 & 3 & -5 & -8 \\ 5 & 2 & 4 & 10 & 9 & 7 & 3 & 1 & 6 \\ -2 & -4 & 3 & -6 & -7 & -10 & -5 & 1 & -8 \\ 7 & -4 & -5 & -2 & 9 & 1 & -6 & 3 & -8 \end{bmatrix}. \tag{83}$$

Considerando $k = 1$, obtem-se

$$1-t-matriz = \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{array} \begin{array}{c} \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \\ \to \end{array} \begin{bmatrix} -7 \\ 9 \\ -6 \\ 2 \\ 10 \\ 3 \\ -10 \\ 5 \\ -2 \\ 7 \end{bmatrix}. \tag{84}$$

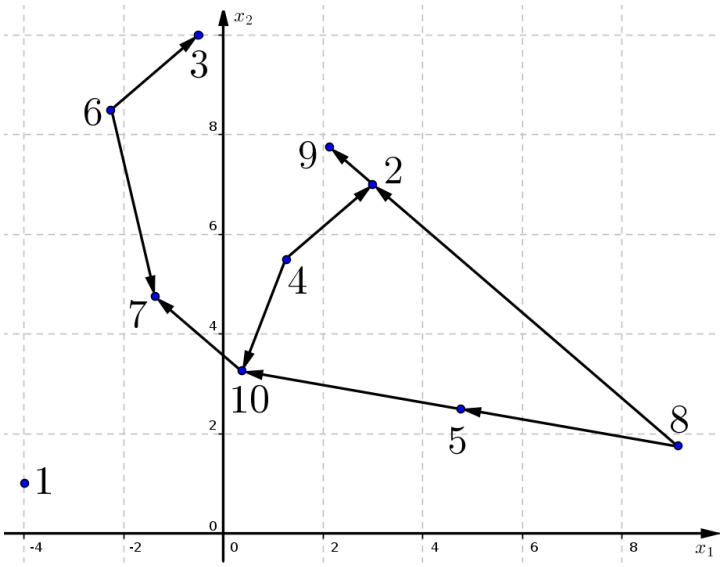
Assim, a função f tem seis minimizadores locais no $1^+ - topografo$: P_2, P_4, P_5, P_6, P_8 e P_{10}.

Para $k = 2$, a $k - t - matriz$ é dada por

$$2 - t - matriz = \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix} \begin{matrix} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{matrix} \begin{bmatrix} -7 & -10 \\ 9 & -4 \\ -6 & -9 \\ 2 & 10 \\ 10 & -8 \\ 3 & 7 \\ -10 & -4 \\ 5 & 2 \\ -2 & -4 \\ 7 & -4 \end{bmatrix} \tag{85}$$

e o $2^+ - topografo$ correspondente é apresentado na Fig. 8 a seguir.

Figura 8 - O $2^+ - topografo$.



Nota: Os pontos 4, 6 e 8 são os minimizadores de f no $2^+ - topografo$ e são os únicos que enviam dois arcos.
Fonte: o autor, 2019.

Neste caso, podemos notar que as linhas 4, 6 e 8 são as únicas linhas positivas da $2 - t - matriz$. Consequentemente, os pontos P_4, P_6 e P_8, são os únicos minimizadores locais de f no $2^+ - topografo$. Observe que não há referência positiva para esses pontos na $2 - t - matriz$. Logo, tais pontos são também minimizadores globais de f no $2^+ -$

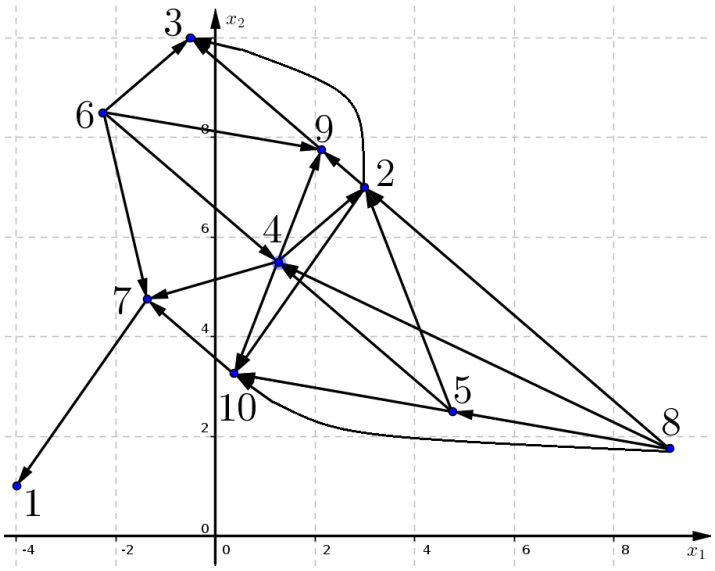
$topografo$. Como ilustrado na Fig. 8, os nós correspondentes a esses pontos, são os únicos pontos dos quais partem dois arcos.

A seguir, considera-se $k = 4$, onde a $k - t - matriz$ é dada por

$$4 - t - matriz = \begin{array}{c} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{array} \begin{array}{c} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{array} \begin{bmatrix} -7 & -10 & -4 & -6 \\ 9 & -4 & 10 & 3 \\ -6 & -9 & -2 & -4 \\ 2 & 10 & 9 & 7 \\ 10 & -8 & 4 & 2 \\ 3 & 7 & 9 & 4 \\ -10 & -4 & -6 & 1 \\ 5 & 2 & 4 & 10 \\ -2 & -4 & 3 & -6 \\ 7 & -4 & -5 & -2 \end{bmatrix}. \tag{86}$$

Na Eq. (86), observamos que assim como na $2 - t - matriz$, existem três linhas positivas que correspondem a três minimizadores locais. Por outro lado, existem duas referências positivas para P_4. Logo, apenas os pontos P_6 e P_8 são minimizadores globais de f no $4^+ - topografo$, apresentado na Fig. 9.

Figura 9 - O $4^+ - topografo$.



Nota: Os pontos 4 e 8 enviam quatro arcos e são os minimizadores locais de f no $4^+ - topografo$. O ponto 8 é o único minimizador global do $4^+ - topografo$.
Fonte: o autor, 2019.

No exemplo anterior verifica-se que o número de minimizadores de f depende de

k, e diminuiu quando o valor de k foi incrementado. Este fato é demonstrado a seguir.

Proposição 3: Dados dois números inteiros, k_1 e k_2, entre 1 e $(N-1)$, consideremos que f possua $k_1^{\#}$ minimizadores locais no $k_1^{+} - topografo$ e $k_2^{\#}$ no $k_2^{+} - topografo$. Se $k_2^{\#} < k_1^{\#}$, então $k_1 \leqslant k_2$.

Demonstração: Suponhamos por contradição que $k_2 < k_1$. Então existe k, inteiro e diferente de zero, tal que $k_1 = k_2 + k$. Logo, a $k_1 - t - matriz$ tem k colunas a mais do que a $k_2 - t - matriz$. Se essas colunas contêm somente elementos positivos, então $k_2^{\#} = k_1^{\#}$. Por outro lado, se uma destas colunas possui um elemento negativo, então $k_2^{\#} \geqslant k_1^{\#}$. Assim, em ambos os casos temos $k_2^{\#} \geqslant k_1^{\#}$, o que é um absurdo. Portanto, deve ocorrer $k_1 \leqslant k_2$. □

Dados N pontos amostrais em $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, considera-se a função $k^{\#} : I \subset \mathbb{N} \to \mathbb{N}$ definida no conjunto $I = \{1, 2, ..., (N-1)\}$, tal que $k^{\#} = k^{\#}(k)$ representa o número de minimizadores locais de f no $k^{+} - topografo$.

Corolário 3: A função $k^{\#} = k^{\#}(k)$, que indica o número de minimizadores locais de f no $k^{+} - topografo$, é uma função monótona não crescente.

Demonstração: Fixemos $k_2 \in [1, N]$ onde $k^{\#}(k_2)$ indica o número de minimizadores locais de f no $k_2^{+} - topografo$. Dado $k_1 \in [1, N]$ com $k_2 < k_1$, temos pela Proposição 3 que $k^{\#}(k_1) \leqslant k^{\#}(k_2)$. Portanto, a função $k^{\#} = k^{\#}(k)$, que indica o número de minimizadores locais de f no $k^{+} - topografo$, é uma função monótona não crescente. □

Corolário 4: Dado um conjunto de N pontos amostrais, o $(N-1)^{+} - topografo$ encontra-se entre os topográficos que possuem o menor número de minimizadores locais de f. Por outro lado, o $1^{+} - topografo$ encontra-se entre os topográficos que possuem o maior número de minimizadores locais de f.

A seleção dos pontos obtidos pelo algoritmo topográfico (pontos iniciais para uma busca local) pode seguir dois modelos distintos.

Modelo 1: Dado um número $k \in I \subset \mathbb{Z}$, somente um minimizador global de f no $k^{+} - topografo$ é selecionado para a busca local.

Modelo 2: Dado um número inteiro $k \in I \subset \mathbb{Z}$, todos os minimizadores locais de f no $k^{+} - topografo$ são selecionados para a busca local.

Um código computacional baseado no Modelo 1 deve: (i) construir a $k - t - matriz$, (ii) verificar a positividade de todas as linhas dessa matriz, e (iii) verificar todas as possíveis referências na $k - t - matriz$.

Por outro lado, um código computacional baseado no Modelo 2 deve, essencialmente, realizar as tarefas dadas nos itens (i) e (ii). Este fato faz com que o segundo código seja mais eficiente e mais fácil de programar, o que o torna mais atrativo.

Entretanto, de acordo com observações feitas por Törn e Viitanen (1992), deve-se analisar o preço a ser pago por esta simplificação. Uma vez que o número de minimizadores locais de f no $k^+ - topografo$ é maior ou igual ao número de minimizadores globais neste topográfico, então esta simplificação pode levar a um grande custo computacional no passo de busca local, sem contribuir de forma significativa.

Para superar este problema, de acordo com o resultado do Corolário 3, a condição necessária para utilizar o Modelo 2 é que o parâmetro k escolhido seja suficientemente grande. Assim, o $k^+ - topografo$ terá menos minimizadores locais de f.

Em Henderson et al. (2015) é proposta uma fórmula para o cálculo de k. Primeiramente esses autores definiram uma função $k^{\#} = k^{\#}(k)$ descrita pela expressão matemática

$$k^{\#}(k) = \eth\left(\frac{k_1^{\#}\varepsilon_i}{(k-1)+\varepsilon_i}\right), \tag{87}$$

onde $\eth$ denota o operador menor inteiro, $k_1^{\#}$ é o número de minimizadores locais de f no $1^+ - topografo$, e ε_i é dado por

$$\varepsilon_i = \frac{ik_i^{\#}}{k_1^{\#} - k_i^{\#}}, \tag{88}$$

tal que, i é o menor elemento do conjunto $\{2, ..., (N-1)\}$ para o qual $k_1^{\#} - k_i^{\#} \neq 0$ e $0 < \varepsilon_i < 1$. O valor $k_i^{\#}$ na Eq. (88) é o número de minimizadores locais de f no $i^+ - topografo$.

Assim, utilizando o modelo apresentado na Eq. (87), os autores estabeleceram a seguinte fórmula matemática

$$k_c = \eth\left(\frac{-(\varepsilon_i - 1) + \sqrt{(\varepsilon_i - 1)^2 + 80\varepsilon_i}}{2}\right), \tag{89}$$

onde ε_i é definido na Eq. (88). Uma vez que $\varepsilon_i > 0$, nota-se que $(\varepsilon_i - 1)^2 + 80\varepsilon_i > 1$, e $k_c \geqslant 1$.

A fórmula para selecionar o parâmetro k do algoritmo TGO é dada por

$$k = k_c + 1, \tag{90}$$

onde k_c é calculado a partir da Eq. (89). Em Henderson et al. (2015) os autores obtiveram na maioria dos testes $k = 4$.

Törn e Viitanen (1992) inferem experimentalmente que o sucesso da inicialização global topográfica deve ser usado em conjunto com pontos amostrais suficientes e distribuídos uniformemente em Ω. Este fato também foi descrito por Henderson et al. (2015).

A seguir, será tratado o assunto relativo ao gerador de pontos distribuídos uniformemente utilizado neste trabalho.

3.2 Gerador de Amostras Uniformes

A uniformidade da distribuição dos pontos amostrais, em relação ao interior do conjunto limitado $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, é um aspecto importante para o sucesso do algoritmo TGO. Descrevemos, a seguir, o gerador de amostras uniformes usado neste trabalho, a chamada sequência de Sobol, ver Sobol (1967), que é uma sequência com baixa discrepância (GENTLE, 2003).

Dados a_i e $b_i \in \mathbb{R}$, $i = 1, ..., n$, denota-se por $[a, b]^n$ o hiper-retângulo no $\mathbb{R}^n$ definido por

$$[a, b]^n = [a_1, b_1] \times [a_2, b_2] \times ... \times [a_n, b_n].$$

Em particular, denotamos o hipercubo unitário no $\mathbb{R}^n$ por $[0, 1]^n = [0, 1] \times [0, 1] \times ... \times [0, 1]$.

Assim, dado um conjunto limitado $\Omega \subset \mathbb{R}^n$, tal que $[a, b]^n$ é um hiper-retângulo contendo Ω, se possível o menor hiper-retângulo com esta propriedade. Então, geramos η pontos amostrais em $[a, b]^n$, dos quais somente $N\,(< \eta)$ pontos serão utilizados, todos estes pertencentes ao interior do subconjunto Ω de $[a, b]^n$.

Uma vez que é sempre possível obter o hiper-retângulo $[a, b]^n \subset \mathbb{R}^n$ a partir do hipercubo unitário, então podemos discutir o processo usado para gerar η pontos em $[0, 1]^n$.

Discrêpancia é a medida do desvio da uniformidade de uma dada sequência de pontos, distribuídos dentro de um outro conjunto de pontos. Aqui, é suficiente considerar a discrêpancia de $S = \{P_1, P_2, ..., P_\eta\} \subset [0, 1]^n$. Dizemos que $D_\eta\,(S)$ é a discrêpancia de $S \subset [0, 1]^N$ se

$$D_\eta\,(S) = \mathrm{Sup}_\jmath\,|F_\eta\,(\jmath) - M\,(\jmath)|\,, \tag{91}$$

onde este supremo é calculado sobre todas os subintervalos $\jmath$ do hipercubo unitário. O termo $F_\eta\,(\jmath)$ é o número de pontos contidos em $S \cap \jmath$ divido por η, e $M\,(\jmath)$ é a medida de $\jmath$, veja Gentle (2003). Nota-se que a magnitude $|F_\eta\,(\jmath) - M\,(\jmath)|$ representa o tamanho relativo da fração de pontos de S contidos em $\jmath$.

A sequência $S = \{P_1, P_2, ..., P_\eta\} \subset [0, 1]^n$ é considerada de baixa discrêpancia, se para η suficientemente grande, $D_\eta\,(S)$ torna-se pequeno. A sequência de Sobol é uma sequência determinística com baixa discrêpancia, veja Gentle (2003).

Com o intuito de descrever os passos usados no desenvolvimento da sequência de Sobol, consideramos inicialmente alguns conceitos teóricos. Sejam α, β e η números inteiros com $\eta > 0$. Dizemos que α é congruente a β módulo η, e escrevemos $\alpha \equiv \beta(\text{mod } \eta)$, se η divide $(\alpha - \beta)$. Um fato conhecido é que a congruência módulo η é uma relação de equivalência em $\mathbb{Z}$ (GENTLE, 2003).

Consideremos $r \in \mathbb{Z}$. Uma classe de congruência de r módulo η, denotada por $\bar{r}$, é o conjunto de todos os inteiros que são congruentes a r módulo η, ou seja,

$$\bar{r} = \{z \in \mathbb{Z};\, z - r = k\eta,\, k \in \mathbb{Z}\}, \tag{92}$$

onde o inteiro r representa o resto da divisão z/η.

Dado $\eta > 0$, pode-se mostrar que $r \in \{0, 1, ..., \eta - 1\}$. De forma mais clara, há exatamente η classes distintas de congruência módulo η; denotadas por, $\bar{0}$, ..., $\overline{\eta - 1}$. Por exemplo, na congruência módulo $\eta = 2$ temos

$$\bar{0} = \{0, \pm 2, ..., \pm(2m-2), \pm 2m, \pm(2m+2), ...\},\ m \in \mathbb{N} \tag{93}$$

$$\bar{1} = \{\pm 1, \pm 3, ..., \pm(2m-1), \pm(2m+1), ...\},\ m \in \mathbb{N}. \tag{94}$$

Denota-se por $\mathbb{Z}_\eta$ o conjuntos de todas as classes de congruência módulo η, ou seja, $\mathbb{Z}_\eta = \{\bar{0}, \bar{1}, ..., \overline{\eta - 1}\}$. Duas classes de equivalência $\bar{a}$ e $\bar{b}$ são iguais se, e somente se, $a \equiv b(\text{mod } \eta)$, ver Shokranian et al (1999).

Sejam $\bar{a}$ e $\bar{b}$ duas classes de equivalência módulo η. O conjunto $\mathbb{Z}_\eta$ é um anel com as operações bem definidas de adição e multiplicação módulo η (GARCIA e LEQUAIN, 2012), denotadas respectivamente por "+", e "$\cdot$" e definidas como

$$\bar{a} + \bar{b} = \overline{a + b} \tag{95}$$

$$\bar{a} \cdot \bar{b} = \overline{a \times b} = \overline{ab}. \tag{96}$$

Aqui, estamos interessados em $\mathbb{Z}_2$, representado simplesmente por $\mathbb{Z}_2 = \{\bar{0}, \bar{1}\}$, onde adição módulo 2 é dada como $\bar{0} + \bar{0} = \overline{0+0} = \bar{0}$, $\bar{0} + \bar{1} = \bar{1} + \bar{0} = \overline{1+0} = \bar{1}$ e $\bar{1} + \bar{1} = \overline{1+1} = \bar{2} = \bar{0}$. Similarmente, a multiplicação módulo 2, $\bar{0} \cdot \bar{0} = \overline{0 \times 0} = \bar{0}$, $\bar{0} \cdot \bar{1} = \bar{1} \cdot \bar{0} = \overline{1 \times 0} = \bar{0}$ e $\bar{1} \cdot \bar{1} = \overline{1 \times 1} = \bar{1}$.

Denotamos por $\mathbb{Z}_2[x]$ o anel de polinômios com coeficientes em $\mathbb{Z}_2$, i.e., o conjunto

$$\mathbb{Z}_2[x] = \{p(x) = \alpha_0 + \alpha_1 x + ... + \alpha_\eta x^\eta;\, \eta \in \mathbb{N} \text{ e } \alpha_i \in \mathbb{Z}_2,\, i = 1, ..., \eta\}, \tag{97}$$

munido com as operações de adição e multiplicação de polinômios induzidas a partir de $\mathbb{Z}_2$.

O polinômio $p(x) \in \mathbb{Z}_2[x]$, de grau η, é dito um polinômio primo (ou irredutível)

sobre $\mathbb{Z}_2$ se a decomposição $p(x) = \alpha(x)\beta(x)$, com $\alpha(x)$ e $\beta(x)$ em $\mathbb{Z}_2[x]$, ocorre se e somente se $\alpha(x)$ ou $\beta(x)$ tem grau η. Neste caso, $\alpha(x)$ ou $\beta(x)$ tem grau zero.

Seja $\mathbb{S} = \{P_1, P_2, ...\} \subset [0,1]^n$ uma sequência de Sobol $N-$dimensional. Seguindo Joe e Kuo (2003), o $j - ésimo$ componente do ponto $P_i \in \mathbb{S}$ será denotado por $x_{i,j}$, de forma que, $P_i = (x_{i,1}, x_{i,2}, ..., x_{i,n})^T$.

Para determinar os pontos P_i, usou-se n diferentes polinômios irredutíveis sobre o anel $\mathbb{Z}_2$. Existem várias tabelas destes polinômios disponíveis na literatura, veja por exemplo Press et al. (1992). Assim, pode-se determinar $x_{i,j}$ o $j - ésimo$ componente de P_i. Considerou-se aqui que o polinômio primo $p_j(x) \in \mathbb{Z}_2[x]$ é dado por

$$p_j(x) = x^{s_j} + \alpha_{1,j}x^{s_j-1} + ... + \alpha_{s_j-1,j}x + 1, \tag{98}$$

onde s_j é o grau de $p_j(x)$. Inicialmente, os coeficientes de $p_j(x)$ são usados para definir uma sequência auxiliar $\{m_{1,j}, m_{2,j}, ...\}$ de inteiros positivos através da relação de recorrência

$$m_{k,j} = 2\alpha_{1,j}m_{k-1,j} \oplus 2^2\alpha_{2,j}m_{k-2,j} \oplus ... \oplus 2^{s_j-1}\alpha_{s_j-1,j}m_{k-s_j+1,j} \oplus 2^{s_j}m_{k-s_j,j} \oplus m_{k-s_j,j}, \tag{99}$$

para todo $k \geq s_j + 1$, onde $\oplus$ é o operador bit a bit, tal que $1 \oplus 0 = 0 \oplus 1 = 1$ e $1 \oplus 1 = 0 \oplus 0 = 0$. Assim, por exemplo,

$$1110 \oplus 1000 \oplus 0001 = 0111. \tag{100}$$

Os valores iniciais $m_{1,j}, m_{2,j}, ..., m_{s_j,j}$ podem ser escolhidos livremente de modo que cada $m_{k,j}$ satisfaça $0 < m_{k,j} < 2^k$ para todo $k = 1, ..., s_j$. Os valores subsequentes $m_{s_j+1,j}, m_{s_j+2,j}, ...$ são determinados pela fórmula dada na Eq. (99).

O conjunto dos "números de direções" $\{w_{1,j}, w_{2,j}, ...\}$ é definido por

$$w_{k,j} = \frac{m_{k,j}}{2^k}. \tag{101}$$

Finalmente o $j - ésimo$ componente do $i - ésimo$ ponto na sequência de Sobol, $x_{i,j}$ é dado pela seguinte expressão:

$$x_{i,j} = \beta_1 w_{1,j} \oplus \beta_2 w_{2,j} \oplus \beta_3 w_{3,j} \oplus ..., \tag{102}$$

onde β_ℓ é o $\ell - ésimo$ bit da direita para a esquerda, quando i é escrito em binário, ou seja, $i = (...\beta_3\beta_2\beta_1)_2$.

Um código Gray é uma função $G(i)$ definida nos inteiros não negativos, de modo que a representação binária de $G(i)$ e $G(i+1)$ se diferem em exatamente um bit (GENTLE, 2003). Usando um código Gray particular, Antonov e Saleev (1979) mostraram que

a sequência de Sobol na Eq.(102) pode ser escrita na seguinte forma equivalente

$$x_{i,j} = g_1 w_{1,j} \oplus g_2 w_{2,j} \oplus g_3 w_{3,j} \oplus ..., \tag{103}$$

onde $(...g_3 g_2 g_1)_2$ é a representação binária do código Gray usado por Antonov e Saleev (1979) avaliada em i, dada por

$$G(i) = (...g_3 g_2 g_1)_2 = ...\beta_3 \beta_2 \beta_1 \oplus ...\beta_4 \beta_3 \beta_2. \tag{104}$$

Das Eqs. (103) e (104), a sequência de Sobol mostrada na Eq.(102) pode ser gerada de forma recursiva

$$x_{i,j} = x_{i-1,j} \oplus w_{r,j}, \tag{105}$$

onde $x_{0,j} = 0$.

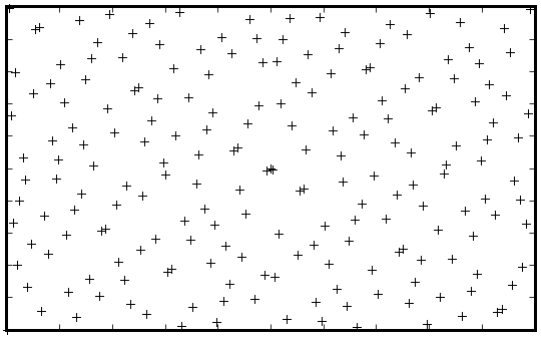
Na Eq. (105) r é determinado de modo que β_r é o bit zero mais a direita na representação binária de $i-1$. Por exemplo, o bit zero mais a direita na representação $i-1 = (17)_2 = 010001$ é o segundo digito a partir da direita, ou seja, $r = 2$.

A fórmula modificada de Antonov e Sallev Eq.(105) é mais rápida do que a fórmula original de Sobol, dada na Eq.(102). De fato, Galanti e Jung (1997), indicaram que esta variação é aproximadamente 20% mais rápida.

Implementações da sequência de Sobol estão disponíveis na literatura. Um código conhecido é o chamado Algoritmo 659 (BRATLEY e FOX, 1988). Outro código pode ser encontrado na coleção "Numerical Recipes" (PRESS et al., 1992). No Algoritmo 659 podem ser geradas sequências em até 40 dimensões, já as rotinas do "Numerical Recipes" permitem geração em apenas 6 dimensões. Mais recentemente, Joe e Kuo (2003) estenderam o Algoritmo 659 para dimensões superiores.

A Fig. 10 mostra os pontos gerados dentro de um quadrado unitário usando o gerador Sobol, onde foram gerados 200 pontos.

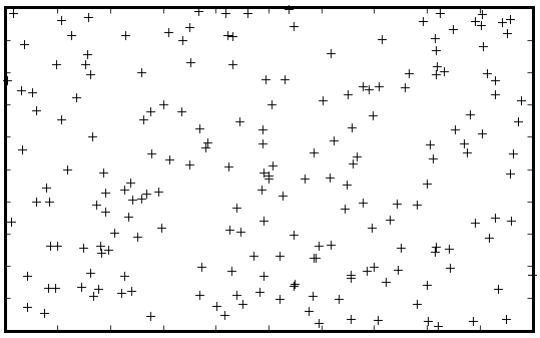
Figura 10 - Pontos gerados a partir da sequência Sobol.



Legenda: As cruzes (+) indicam as posições dos pontos gerados. Os espaços vazios na caixa são pequenos devido a uniformidade da distribuição.
Fonte: o autor, 2019.

A Fig. 11 mostra os resultados obtidos realizando o mesmo procedimento, mas agora usando o gerador de números aleatórios "Mersenne Twister", proposto por Matsomoto e Nishimura (1998). Note que os pontos gerados pela sequência determinística Sobol, estão melhor distribuídos na caixa.

Figura 11 - Pontos gerados a partir do gerador Mersenne Twister.



Legenda: As cruzes (+) indicam as posições dos pontos gerados. Os espaços vazios na caixa são grandes devido a distribuição não uniforme.
Fonte: o autor, 2019.

3.3 **Algoritmo TGO**

No Algoritmo 7, estão descritos os principais passos da inicialização global topográfica, que visa determinar dados iniciais para a minimização de uma função objetivo cujas variáveis estão sujeitas a restrições que definem um conjunto limitado $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ contido em um hiper-retângulo $[a,\, b]^n = [a_1,\, b_1] \times [a_2,\, b_2] \times ... \times [a_n,\, b_n]$ do $\mathbb{R}^n$, com $\Omega^0 \neq \emptyset$, onde Ω^0 denota o interior de Ω.

Algoritmo 7- TGO

Passo 1. Usando a sequência de Sobol, gerar η pontos amostrais no hiper-retângulo $[a,\, b]^n$.

Passo 2. Selecionar $N(\leqslant \eta)$ pontos, dos pontos gerados no Passo 1, que estão no interior de Ω.

Passo 3. Utilizando esses N pontos, e o parâmetro k_c calculado a partir da Eq. (89), obter através do algoritmo TGO o conjunto de todos os s minimizadores locais de f no $k^+ - topográfico$, ou seja,

$$LM(k^+) = \{x_1^0,\, x_2^0,\, ...,\, x_s^0\} \subset \Omega^0,$$

onde $k = k_c + 1$.

Passo 4. Para todo $i = 1,\, ...,\, s$.

Usar o ponto $x_i^0 \in LM(k^+) \subset \Omega^0$, como estimativa inicial para o método de busca local. Obtendo um $x_i^* \in \Omega$ para cada x_i^0, onde x_i^* é um minimizador local de f em Ω.

Passo 5. Entre todos $x_i^* \in \Omega$, $i = 1,\, ...,\, s$, obtidos no Passo 4, selecionar o minimizador global de f em Ω.

---

4 PROBLEMAS TERMODINÂMICOS

Neste capítulo, são descritos os problemas termodinâmicos de análise de estabilidade de fases, cálculo de pontos críticos e estimação dos parâmetros de interação binária de modelos termodinâmicos de energia livre de Gibbs de excesso.

4.1 Teste de Estabilidade de Fases

4.1.1 Formalização do Problema

A análise de estabilidade é uma etapa importante no estudo do equilíbrio de fases. De fato, tal análise está presente em vários processos da engenharia química onde a predição do número de fases e o cálculo da composição são realizados.

Conforme demonstrado por Baker et al. (1982), para uma mistura com n componentes com a condição de T (temperatura) e P (pressão) constantes, a formulação moderna da análise de estabilidade de fase de uma mistura utiliza a chamada função "Tangent Plane Distance" (TPD) dada por

$$TPD(x_1, ..., x_n) = \sum_{i=1}^{n} x_i[\mu_i^{\beta}(x_1, ..., x_n) - \mu_i^{\alpha}(z_1, ..., z_n)], \tag{106}$$

onde $(z_1, ..., z_n)^T$ é o vetor das composições (frações molares) da fase analisada (denotada por α), $(x_1, ..., x_n)^T$ é o vetor da composição de uma fase de testes (denotado por β) e a função μ_i^j representa o potencial químico do componte $i = 1, ..., n$ na fase $j = \alpha, \beta$.

Em geral, o potencial químico é descrito por modelos termodinâmicos altamente não lineares que dependem também de T e P, ou seja, $\mu_i = \mu_i(T, P, x_1, ..., x_n)$.

A função TPD é definida em $S \subset \mathbb{R}^n$, dado por

$$S = \{(x_1, ..., x_n) \in \mathbb{R}^n;\ 0 < x_i < 1 \text{ e } \sum_{i=1}^{n} x_i = 1\}, \tag{107}$$

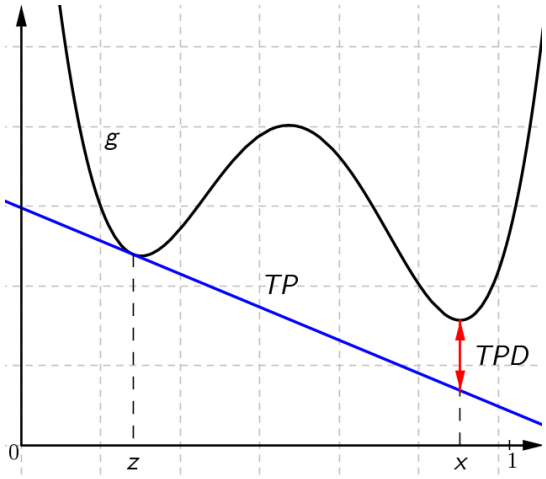
e representa a distância vertical do plano tangente (TP) a superfície da energia livre de Gibbs (g) na composição de alimentação $(z_1, ..., z_n)^T$ para a própria superfície na composição $(x_1, ..., x_n)^T$ relativa a fase de teste.

Conforme demonstrado por Baker et al. (1982), essa análise termodinâmica constitui um critério para estabilidade global, chamado de "Gibbs Plane Tangent Criterion" (GPT), que pode ser apresentado da seguinte forma.

Critério GPT: Se $TPD(x_1, ..., x_n) \geqslant 0$, para todo $(x_1, ..., x_n)^T \in S$, então a mistura com composição $(z_1, ..., z_n)^T$ é estável a T e P constantes, e apresenta uma única fase; por outro lado, se existir algum $(x_1, ..., x_n)^T \in S$ tal que $TPD(x_1, ..., x_n) < 0$, então a mistura é instável, e uma nova fase aparecerá.

Geometricamente, $TPD(x_1, ..., x_n) \geqslant 0$ significa que a superfície da energia livre de Gibbs molar está sempre acima do seu hiperplano tangente que passa pelo ponto $(z, g(z))$, como na Fig. 12.

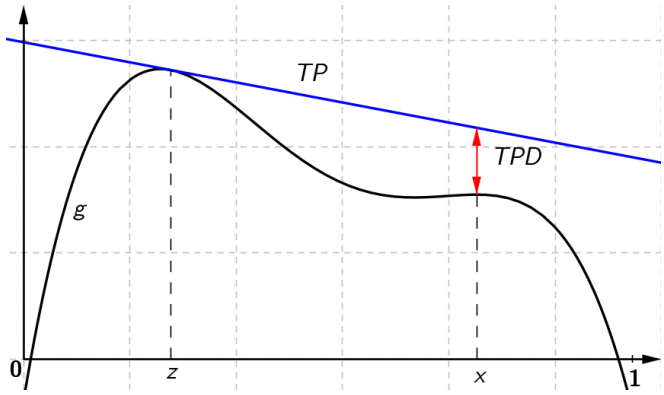
Figura 12 - Curva da energia livre de Gibbs molar para uma mistura estável.



Legenda: A curva superior (⌣) descreve a energia livre de Gibbs g. A reta TP (—) é a reta tangente a curva de g no ponto $(z, g(z))$.
Fonte: o autor, 2019.

Na Fig. 13 é representado o caso onde existem pontos no domínio de g tal que a superfície de g está sob o hiperplano tangente que passa pelo ponto $(z, g(z))$. Nestes pontos temos $TPD(x_1, ..., x_n) < 0$.

Figura 13 - Curva da energia livre de Gibbs molar para uma mistura instável.



Legenda: A curva inferior ($\sim$) descreve a energia livre de Gibbs g. A reta TP (—) é a reta tangente a curva de g no ponto $(z, g(z))$.
Fonte: o autor, 2019.

O primeiro a formular metodologias numéricas para a análise da estabilidade global baseada no critério GPT foi Michelsen (1982). Este autor utilizou dois métodos diferentes. Em uma das implementações, Michelsen propõe um esquema de substituição sucessiva, onde o método numérico procura determinar os pontos estacionários de $TPD(x)$. A outra abordagem feita por Michelsen tem como objetivo determinar os pontos de mínimo global de $TPD(x)$. Em ambos os casos, os sinais de $TPD(x)$ sobre os pontos encontrados determinam o resultado do teste de estabilidade.

A seguir, apresentamos estratégias para resolver o problema da análise de estabilidade de fases.

4.1.2 Minimização Global da função TPD

Utilizando o critério GPT, a análise de estabilidade pode ser formulada como um problema de otimização global, onde busca-se determinar o minimizador global de TPD em S, avaliando-se o sinal de TPD neste minimizador é então determinado o resultado do teste de estabilidade.

Nesta abordagem, o problema de minimização é dado como um problema restrito com restrições de desigualdade, que definem o conjunto Ω dado por

$$\Omega = \{x = (x_1, ..., x_{n-1}) \in \mathbb{R}^{n-1};\ 0 < x_i < 1 \text{ e } \sum_{i=1}^{n-1} x_i < 1\}, \tag{108}$$

que é o espaço de composição das misturas com $n - componentes$, onde a fração molar $x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i$.

Dada uma mistura com composição $z = (z_1, ..., z_{n-1})^T \in \Omega$, a função distância adimensional pode ser escrita usando a forma modificada considerada por Henderson et al. (2004),

$$f(x) = \frac{1}{RT} \sum_{i=1}^{n} x_i \{[\mu_i^{\beta}(x) - \mu_i^{\alpha}(z)] - [\mu_n^{\beta}(x) - \mu_n^{\alpha}(z)]\} + [\mu_n^{\beta}(x) - \mu_n^{\alpha}(z)], \tag{109}$$

onde $x = (x_1, ..., x_{n-1})^T \in \Omega$ e R é a constante universal dos gases.

Assim, o problema de otimização fica caracterizado como

$$\text{minimize } f(x) \text{ sujeito a } x \in \Omega, \text{ com } x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i. \tag{110}$$

Observe que o problema (110) é de otimização restrita, cujas condições de otimalidade foram descritas na Subseção 1.2.2.

Na Seção 2.6 apresentamos o algoritmo FDIPA para solução de problemas de otimização com restrições de desigualdade. Neste trabalho, utilizamos este algoritmo para solução do problema (110). As estimativas iniciais foram obtidas utilizando a inicialização global topográfica e os resultados são descritos na Subseção 5.1.

4.1.3 Cálculo dos pontos estacionários da função TPD

Pelo Teorema 1, a condição de otimalidade necessária de primeira ordem para minimização da função TPD é que o gradiente desta função deve ser igual ao vetor nulo do $\mathbb{R}^n$. Os pontos que satisfazem essa condição são chamados de pontos estacionários de TPD conforme a Definição 14.

De acordo com Michelsen (1982) a condição de otimalidade necessária de primeira ordem para minimização da função $TPD(x)$ é dada por

$$\begin{cases} \mu_1(x) - \mu_1(z) &= K \\ \mu_2(x) - \mu_2(z) &= K \\ \vdots &= \vdots \\ \mu_{n-1}(x) - \mu_{n-1}(z) &= K \\ \mu_n(x) - \mu_n(z) &= K \end{cases}, \tag{111}$$

onde $\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$ e $K \in \mathbb{R}$ é um valor não negativo em todos os pontos estacionários.

Assim, podemos escrever a equação anterior como

$$\begin{bmatrix} [\mu_1(x) - \mu_1(z)] - [\mu_n(x) - \mu_n(z)] \\ [\mu_2(x) - \mu_2(z)] - [\mu_n(x) - \mu_n(z)] \\ \vdots \\ [\mu_{n-1}(x) - \mu_{n-1}(z)] - [\mu_n(x) - \mu_n(z)] \\ 1 - \sum_{i=1}^{n} x_i \end{bmatrix} = 0, \tag{112}$$

ou ainda,

$$F(x) = \begin{bmatrix} \frac{W_1[(\mu_1(x)-\mu_1(z))-(\mu_n(x)-\mu_n(z))]^2}{x_1} \\ \frac{W_2[(\mu_2(x)-\mu_2(z))-(\mu_n(x)-\mu_n(z))]^2}{x_2} \\ \vdots \\ \frac{W_{n-1}[(\mu_{n-1}(x)-\mu_{n-1}(z))-(\mu_n(x)-\mu_n(z))]^2}{x_{n-1}} \\ \frac{W_n\left[1-\sum_{i=1}^{n} x_i\right]^2}{x_n} \end{bmatrix} = 0, \tag{113}$$

onde os parâmetros W_i são fatores de ponderação das funções $F_i(x)$, $i = 1, ..., n$.

O sistema não linear $F(x) = 0$ descrito na Eq. (113) caracteriza os pontos estacionários da função TPD definidos no conjunto Ω dado por

$$\Omega = \{x = (x_1, ..., x_n) \in \mathbb{R}^n;\ 0 < x_i < 1;\ i = 1, \ldots, n\}. \tag{114}$$

Na Seção 1.3, apresentamos duas formas para resolver um sistema de equações não lineares. A primeira consistia em solucionar um problema de otimização associado ao sistema. Na segunda metodologia, o problema original foi reescrito na forma complementar, onde as soluções do mesmo correspondem aos zeros do sistema.

Em Henderson et al. (2017), os autores utilizaram o algoritmo FDIPA equipado com o TGO para calcular os pontos estacionários da função TPD de algumas misturas. Com o objetivo de facilitar o uso de um método tipo Newton, em Malinen et al. (2012), os autores utilizaram conceitos de homotopia para simplificar este problema.

No presente trabalho, utilizamos o algoritmo FDA-NCP apresentado na Seção 2.7, equipado com a inicialização global topográfica, para solução do problema de complementaridade associado ao sistema da Eq. (113). Os resultados são descritos na Subseção 5.2.

4.1.4 Modelagem termodinâmica do Potencial Químico em termos do Coeficiente de Atividade

Para equilíbrio de fase à pressão baixa e moderada, o potencial químico μ_i é escrito em termos de γ_i, o coeficiente de atividade da componente i. Neste caso, a função distância adimensional assume a forma:

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n} x_i\{[\ln(x_i\gamma_i(x)) - \ln(x_i\gamma_i(z))] - [\ln(\psi_n) - \ln(\vartheta_n)]\} + [\ln(\psi_n) - \ln(\vartheta_n)], \quad (115)$$

onde $\psi_n = x_n\gamma_n(x)$, $\vartheta_n = x_n\gamma_n(z)$ e as funções G_i, $i = 1, ..., n-1$, do sistema descrito na Eq. (113) assumem a forma

$$F_i(x) = \frac{W_i}{x_i}\left[ln\left(\frac{x_i\gamma_i(x)}{x_i\gamma_i(z)}\right) - ln\left(\frac{x_n\gamma_n(x)}{x_n\gamma_n(z)}\right)\right]^2, \; i = 1, ..., n-1. \quad (116)$$

Para modelos de coeficiente de atividade, usamos as equações NRTL (Non-Random Two Liquid) e UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical), veja Prausnitz et al. (1986), Kontogeorgis e Folas (2010).

O modelo NRTL descreve $\ln(x_i\gamma_i(x))$ como,

$$\ln(x_i\gamma_i(x)) = \ln(x_i) + \left[\frac{\sum_{j=1}^{n} x_j\tau_{ji}G_{ji}}{\sum_{k=1}^{n} x_kG_{ki}} + \sum_{j=1}^{n}\left(\frac{x_jG_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} x_kG_{kj}}\left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{n} x_k\tau_{kj}G_{kj}}{\sum_{k=1}^{n} x_kG_{kj}}\right)\right)\right], \quad (117)$$

onde τ_{ij} e G_{ij} são parâmetros de iterações binárias entre os componentes químicos, tal que $\tau_{ii} = 0$ e $G_{ii} = 1$.

No modelo UNIQUAC, o $\ln(x_i\gamma_i(x))$ é descrito como,

$$\ln(x_i\gamma_i(x)) = \ln(\phi_i) + 5q_i\ln\left(\frac{\theta_i}{\phi_i}\right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_{j=1}^{n} x_jl_j - q_i\left(\ln\left(\sum_{j=1}^{n}\theta_j\tau_{ji}\right) - 1 + \sum_{j=1}^{n}\frac{\theta_j\tau_{ij}}{\theta_k\tau_{kj}}\right), \quad (118)$$

com

$$l_i = 4r_i - 5q_i + 1, \quad (119)$$

$$\phi_i = \frac{x_ir_i}{\sum_{j=1}^{n} x_jr_j}, \quad (120)$$

$$\theta_i = \frac{x_iq_i}{\sum_{j=1}^{n} x_jr_j}. \quad (121)$$

Os parâmetros ϕ_i e θ_i são a fração de volume e a fração de área do componente i, respectivamente, e τ_{ij} é o parâmetro de iteração binária para o modelo UNIQUAC, tal que $\tau_{ii} = 1$.

4.1.5 Modelagem termodinâmica do Potencial Químico em termos do Coeficiente de Fugacidade

Quando o potencial químico μ_i do componente i é modelado utilizando equações de estado, é apropriado que este seja escrito em termos do coeficiente de fugacidade ϕ_i, do componente i,

$$\frac{\mu_i(x)}{RT} = \ln(Px_i\phi_i(x)) + \frac{\mu_i^0}{RT}, \tag{122}$$

onde μ_i^0 é o potencial químico de i em um estado padrão, a temperatura T.

Neste caso, obtém-se

$$f(x) = \sum_{i=1}^{n} x_i\{[\ln(x_i\phi_i(x)) - \ln(x_i\phi_i(z))] - [\ln(\varphi_n) - \ln(\zeta_n)]\} + [\ln(\varphi_n) - \ln(\zeta_n)], \tag{123}$$

onde $\varphi_n = x_n\phi_n(x)$, $\zeta_n = x_n\phi_n(z)$ e as funções G_i, $i = 1, ..., n-1$, do sistema descrito na Eq. (113) são reescritas como

$$F_i(x) = \frac{W_i}{x_i}\left[ln\left(\frac{x_i\phi_i(x)}{x_i\phi_i(z)}\right) - ln\left(\frac{x_n\phi_n(x)}{x_n\phi_n(z)}\right)\right]^2, \; i = 1, ..., n-1. \tag{124}$$

Neste trabalho, para o equílibrio de fases a altas pressões, os coeficientes de fugacidade são obtidos a partir de equações cúbicas de estado para o equilíbrio líquido-vapor. Mais precisamente, usamos as equações cúbicas desenvolvidas por Soave–Redlich–Kwong (SRK), veja Soave (1972), e Peng–Robinson (PR), veja Peng e Robinson (1976), junto com a regra de mistura clássica de van der Waals (Kontogeorgis e Folas, 2010).

Consideremos a equação cúbica de estado de duas constantes na forma:

$$Z^3 - [1 + \delta_1\delta_2 B]Z^2 + [A - (\delta_1 + \delta_2)(B + B^2) + \delta_1\delta_2 B^2]Z - [AB + \delta_1\delta_2(B^2 + B^3)] = 0, \tag{125}$$

onde Z é o fator de compressibilidade da fase.

Os parâmetros A e B são dados pelas regras de misturas:

$$A = \Omega_A \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} A_{ij}, \tag{126}$$

$$B = \Omega_B \sum_{i=1}^{n} B_i, \tag{127}$$

com

$$A_{ij} = \frac{(P_{r_i}\alpha_i)^{0,5}}{T_{r_i}} \frac{(P_{r_j}\alpha_j)^{0,5}}{T_{r_j}} x_i x_j (1 - K_{ij}), \tag{128}$$

$$B_i = \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} x_i, \tag{129}$$

$$\alpha_i^{0,5} = 1 + m_i(1 - T_{r_i}^{0,5}), \tag{130}$$

onde $P_{r_i} = \frac{P}{P_{c_i}}$ e $T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}}$ representam, respectivamente, pressão reduzida e temperatura reduzida do componente i. Na Eq. (128), K_{ij} é o parâmetro de iteração binária para o modelo cúbico, tal que $K_{ii} = 0$ e $K_{ij} = K_{ji}$.

Partindo do modelo cúbico mostrado na Eq. (125), podemos escrever:

$$\ln(x_i\phi_i) = \ln(x_i) + \frac{\Omega_B}{B}\frac{B_i}{x_i}(Z-1) - \ln(\Gamma) - \frac{1}{\varpi}\frac{A}{B}\left(2\frac{\Omega_A}{A}\frac{\sum_{j=1}^{n} A_{ij}}{x_i} - \frac{\Omega_B}{B}\frac{B_i}{x_i}\right)\ln\left(\frac{\chi}{\nu}\right), \tag{131}$$

com $\Gamma = Z - B$, $\varpi = \delta_1 - \delta_2$, $\chi = Z + \delta_1 B$ e $\nu = Z + \delta_2 B$.

Para a equação SRK temos: $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$, $\Omega_A = 0,42747$, $\Omega_B = 0,08664$ e

$$m_i = 0,48 + 1,57\omega_i - 0,17\omega_i^2, \tag{132}$$

onde ω_i é o fator acêntrico da componente pura i.

Na equação PR utiliza-se: $\delta_1 = 1+\sqrt{2}$, $\delta_2 = 1-\sqrt{2}$, $\Omega_A = 0,45724$, $\Omega_B = 0,07780$ e

$$m_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,2699\omega_i^2. \tag{133}$$

4.2 Cálculo de pontos críticos ordinários

Estados críticos de misturas termodinâmicas são caracterizados por pontos na configuração dos espaços de misturas, chamados de pontos críticos, onde fases coexistentes tornam-se indistinguíveis. Como consequência, suas propriedades físicas não apresentam diferença. Por sua vez, pontos tricríticos são caracterizados por coordenadas termodinâmicas onde três fases tornam-se indistinguíveis. A determinação de pontos críticos é essencial para a simulação de processos de recuperação terciária do petróleo e as propriedades críticas são de fundamental importância nos projetos de reatores químicos e equipamentos de separação.

Os critérios termodinâmicos para a criticalidade dos sistemas de fluidos foram estabelecidos primeiramente em Gibbs (1878), no trabalho denominado "On the equilibrium of heterogeneous substances". Visando diminuir a complexibilidade de cálculos computacionais, Heidemann e Khalil (1980) propuseram condições de criticalidade alternativas baseados em condições de estabilidade, adotando uma expansão em série de Taylor da energia livre de Helmholtz.

Com o objetivo de diminuir ainda mais o custo computacional, as condições de Heidemann e Khalil tem sido estudadas por vários autores, por exemplo: Billingsley e Lam (1986); Eaton (1988); Kolár e Kojima (1996), Michelsen (1980) e Henderson et al. (2013). Aqui, os pontos críticos serão calculados com base nas condições de criticalidade desenvolvidas por Henderson et al. (2013).

4.2.1 Critérios de Multicriticalidade

A função distância do plano tangente (TPD) dada pela Eq. (106) pode ser reescrita como

$$TPD(x) = \sum_{i=1}^{n-1} x_i[\mu_i^{\beta}(x) - \mu_i^{\alpha}(z)] + x_n[\mu_n^{\beta}(x) - \mu_n^{\alpha}(z)]. \tag{134}$$

Substituindo a restrição $x_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} x_i$ na Eq. (134), temos a função $d(x)$ dada por

$$d(x) = \sum_{i=1}^{n-1} x_i \left[\left(\mu_i^{\beta}(x) - \mu_i^{\alpha}(z)\right) - \left(\mu_n^{\beta}(x) - \mu_n^{\alpha}(z)\right)\right] + \left[\mu_n^{\beta}(x) - \mu_n^{\alpha}(z)\right], \tag{135}$$

com $x \in \Omega$, onde $\Omega = \{x = (x_1, ..., x_{n-1}) \in \mathbb{R}^{n-1};\ 0 < x_i < 1 \text{ e } \sum_{i=1}^{n-1} x_i < 1\}$.

É evidente que para um dado par (T, P), temperatura e pressão, respectivamente, o Critério do Plano Tangente de Gibbs continua sendo válido para a função d, ou seja, $TPD(x) \geqslant 0$ se, e somente se, $d(x) \geqslant 0$ e $TPD(x) < 0$ se, e somente se, $d(x) < 0$.

A condição de estabilidade depende implicitamente de (T, P), ver Henderson et al. (2013). Aqui, quando o par (T, P) não for previamente fixado, usaremos a notação $d = d(T, P, x)$.

As componentes do vetor gradiente (tensor de ordem 1) de $d = d(T, P, x)$ denotado por $\nabla d(T, P, x)$, são dadas por

$$\frac{\partial d(T, P, x)}{\partial x_j} = \left[\mu_j^{\beta}(x) - \mu_j^{\alpha}(z)\right] - \left[\mu_n^{\beta}(x) - \mu_n^{\alpha}(z)\right], \quad \forall j = 1, ..., n-1. \tag{136}$$

Observe que

$$d(T, P, z) = 0 \tag{137}$$

e

$$\nabla d(T, P, z) = 0. \tag{138}$$

De acordo com Henderson et al. (2013) a função $d(T, P, x)$ é suficientemente contínua e diferenciável em relação às composições e a $k-ésima$ derivada, denotada aqui por $\nabla^k d(T, P, x).u^k$, é dada por

$$\nabla^k d(T, P, x).u^k = \sum_{j_1=1}^{n-1} ... \sum_{j_k=1}^{n-1} \frac{\partial^k d(T, P, x)}{\partial x_{j_1}, ..., \partial x_{j_k}} u_{j_1} ... u_{j_k}, \tag{139}$$

onde $u = (u_1, ..., u_{n-1})$ é um vetor em $\mathbb{R}^{n-1}$.

Com base na classificação proposta por Griffiths e Windom (1973), Henderson et al.(2013) propuseram a seguinte definição para um ponto multicrítrico.

Definição 37: Dado um inteiro $m \geq 2$, um ponto (T, P, z), com $z \in \Omega$, é chamado de ponto multicrítrico de ordem m de uma mistura de n componentes, se existem m fases em equilíbrio termodinâmico, de tal forma que as composições de cada fase se tornem idênticas a z, sempre que a temperatura e a pressão do sistema multifásico tendem a T e P, respectivamente. Particulamente, se $m = 2$, diz-se que (T, P, z) é o ponto crítico, se $m = 3$, o ponto (T, P, z) é chamado tricrítico, e assim sucessivamente.

O corolário a segue da Definição 37.

Corolário 5: Todo ponto multicrítico de ordem $m > 2$ de uma mistura com n componentes é também um ponto multicrítico de ordem $q < m$ da mesma mistura com $q \in [2, m-1]$.

Se (T, P, z), com $z \in \Omega$, é um ponto multicrítico de ordem $m \geq 2$ de uma mistura com n componentes, então é possível conceber (em T e P) um estado de equilíbrio multifásico com m fases. Este fato é formalizado na conjectura a seguir conforme descrito em Henderson et al. (2013).

Conjectura 1: Se (T, P, z), com $z \in \Omega$, é um ponto multicrítico de ordem $m \geq 2$ de uma mistura com n componentes, então existem $u \in \mathbb{R}^{n-1}$ com $u.u = 1$ e escalares δ_i, $i = 1, ..., m-1$, diferentes de zero (arbitrariamente pequenos), tal que é possível conceber (em T e P) um estado de equilíbrio multifásico com m fases, cujas composições das fases coexistentes são indicadas por $\{z, z + \delta_1 u, ..., z + \delta_{m-1} u\}$. Além disso, $d(T, P, x) > 0$, para todo $x \in \Omega$.

Observe que a Conjectura 1 diz que qualquer ponto multicrítico é estável. De fato, dado um ponto multicrítico (T, P, z) de ordem m, temos m fases coexistindo neste ponto. Logo, aplicando o teste de estabilidade, temos que o sistema é estável em (T, P, z). Caso contrário, a instabilidade neste ponto indica a não coexistência das fases, o que implica que o ponto (T, P, z) não é multicrítico de ordem m.

Teorema 8: Se (T, P, z), com $z \in \Omega$, é um ponto multicrítico de ordem $m \geq 2$ de um mistura com n componentes, então

$$\nabla^k d(T, P, z).u^k = 0, \quad \forall k = 2, 3, ..., 2m - 1, \tag{140}$$

onde $u \in \mathbb{R}^{n-1}$é o vetor unitário descrito na Conjectura 1.

O teorema a seguir caracteriza o vetor unitário u.

Teorema 9: Para qualquer ordem $m \geq 2$, o vetor unitário $u \in \mathbb{R}^{n-1}$, tal que, $u.u = 1$, referido na Conjectura 1 (e consequentemente do Teorema 8) é um autovetor da matriz Hessiana da função distância ao plano tangente, associado com o menor autovalor da matriz avaliada em (T, P, z), que por sua vez, é igual a zero.

4.2.2 Sistema de Equações dos Pontos Críticos

Dados dois intervalos (T_{min}, T_{max}) e (P_{min}, P_{max}), onde se encontram a temperatura crítica e a pressão crítica, respectivamente, o ponto crítico ordinário (T, P), para uma composição $z \in \Omega$, deve satisfazer os critérios de criticalidade para uma mistura de n componentes descritos no Teorema 8. Logo, é necessário o cálculo dos tensores de ordem 1, 2 e 3.

Pela Eq. (138), temos:

$$\nabla d(T, P, z).u = 0, \ \ \forall\, u \in \mathbb{R}^{n-1}. \tag{141}$$

Os demais tensores são dados por

$$A\,(T, P, z) = \nabla^2 d\,(T, P, z)\,.u^2 = \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1} \frac{\partial^2 d\,(T, P, z)}{\partial x_i \partial x_j} u_i u_j \tag{142}$$

e

$$B\,(T, P, z) = \nabla^3 d\,(T, P, z)\,.u^3 = \sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=1}^{n-1}\sum_{k=1}^{n-1} \frac{\partial^3 d\,(T, P, z)}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} u_i u_j u_k. \tag{143}$$

Assim, os pontos críticos ordinários correspondem as soluções do sistema não linear

$$\begin{cases} A\left(T,P,z\right)=\nabla^{2}d\left(T,P,z\right).u^{2}=0 \\ B\left(T,P,z\right)=\nabla^{3}d\left(T,P,z\right).u^{3}=0 \end{cases} \tag{144}$$

sujeito às restrições

$$\left(T,P\right)\in\left(T_{min},T_{max}\right)\times\left(P_{min},P_{max}\right). \tag{145}$$

Em Henderson et al. (2004) os autores utilizaram uma função de mérito $f\left(T,P\right)$ para resolver o sistema descrito na Eq. (144), obtendo o seguinte problema de minimização global:

$$\begin{cases} \text{minimize } f\left(T,P\right)= & A\left(T,P\right)^{2}+B\left(T,P\right)^{2} \\ \text{sujeito a} & \begin{cases} T_{min}<T<T_{max} \\ P_{min}<P<P_{max} \end{cases} . \end{cases} \tag{146}$$

Observe que (T,P) é um minimizador global do problema de otimização se, e somente se, (T,P) é solução do sistema não linear mostrado na Eq.(144). Assim, tem-se que o minimizador global será considerado ponto crítico ordinário do sistema termodinâmico se, para esta composição z, $d\left(T,P,x\right)\geq 0$, para todo $x\in\Omega$.

Seja $F:\mathbb{R}^{2}\rightarrow\mathbb{R}^{2}$, definida por,

$$F(t,p)=\begin{bmatrix} \frac{W_{1}A(T,P)^{2}}{t} \\ \frac{W_{2}B(T,P)^{2}}{p} \end{bmatrix}, \tag{147}$$

onde $T=t(T_{max}-T_{min})+T_{min}$ e $P=p(P_{max}-P_{min})+P_{min}$, com $t,\,p\in(0,1)$. Os parâmetros W_1 e W_2 são fatores de ponderação das funções $F_1(t,p)$ e $F_2(t,p)$.

Na Seção 1.3, vimos que as soluções do problema de complementaridade associado a $F(t,p)$, correspondem aos zeros do sistema $F(t,p)=0$. Assim, no presente trabalho, utilizamos o algoritmo FDA-NCP apresentado na Seção 2.7, equipado com a inicialização global topográfica, para solução do problema de complementaridade associado a $F(t,p)$. Os resultados são descritos no capítulo 6.

Ressaltamos, que uma solução (T,P) do problema de complementaridade associado a $F(t,p)$, será considerada ponto crítico ordinário do sistema termodinâmico com composição z se, para esta composição, $d\left(T,P,x\right)\geq 0$, para todo $x\in\Omega$.

4.2.3 Cálculo do Tensor de Ordem 2

Pela relação de Gibbs-Duhem escrita em termos das variáveis intensivas, (CALLEN, 1985), se garante que as derivadas parciais primeiras da função d não incluem o cálculo das derivadas parciais de $\mu_i(x)$ com $i = 1, ..., n-1$.

Proposição 4: As componentes do tensor de primeira ordem $\nabla_x d(x) \in \mathbb{R}^{n-1}$ são dadas por

$$\frac{\partial d(x)}{\partial x_j} = (\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_n(x) - \mu_n(z)), \;\; j = 1, ..., n-1. \tag{148}$$

Utilizando a Proposição 4, temos que os elementos da matriz Hessiana $\nabla_x^2 d(x) \in \mathbb{R}^{(n-1)\times(n-1)}$ da função d, com $j = 1, ..., n-1$ e $i = 1, ..., n-1$, são dados como:

$$\frac{\partial^2 d(x)}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial \mu_i(x)}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_n(x)}{\partial x_j}. \tag{149}$$

Observe que os elementos do tensor de ordem 2 são dados em termos do potencial químico de cada componente. De acordo com Smith e Van Ness (1996), o potencial químico de cada componente da mistura pode ser descrito em termos do coeficiente de fugacidade ϕ_i:

$$\mu_i = RT\left[\ln \phi_i + \ln(Px_i)\right] + \theta_i(T), \;\; i = 1, ..., n-1, \tag{150}$$

onde $\theta_i(T)$ é uma constante de integração dependente da temperatura e do componente i.

Logo,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = RT\left[\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \ln (Px_i)}{\partial x_j}\right]. \tag{151}$$

Assim,

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = \begin{cases} RT\dfrac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j}, \text{ se } j \neq i \text{ e } i \neq n \\ RT\left[\dfrac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} + \dfrac{1}{x_j}\right], \text{ se } j = i \\ RT\left[\dfrac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} - \dfrac{1}{x_j}\right], \text{ se } j \neq i \text{ e } i = n \end{cases}. \tag{152}$$

Para a equação de Peng-Robinson (1976), o logaritmo do coeficiente de fugacidade

pode ser escrito como:

$$\ln\phi_i = \frac{b_i}{b}(Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{\sqrt{2}aB}\left(\sum_{j=1}^{n-1} x_j a_{j,i}\right) + \frac{Ab_i}{2\sqrt{2}bB}\ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right). \quad (153)$$

Façamos:

$$\begin{cases} E_i^{(1)} &= \dfrac{b_i}{b}(Z-1) \\ E_i^{(2)} &= \ln(Z-B) \\ E_i^{(3)} &= \dfrac{A}{\sqrt{2}aB}\left(\sum_{j=1}^{n-1} x_j a_{j,i}\right) \\ E_i^{(4)} &= \dfrac{Ab_i}{2\sqrt{2}bB}\ln\left(\dfrac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right) \end{cases}, \quad i = 1, ..., n-1. \quad (154)$$

Logo,

$$\frac{\partial \ln\phi_i}{\partial x_j} = \frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial x_j} - \frac{\partial E_i^{(2)}}{\partial x_j} - \frac{\partial E_i^{(3)}}{\partial x_j} + \frac{\partial E_i^{(4)}}{\partial x_j}. \quad (155)$$

A derivada de $E_i^{(1)}$ é dada por,

$$\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial x_j} = b_i \frac{\partial\left[\dfrac{Z-1}{b}\right]}{\partial x_j} = \frac{b_i}{b^2}\left[b\frac{\partial Z}{\partial x_j} - (Z-1)\frac{\partial b}{\partial x_j}\right], \quad (156)$$

onde

$$\frac{\partial b}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\sum_{k=1}^{n} x_k b_k\right) = \sum_{k=1}^{n-1} b_k \frac{\partial x_k}{\partial x_j} + b_n \frac{\partial}{\partial x_j}\left[1 - (x_1 + ... + x_{n-1})\right] = b_j - b_n. \quad (157)$$

Substituindo-se a Eq.(157) na Eq.(156), temos:

$$\frac{\partial E_i^{(1)}}{\partial x_j} = \frac{b_i}{b^2}\left[b\frac{\partial Z}{\partial x_j} - (Z-1)(b_j - b_n)\right]. \quad (158)$$

Pela equação cúbica de Peng-Robinson, temos:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_j} = \frac{\partial Z}{\partial A}.\frac{\partial A}{\partial x_j} + \frac{\partial Z}{\partial B}.\frac{\partial B}{\partial x_j}, \quad (159)$$

com

$$\frac{\partial Z}{\partial A} = \frac{B-Z}{3Z^2 - 2Z + 2BZ + A - 2B - 3B^2}, \quad (160)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial B} = \frac{Z(2+6B) + A - Z^2 - 2B - 3B^2}{3Z^2 + 2Z(B-1) + A - 2B - 3B^2}, \quad (161)$$

$$\frac{\partial B}{\partial x_j} = \frac{P}{RT}\frac{\partial b}{\partial x_j} = \frac{P}{RT}\left(b_j - b_n\right) = \frac{B\left(b_j - b_n\right)}{b}, \tag{162}$$

e

$$\frac{\partial A}{\partial x_j} = \frac{2}{RT}\frac{B}{b}\sum_{k=1}^{n} x_k\left(a_{k,j} - a_{k,n}\right). \tag{163}$$

Logo,

$$\begin{array}{l} b\dfrac{\partial Z}{\partial x_j} = \dfrac{B}{3Z^2 + 2Z\left(B-1\right) + \left(A - 2B - 3B^2\right)}\times \\ \left\{\dfrac{2(B-Z)}{RT}\sum_{k=1}^{n}\left[x_k\left(a_{k,j} - a_{k,n}\right)\right] + \right. \\ \left. + \left[\left(A - 2B - 3B^2\right) + \left(2 + 6B\right)Z - Z^2\right]\left(b_j - b_n\right)\right\} \end{array} . \tag{164}$$

A derivada de $E_i^{(2)}$ é dada como:

$$\frac{\partial E_i^{(2)}}{\partial x_j} = \frac{1}{b\left(B-Z\right)}\left[b\frac{\partial Z}{\partial x_j} - B\left(b_j - b_n\right)\right], \tag{165}$$

onde o termo $b\dfrac{\partial Z}{\partial x_j}$ é calculado pela relação da Eq.(164).

Para o termo $E_i^{(3)}$, temos:

$$\begin{array}{l} \dfrac{\partial E_i^{(3)}}{\partial x_j} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\dfrac{A}{aB}\dfrac{\partial}{\partial x_j}\left[\ln\left(\dfrac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B}\right)\right]\sum_{k=1}^{n} x_k a_{k,i}\right\} + \\ + \dfrac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\ln\left(\dfrac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B}\right)\dfrac{\partial}{\partial x_j}\left[\dfrac{A}{aB}\left(\sum_{k=1}^{n} x_k a_{k,i}\right)\right]\right\} \end{array} , \tag{166}$$

com

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\frac{A}{aB}\left(\sum_{k=1}^{n} x_k a_{k,i}\right)\right] = \frac{A}{aB}\left[\left(a_{j,i} - a_{n,i}\right) - \frac{\left(b_j - b_n\right)}{b}\sum_{k=1}^{n} x_k a_{k,i}\right] \tag{167}$$

e

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\ln\left(\frac{Z + 2,414B}{Z - 0,414B}\right)\right] = \frac{2,828B\left[-b\dfrac{\partial Z}{\partial x_j} + \left(b_j - b_n\right)Z\right]}{b\left(Z^2 + 2BZ - 0,999B^2\right)}. \tag{168}$$

O termo $b\dfrac{\partial Z}{\partial x_j}$ da Eq. (168) é dado pela Eq.(164). Logo,

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_i^{(3)}}{\partial x_j} &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\frac{A}{aB}\frac{2,828B\left[-b\dfrac{\partial Z}{\partial x_j}+\left(b_j-b_n\right)Z\right]}{b\left(Z^2+2BZ-0,999B^2\right)}\sum_{k=1}^{n}x_k a_{k,i}\right\}+\\ &+\frac{1}{\sqrt{2}}\left\{-\ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right)\frac{A}{aB}\left[\left(a_{j,i}-a_{n,i}\right)-\frac{\left(b_j-b_n\right)}{b}\sum_{k=1}^{n}x_k a_{k,i}\right]\right\}\end{aligned} \tag{169}$$

A derivada do termo $E_i^{(4)}$ é dada por

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_i^{(4)}}{\partial x_j} &= \frac{b_i}{2\sqrt{2}}\left\{\frac{A}{bB}\frac{2,828B\left[-b\dfrac{\partial Z}{\partial x_j}+\left(b_j-b_n\right)Z\right]}{b\left(Z^2+2BZ-0,999B^2\right)}\right\}+\\ &+\frac{b_i}{2\sqrt{2}}\left\{\ln\left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B}\right)2\frac{A}{bB}\left(\frac{\sum x_k\left(a_{k,j}-a_{k,n}\right)}{a}-\frac{\left(b_j-b_n\right)}{b}\right)\right\}\end{aligned}. \tag{170}$$

4.2.4 Cálculo do Tensor de Ordem 3

Consideremos duas expansões da função d em série de Taylor ao redor do ponto z, na direção do autovetor unitário u,

$$d\left(z-su\right)=\frac{A}{2!}s^2-\frac{B}{3!}s^3+\frac{C}{4!}s^4-\frac{D}{5!}s^5+\frac{E}{6!}s^6+\mathcal{O}(s^7), \tag{171}$$

e

$$d\left(z+su\right)=\frac{A}{2!}s^2+\frac{B}{3!}s^3+\frac{C}{4!}s^4+\frac{D}{5!}s^5+\frac{E}{6!}s^6+\mathcal{O}(s^7), \tag{172}$$

onde $A=\nabla_x^2 d\left(T,P,z\right).u^2$, $B=\nabla_x^3 d\left(T,P,z\right).u^3$, $C=\nabla_x^4 d\left(T,P,z\right).u^4$, $D=\nabla_x^5 d\left(T,P,z\right).u^5$, $E=\nabla_x^6 d\left(T,P,z\right).u^6$ e $\mathcal{O}$ representa a soma dos termos restantes.

Derivando a Eq.(171), temos

$$\frac{d}{ds}\left(z-su\right)=As-\frac{B}{2}s^2+\frac{C}{6}s^3-\frac{D}{24}s^4+\frac{E}{120}s^5+\mathcal{O}(s^6). \tag{173}$$

Pela regra da cadeia, conclui-se

$$\frac{d}{ds}\left(z-su\right)=-\nabla d\left(z-su\right).u, \tag{174}$$

Assim, pelas Eqs. (173) e (174), obtém-se

$$\nabla d\left(z-su\right).u=-As+\frac{B}{2}s^2-\frac{C}{6}s^3+\frac{D}{24}s^4+\frac{E}{120}s^5+\mathcal{O}(s^6). \tag{175}$$

De maneira análoga, a derivada da Eq.(172) é dada por

$$\nabla d\left(z+su\right).u=As+\frac{B}{2}s^2+\frac{C}{6}s^3+\frac{D}{24}s^4+\frac{E}{120}s^5+\mathcal{O}(s^6). \tag{176}$$

Somando as Eqs.(176) e (175), temos:

$$\nabla d\left(z+su\right).u+\nabla d\left(z-su\right).u=Bs^2+\mathcal{O}\left(s^4\right). \tag{177}$$

Logo,

$$B=\left[\frac{\nabla d\left(z+su\right).u+\nabla d\left(z-su\right).u}{s^2}\right]+\mathcal{O}\left(s^2\right). \tag{178}$$

Seja $s=\delta$, com $\delta>0$, suficientemente pequeno. O termo $B\left(T,P,z\right)$ da Eq. (144) pode ser aproximado por:

$$B\left(T,P,z\right)=\nabla_x^3 d\left(T,P,z\right).u^3\simeq\left[\frac{\nabla d\left(z+su\right).u+\nabla d\left(z-su\right).u}{s^2}\right], \tag{179}$$

onde o erro cometido nesta aproximação é na ordem de $\mathcal{O}(s^2)$.

4.2.5 Autovalores da matriz hessiana de $d(T,P,z)$

A matriz hessiana da função distância do plano tangente é simétrica. Aqui, o menor autovalor desta matriz, foi calculado utilizando o Método de Jacobi para matrizes simétricas, ver Sewell (2005).

Seja Q_{ij} uma matriz ortogonal ($Q_{ij}^{-1}=Q_{ij}^{T}$) dada por

$$
Q_{ij} = \begin{array}{c} \\ \\ \text{linha } i \\ \\ \\ \text{linha } j \\ \\ \\ \end{array}
\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccccccc} & & & \text{coluna}_{\,i} & & & \text{coluna}_{\,j} & & \end{array} \\
\begin{bmatrix}
1 & & & & & & & & \\
& 1 & & & & & & & \\
& & 1 & & & & & & \\
& & & c & & -s & & & \\
& & & & 1 & & & & \\
& & & & & 1 & & & \\
& & & s & & c & & & \\
& & & & & & 1 & & \\
& & & & & & & 1 & \\
& & & & & & & & 1
\end{bmatrix}
\end{array}
, \left(c^2 + s^2 = 1\right), \tag{180}
$$

onde c e s representam respectivamente o cosseno e o seno de algum ângulo θ. Matrizes ortogonais dadas na forma da Eq. (180) são chamadas de matrizes de rotação.

O método de Jacobi constrói uma sequência de transformações similares $A_{n+1} = Q_n^{-1} A_n Q_n$ e $A_0 = A$, onde as $Q-$matrizes são matrizes ortogonais de rotação e a sequência $\{A_n\}$ converge para uma matriz diagonal cujos elementos são os autovalores de A. Assim, a iteração do método de Jacobi é dada por $A_{n+1} = Q_{ij}^T A_n Q_{ij}$ e preserva a simetria, ou seja, $A_n^T = A_n$. De fato, temos:

$$
A_{n+1}^T = \left(Q_{ij}^T A_n Q_{ij}\right)^T = Q_{ij}^T A_n^T Q_{ij} = Q_{ij}^T A_n Q_{ij} = A_{n+1}. \tag{181}
$$

Uma transformação de Jacobi pode ser representada por

$$
\begin{bmatrix}
 & \vdots & & \vdots & \\
\cdots & b_{ii} & \cdots & b_{ij} & \cdots \\
 & \vdots & & \vdots & \\
\cdots & b_{ji} & \cdots & b_{jj} & \cdots \\
 & \vdots & & \vdots &
\end{bmatrix}
= B \equiv Q_{ij}^T A Q_{ij} \tag{182}
$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & c & & & s & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & -s & & & c & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} & & \vdots & & \vdots & & \\ \cdots & & a_{ii} & \cdots & a_{ij} & \cdots & \\ & & \vdots & & \vdots & & \\ \cdots & & a_{ji} & \cdots & a_{jj} & \cdots & \\ & & \vdots & & \vdots & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & & & & & & & \\ & 1 & & & & & & \\ & & c & & & -s & & \\ & & & 1 & & & & \\ & & & & 1 & & & \\ & & & & & 1 & & \\ & & s & & & c & & \\ & & & & & & 1 & \\ & & & & & & & 1 \end{bmatrix}, \tag{183}$$

onde

$$\begin{aligned} b_{ii} &= c^2 a_{ii} + s^2 a_{ij} + 2sca_{ji}, \\ b_{jj} &= s^2 a_{ii} + c^2 a_{ij} - 2sca_{ji}, \\ b_{ji} = b_{ij} &= cs\left(a_{jj} - a_{ii}\right) + \left(c^2 - s^2\right) a_{ji}. \end{aligned} \tag{184}$$

Fazendo $b_{ji} = b_{ij} = 0$ e assumindo que $a_{ji} \neq 0$, temos:

$$\frac{c^2 - s^2}{cs} = \frac{a_{ii} - a_{jj}}{a_{ji}} \equiv 2\beta. \tag{185}$$

Por definição $c^2 + s^2 = 1$, logo $c = \left(1 - s^2\right)^{0,5}$. Substituindo na Eq.(185), tem-se que

$$s^2 = \frac{1}{2} \pm \frac{\frac{1}{2}\beta}{\sqrt{1 + \beta^2}}. \tag{186}$$

Com isso os valores para c e s que satisfazem a Eq.(185) e $c^2 + s^2 = 1$ são:

$$c = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{\frac{1}{2}\beta}{\sqrt{1 + \beta^2}}} \text{ e } s = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{\frac{1}{2}\beta}{\sqrt{1 + \beta^2}}}. \tag{187}$$

Logo, pelas propriedades de s e c, pode-se introduzir um zero em qualquer posição fora da diagonal, enquanto são preservados os autovalores de A.

O Teorema a seguir garante que após um número finito de iterações obtém-se uma matriz similar à matriz A cujos elementos que não pertecem à diagonal sejam zero e os elementos da diagonal são os autovalores de A.

Teorema 10: Quando a matriz simétrica A é transformada em $B = Q_{ij}^T A Q_{ij}$, com Q_{ij} escolhido, tal que $b_{ji} = 0$, a soma dos quadrados dos elementos da diagonal aumentam a quantidade de $2a_{ji}^2$, enquanto que a soma dos quadrados dos elementos que não pertecem à diagonal diminuem a mesma quantidade.

4.3 Estimação de parâmetros de modelos termodinâmicos

Modelos de energia livre de Gibbs de excesso, são comumente expressos em termos do coeficiente de atividade dos compostos em equilíbrio onde uma ou mais fases líquidas estão presentes, Prausnitz et al. (1986). Para modelagem do equilíbrio líquido-líquido de sistemas binários, os modelos utilizados normalmente têm dois parâmetros binários dependentes da temperatura, veja por exemplo o NRTL e UNIQUAC, Prausnitz et al. (1986). Os parâmetros binários podem ser determinados a partir das composições das fases em equilíbrio obtidos experimentalmente, Simoni et al. (2007). Para isso, utiliza-se a condição suficiente para o equilíbrio termodinâmico que, neste caso, pode ser expressa em termos da atividade.

4.3.1 Descrição do problema de estimação de parâmetros

De acordo com Callen (1960), a condição necessária e suficiente para o equilíbrio líquido-líquido em um sistema binário a temperatura e pressão fixas, é que a energia total de Gibbs esteja em um mínimo global. Assim, as condições de otimização de primeira ordem na energia de Gibbs, implicam na igualdade das atividades de cada componente (1 e 2) em cada fase (I e II), ou seja,

$$a_i^I = a_i^{II},\ i = 1, 2. \tag{188}$$

Consideremos o coeficiente de atividade γ_i^j definido como,

$$\gamma_i^j = \frac{a_i^j}{x_i^j},\ i = 1, 2;\ j = I,\ II. \tag{189}$$

Dado um modelo de energia livre de Gibbs de excesso, expresso em termos do coeficiente de atividade, com parâmetros $\theta_{1,2}$ e $\theta_{2,1}$. Sejam x_1 e x_2, $x_2 = 1 - x_1$, as frações molares dos componentes nas fases $j = I,\ II$. As condições descritas na Eq. (188) podem

ser expressas como

$$x_i^I \gamma_i^I(x_1^I, x_2^I, \frac{\theta_{1,2}}{RT}, \frac{\theta_{2,1}}{RT}) = x_i^{II} \gamma_i^{II}(x_1^{II}, x_2^{II}, \frac{\theta_{1,2}}{RT}, \frac{\theta_{2,1}}{RT}),\ i = 1, 2, \tag{190}$$

onde R é a constante universal dos gases e T a temperatura na qual as composições experimentais foram obtidos.

Neste trabalho, o coeficiente de atividade será descrito pelo modelo NRTL conforme a Eq. (117). Para isso, as variáveis $\theta_{1,2}$ e $\theta_{2,1}$ serão escritas em termos de $\tau_{1,2}$ e $\tau_{2,1}$, onde $\tau_{1,2} = \frac{\theta_{1,2}}{RT}$ e $\tau_{2,1} = \frac{\theta_{2,1}}{RT}$. Os parâmetros $G_{i,j}$ do modelo NRTL são dados como: $G_{1,1} = G_{2,2} = 1$, $G_{1,2} = \exp(-\alpha_{1,2}\tau_{1,2})$ e $G_{2,1} = \exp(-\alpha_{2,1}\tau_{2,1})$, onde $\alpha = \alpha_{1,2} = \alpha_{2,1}$ é o parâmetro de não aleatoriedade da mistura analisada.

Substituindo as frações molares dos componentes da mistura em cada uma das fases pelos valores experimentais obtidos no estado de equilíbrio na temperatura T, temos um sistema 2×2 de equações não-lineares nas variáveis $\theta_{1,2}$ e $\theta_{2,1}$, dado por

$$x_{i,exp}^I \gamma_i^I(x_{1,exp}^I, x_{2,exp}^I, \tau_{1,2}, \tau_{2,1}) - x_{i,exp}^{II} \gamma_i^{II}(x_{1,exp}^{II}, x_{2,exp}^{II}, \tau_{1,2}, \tau_{2,1}) = 0,\ i = 1, 2. \tag{191}$$

Observe que o sistema da Eq. (191) pode ter várias soluções $\tau_{1,2}$ e $\tau_{2,1}$, que são os possíveis parâmetros do modelo, Simoni et al. (2007). Assim, é necessário verificar qual solução é adequada para ser parâmetro do NRTL.

Existem várias razões pelas quais uma solução pode ser considerada inadequada. De acordo com Simoni et al. (2007), as soluções que levam a estados instáveis devem ser descartadas. De fato, aplicando o teste de estabilidade na composição experimental de uma das fases para uma determinada solução do sistema de equações da Eq. (191), se a mistura for instável temos uma contradição, pois tais composições foram obtidas no estado de equilíbrio na temperatura T. Observe ainda que a instabilidade da mistura na composição experimental de uma das fases, para uma dada solução, indica que uma nova fase está sendo formada, ou seja, tal solução conduz a um estado trifásico que não existe fisicamente. Logo, somente as soluções que conduzem a estados estáveis nas composições experimentais devem ser aceitas.

Seja g^M a energia livre de Gibbs da mistura, Simoni et al. (2007). De acordo com Heidemann e Mandhane (1973), as soluções que apresentam grandes valores negativos devem ser descartadas, pois conduzem a valores extremamente grandes de $G_{1,2}$ e $G_{2,1}$, resultando em uma superfície de energia de Gibbs altamente distorcida e irreal, cuja inclinação muda drasticamente perto de $x_1 = 0$ e/ ou $x_1 = 1$, mas que é quase linear em outras partes do domínio. Note também, que neste caso o gráfico g^M versus x_1 resulta em uma curva aparentemente convexa, com mudanças bruscas de concavidade perto de $x_1 = 0$ e/ ou $x_1 = 1$.

Em Heidemann e Mandhane (1973), são considerados também os casos onde a

curva g^M versus x_1 apresenta mais de dois pontos de inflexão. Neste caso, existem mais que duas retas tangentes comuns, indicando a existência de múltiplas soluções do sistema da Eq. (190), o que torna mais difícil a solução do problema de equilíbrio de fase baseados nesse modelo.

Resumindo, dadas as soluções do sistema da Eq. (191), devemos descartar aquelas que conduzem a estados instáveis. Em seguida, caso existam duas ou mais soluções estáveis, descartamos as soluções que apresentam grandes valores negativos. Por fim, se ainda existirem duas ou mais soluções estáveis, obtém-se o gráfico g^M versus x_1 para cada uma destas. Caso a curva apresente mais de dois pontos de inflexão, a solução deve ser descartada.

4.3.2 Formulação do problema de estimação de parâmetros via otimização global

Na Seção 1.3, vimos que as soluções de um sistema de equações não lineares, podem ser obtidas resolvendo um problema de otimização cujas soluções coincidem com os zeros deste sistema. Aqui, o sistema da Eq. (191) será resolvido utilizando esta metodologia.

Seja $F : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}^2$, uma aplicação diferenciável definida por,

$$F(\tau_{1,2}, \tau_{2,1}) = \begin{bmatrix} x^I_{1,exp}\gamma^I_1(x^I_{1,exp}, x^I_{2,exp}, \tau_{1,2}, \tau_{2,1}) - x^{II}_{1,exp}\gamma^{II}_1(x^{II}_{1,exp}, x^{II}_{2,exp}, \tau_{1,2}, \tau_{2,1}) \\ x^I_{2,exp}\gamma^I_2(x^I_{1,exp}, x^I_{2,exp}, \tau_{1,2}, \tau_{2,1}) - x^{II}_{2,exp}\gamma^{II}_2(x^{II}_{1,exp}, x^{II}_{2,exp}, \tau_{1,2}, \tau_{2,1}) \end{bmatrix}. \quad (192)$$

Consideremos a função de mérito $f : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ dada por

$$f(\tau_{1,2}, \tau_{2,1}) = \xi\left(\|F(\tau_{1,2}, \tau_{2,1})\|^2\right) = \sum_{j=1}^{2} \left[W_j F_j(\tau_{1,2}, \tau_{2,1}) F_j(\tau_{1,2}, \tau_{2,1})\right], \quad (193)$$

onde $W_j \in \mathbb{R}$ são constantes de penalidade.

Assim, estamos interessados em resolver o seguinte problema de minimização,

$$\text{minimize } f(\tau_{1,2}, \tau_{2,1}) \text{ sujeito a } (\tau_{1,2}, \tau_{2,1}) \in \Omega, \quad (194)$$

com $\Omega = \{(\tau_{1,2}, \tau_{2,1}) \in \mathbb{R}^2 | \tau_{1,2_{min}} \leqslant \tau_{1,2} \leqslant \tau_{1,2_{max}},\ \tau_{2,1_{min}} \leqslant \tau_{2,1} \leqslant \tau_{2,1_{max}}\}$.

No presente trabalho, empregamos o algoritmo FDIPA apresentado na Seção 2.6, equipado com a inicialização global topográfica, para solução do problema (194) utilizando algumas misturas binárias descritas na literatura. Os resultados são apresentados no capítulo 7.

5 RESULTADOS DOS TESTES DA ANÁLISE DE ESTABILIDADE DE FASES

Neste capítulo, são apresentados os resultados numéricos obtidos empregando os algoritmos FDIPA e FDA-NCP, com inicialização global topográfica, ao problema de análise de estabilidade de fases, descrito na Subseção 4.1. Esses métodos serão denotados aqui por TFDIPA e TFDA-NCP respectivamente. Por simplicidade, utilizamos no TGO o parâmetro $k = 4$.

Os resultados numéricos foram obtidos utilizando um computador equipado com Processador Intel Core i7, 8 GB de memória RAM, sistema operacional Ubuntu 15.04 equipado com o software Intel® Parallel Studio XE 2013. Os códigos foram programados em C++.

5.1 Resultados da análise de estabilidade via otimização global

Aqui, são apresentados os resultados obtidos empregando o algoritmo TFDIPA para o cálculo dos minimizadores globais de TPD conforme descrito na subseção 4.1.2. Foram utilizados seis problemas testes. Esses resultados fizeram parte da dissertação de mestrado do autor, ver Sá Rêgo (2015) e Henderson et al. (2015).

Com o objetivo de avaliar o desempenho da metodologia tratada aqui, foram obtidos os números de avaliações da função objetivo (NAF) necessários para resolver cada problema. Estes valores são apresentados juntamente com os encontrados na literatura para diferentes métodos de otimização.

5.1.1 Sistema I: acetato de n-butila (1)/ água (2)

Esse sistema binário consiste em uma mistura equimolar de $1\,mol$ a $T = 298\,K$ e $P = 1\,atm$ (pressão considerada baixa), sendo duas fases líquidas presentes em equilíbrio. Tal problema foi estudado por Rangaiah (2001), que utiliza o modelo NRTL para modelar o problema. Foram consideradas 6 diferentes composições, apresentadas na Tabela 2 com seus respectivos minimizadores globais e valores ótimos encontrados na literatura. Para essas composições a superfície da energia livre de Gibbs possui vários pontos estacionários tornando o problema muito difícil para métodos de busca local.

A escolha desse exemplo em particular, deve-se ao fato do mesmo já haver sido

estudado por vários autores possibilitando uma base para comparação do desempenho do algoritmo TFDIPA.

Tabela 2 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema I.

Mistura	$(z_1,\ z_2)$	Minimizador Global	f^*
1	(0,5; 0,5)	(0,004210; 0,995790)	-0,03246624
2	(0,1; 0,9)	(0,963452; 0,036548)	-0,21418620
3	(0,2; 0,8)	(0,003796; 0,996204)	-0,07427426
4	(0,65; 0,35)	(0,941306; 0,058694)	-0,00671171
5	(0,93514; 0,06486)	(0,594235; 0,405765)	-0,00070557
6	(0,59199; 0,40801)	(0,591987; 0,408013)	0,0

Fonte: Rangaiah, 2001.

Os parâmetros τ e G do modelo NRTL para este sistema, são dados por

$$\tau = \begin{bmatrix} 0,0 & 3,00498 \\ 4,69071 & 0,0 \end{bmatrix} \tag{195}$$

e

$$G = \begin{bmatrix} 1,0 & 0,307941 \\ 0,159041 & 1,0 \end{bmatrix}. \tag{196}$$

Na Tabela 3, são listados os resultados obtidos pelo algoritmo TFDIPA utilizando o modelo NRTL na análise de estabilidade do sistema I, com as composições da Tabela 2.

Tabela 3 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema I.

Mistura	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,0042; 0,9958)	-0,0325	instável
2	(0,9635; 0,0365)	-0,2114	instável
3	(0,0038; 0,9962)	-0,0743	instável
4	(0,9413; 0,0587)	-0,0067	instável
5	(0,5943; 0,4057)	-0,0007	instável
6	(0,59199; 0,40801)	0,0	estável

Fonte: O autor, 2015.

onde f^* denota o valor mínimo da Eq. (115) para pontos no interior do conjunto viável.

Em Rangaiah (2001) a análise de estabilidade desse sistema, nessas composições, é feita usando o Algoritmo Genético (GA). Uma compararação entre as performances dos métodos Evolução Diferencial (DE) e Busca Tabu (TS) é apresentada em Srinivas

e Rangaiah (2007). Para melhorar a acurácia das soluções, Srinivas e Rangaiah (2007) utilizaram um método Quase-Newton (QN), o que deu origem a quatro eficientes métodos híbridos chamados de TS-S-QN, TS-M-QN, TS-R-QN and DE-QN.

Considerando somente a primeira composição apresentada na Tabela 1, Bonilla-Petriciolet e Segovia- Hernández (2010), utilizaram as hibridizações do algoritmo Particle Swarm Optmization (PSO), com os métodos QN (Quase-Newton) e NM (Nelder-Mead), chamados respectivamente de PSO-CQN e PSO-CNM.

Na Tabela 4, é apresentado o número de avaliações da função objetivo (NAF) feitas pelo algoritmo TFDIPA e por cada um desses 7 outros métodos, em cada composição da Tabela 2.

Tabela 4 - NAF de 8 diferentes métodos de otimização para o sistema I.

	Composições					
Métodos	1	2	3	4	5	6
TFDIPA	183	96	100	296	281	44
GA	2491	2510	2342	2673	2915	2753
TS-S-QN	567	563	465	571	583	581
TS-M-QN	360	330	361	332	324	325
TS-R-QN	684	645	681	642	640	639
DE-QN	2568	2562	2566	2569	2557	2567
PSO-CQN	30018	-	-	-	-	-
PSO-CNM	30047	-	-	-	-	-

Fonte: O autor, 2015.

Observa-se pela Tabela 4, que o método TFDIPA foi superior na obtenção dos minimizadores de TPD nas diferentes composições. Na composição 6, por exemplo, o TFDIPA fez apenas 44 avaliações, enquanto que o TS-M-QN utiliza 325.

5.1.2 Sistema II: etilenoglicol (1)/ álcool láurico (2)/ nitrometano (3)

Esse sistema com três fases líquidas em $T = 295\,K$ e $P = 1\,atm$ foi estudado por Rangaiah (2001), que utiliza o modelo UNIQUAC para modelar o problema. Foram consideradas 5 diferentes composições, apresentadas na Tabela 5 com seus respectivos minimizadores globais e valores ótimos encontrados na literatura.

Tabela 5 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema II.

Mistura	(z_1, z_2, z_3)	Minimizador Global	f^*
1	(0,4; 0,3; 0,3)	(0,754252; 0,002219; 0,243529)	-0,11395074
2	(0,27078; 0,47302; 0,25620)	(0,023340; 0,001726; 0,974934)	-0,05876840
3	(0,2; 0,3; 0,5)	(0,012537; 0,001128; 0,986335)	-0,22827470
4	(0,29672; 0,46950; 0,23378)	(0,715399; 0,003359; 0,281242)	-0,02700214
5	(0,27899; 0,49191; 0,22910)	(0,278990; 0,491910; 0,229100)	0,0

Fonte: Rangaiah, 2001.

Os parâmetros τ, r e q do modelo UNIQUAC para este sistema, são dados por

$$\tau = \begin{bmatrix} 1,0 & 0,432589 & 0,830749 \\ 0,789593 & 1,0 & 0,354992 \\ 0,204736 & 0,636678 & 1,0 \end{bmatrix}, \tag{197}$$

$$r = \begin{bmatrix} 2,4088 \\ 8,8495 \\ 2,0086 \end{bmatrix} \tag{198}$$

e

$$q = \begin{bmatrix} 2,2480 \\ 7,3720 \\ 1,8680 \end{bmatrix}. \tag{199}$$

Na Tabela 6, são apresentados os resultados obtidos pelo algoritmo TFDIPA utilizando o modelo UNIQUAC na análise de estabilidade do sistema II, com as composições da Tabela 5.

Tabela 6 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema II.

Mistura	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,7542; 0,0022; 0,2436)	-0,1140	instável
2	(0,0233; 0,0017; 0,975)	-0,0588	instável
3	(0,0125; 0,0011; 0,9864)	-0,2283	instável
4	(0,7159; 0,0033; 0,2808)	-0,0270	instável
5	(0,27899; 0,49191; 0,22910)	0,0	estável

Fonte: O autor, 2015.

onde f^* denota o valor mínimo da Eq. (115) para pontos no interior do conjunto viável.

Em Rangaiah (2001), a análise de estabilidade desse sistema, nessas composições,

foi feita usando o Algoritmo Genético (GA). Na Tabela 7, é apresentado o número de avaliações da função objetivo (NAF) pelos métodos TFDIPA e GA, em cada composição da Tabela 6. O método TFDIPA mostrou-se mais eficiente, com o menor número de avaliações.

Tabela 7 - NAF de 2 diferentes métodos de otimização para o sistema II.

	Composições				
Métodos	1	2	3	4	5
TFDIPA	484	2215	1666	1311	84
GA	10039	9786	9820	10107	10137

Fonte: O autor, 2015.

5.1.3 Sistema III: sulfeto de hidrogênio (1)/ metano (2)

Esse sistema binário consiste em uma mistura equimolar e foi estudado por Michelsen (1982) e outros autores, que utilizam a equação cúbica SRK para modelar o problema, com $T = 190,0$ K e $P = 40,53$ bar. Esse sistema apresenta-se tanto na forma líquido-líquido quanto vapor-líquido e a função dada pela Eq. (123) possui vários pontos estacionários.

Esse exemplo ilustra que o problema de estabilidade pode ser bastante difícil, mesmo para sistemas muito pequenos, pois além da multimodalidade outra dificuldade encontrada ao trabalhar com este sistema deve-se ao fato da função não ser suave apresentando vários cúspides, o que dificulta a convergência para métodos que utilizam o gradiente, como é o caso do TFDIPA.

Foram consideradas 6 diferentes composições, apresentadas na Tabela 8, com seus respectivos minimizadores globais e valores ótimos.

Tabela 8 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema III. (continua)

Mistura	(z_1, z_2)	Minimizador Global	f^*
1	(0,0187; 0,9813)	(0,07669; 0,92331)	$-3,9598 \times 10^{-3}$
2	(0,888; 0,112)	(0,07918; 0,92082)	$-2,4667 \times 10^{-3}$
3	(0,5; 0,5)	(0,07461; 0,92539)	$-8,2522 \times 10^{-2}$

Tabela 8 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema III. (conclusão)

4	(0,0115; 0,9885)	(0,0115; 0,9885)	0,0
5	(0,07; 0,93)	(0,07; 0,93)	0,0
6	(0,89; 0,11)	(0,89; 0,11)	0,0

Fonte: Michelsen, 1982.

Os parâmetros da equação SRK: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, 2$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,08 \\ 0,08 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{200}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,1 \\ 0,008 \end{bmatrix}, \tag{201}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 89,4 \\ 46,0 \end{bmatrix}, \tag{202}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 373,2 \\ 190,6 \end{bmatrix}. \tag{203}$$

Na Tabela 9, são descritos os resultados obtidos pelo algoritmo TFDIPA utilizando a equação cúbica de SRK na análise de estabilidade do sistema III, com as composições da Tabela 8.

Tabela 9 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema III.

Mistura	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,069039; 0,930961)	-0,03477	instável
2	(0,9204035; 0,0795965)	-0,00244	instável
3	(0,92243178; 0,0756822)	-0,08251	instável
4	(0,9885; 0,0115)	0,0	estável
5	(0,93; 0,07)	0,0	estável
6	(0,11; 0,89)	0,0	estável

Fonte: O autor, 2015.

Na Tabela 10, é apresentado o número de avaliações da função objetivo (NAF) feitas pelo TFDIPA, DIRECT (DIviding RECTangles) utilizado por Saber e Shaw (2007), Lipschitz usado por Zhu e Xu (1999), Newton-interval empregado por Hua et al. (1998),

Tunneling utilizado por Nichita et al. (2002a) e o algoritmo GLOBAL, que é um algoritmo de agrupamento usado por Balogh et al. (2003).

Tabela 10 - NAF de 6 diferentes métodos de otimização para o sistema III.

	Composições					
Métodos	1	2	3	4	5	6
TFDIPA	49	109	1043	59	5665	297
DIRECT	75	51	67	113	75	89
Lipschitz	24983	26643	24355	-	-	-
Newton-interval	8438	8396	8406	5424	8504	8410
Tunneling	645	630	696	512	-	667
GLOBAL	3671	3848	3409	3584	3689	3862

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados da Tabela 10, mostram que o método DIRECT foi mais eficiente na resolução do problema de estabilidade do sistema III, com o menor número de avaliações em quatro composições. O TFDIPA foi melhor em duas composições.

5.1.4 Sistema IV: metano (1)/ propano (2)

Esse sistema foi estudado por Zhu e Xu (1999), Hua et al. (1998), Nichita et al. (2002a), Saber e Shaw (2007). Esses autores utilizaram a equação cúbica SRK para modelar o problema, com $T = 277,6$ K e $P = 100,0$ bar.

Foram consideradas 3 diferentes composições, onde as duas primeiras apresentam dificuldades pois estão próximas dos pontos críticos da mistura, Saber e Shaw (2007). Nos casos onde a composição está próxima da região dos pontos críticos é difícil a separação entre as fases pois as mesmas estão praticamente coexistindo, e os métodos de otimização podem encontrar valores ótimos positivos, apontando de forma equivocada a presença de uma única fase. Na Tabela 11, são apresentadas as composições analisadas, com seus respectivos minimizadores globais e valores ótimos.

Tabela 11 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema IV.

Mistura	$(z_1,\ z_2)$	Minimizador Global	f^*
1	(0,68; 0,32)	(0,77252; 0,22748)	$-3,3481 \times 10^{-4}$
2	(0,73; 0,27)	(0,65028; 0,34972)	$-2,9496 \times 10^{-3}$
3	(0,4; 0,6)	(0,4; 0,6)	0,0

Fonte: Zhu e Xu, 1996.

Os parâmetros da equação SRK: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1,\ 2$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,029 \\ 0,029 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{204}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,152 \end{bmatrix}, \tag{205}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 42,5 \end{bmatrix}, \tag{206}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 369,8 \end{bmatrix}. \tag{207}$$

Os resultados obtidos pelo TFDIPA utilizando a equação cúbica de SRK na análise de estabilidade do sistema IV, com as composições da Tabela 11, são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema IV.

Mistura	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,772682; 0,227318)	-0,0003344	instável
2	(0,650557; 0,349443)	-0,0002947	instável
3	(0,4; 0,6)	0,0	estável

Fonte: O autor, 2015.

Na Tabela 13, é apresentado o número de avaliações da função objetivo (NAF) pelos métodos TFDIPA, DIRECT, Lipschitz, Newton-interval e Tunneling.

Tabela 13 - NAF de 5 diferentes métodos de otimização para o sistema IV.

	Composições		
Métodos	1	2	3
TFDIPA	53	51	69
DIRECT	39	55	81
Lipschitz	94127	107533	37899
Newton-interval	19986	14768	2518
Tunneling	1113	1539	586

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados da Tabela 13, mostram que o método TFDIPA, com menos avaliações em duas composições, foi mais eficiente na resolução do problema de estabilidade do sistema IV.

5.1.5 Sistema V: metano (1)/ etano (2)/ nitrogênio (3)

Esse sistema foi estudado originalmente por Hua et al. (1998), que utilizou a equação de estado Peng-Robinson (PR) para modelar o problema, com $T = 270,0$ K e $P = 76,0$ bar.

Foram consideradas 3 diferentes composições, onde a primeira composição está próxima da região de orvalho, a segunda está em uma região com duas fases presentes, próxima da região dos pontos críticos da mistura e a terceira encontra-se em uma região com uma fase presente, próxima da região dos pontos críticos da mistura, Saber e Shaw (2007).

Na Tabela 14, são apresentadas as composições analisadas, com seus respectivos minimizadores globais e valores ótimos.

Tabela 14 - Composições, minimizadores globais e valores ótimos do sistema V.

Mistura	(z_1, z_2, z_3)	Minimizador Global	f^*
1	(0,1; 0,6; 0,3)	(0,06775; 0,79918; 0,13307)	$-1.481x10^{-2}$
2	(0,3; 0,55; 0,15)	(0,24516; 0,65803; 0,09681)	$-1.169x10^{-3}$
3	(0,38; 0,54; 0,08)	(0,38; 0,54; 0,08)	0,0

Fonte: Hua et al., 1998.

Os parâmetros da equação PR: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão

crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, 2, 3$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,021 & 0,038 \\ 0,021 & 0,0 & 0,08 \\ 0,038 & 0,08 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{208}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,098 \\ 0,04 \end{bmatrix}, \tag{209}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 48,8 \\ 33,9 \end{bmatrix}, \tag{210}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 305,4 \\ 126,2 \end{bmatrix}. \tag{211}$$

Os resultados obtidos pelo TFDIPA utilizando a equação cúbica PR na análise de estabilidade do sistema V, com as composições da Tabela 14, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema V.

Mistura	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,0677487; 0,799299; 0,1329523)	-0,0148102	instável
2	(0,244863; 0,6584; 0,096737)	-0,0011686	instável
3	(0,38; 0,54; 0,08)	0,0	estável

Fonte: O autor, 2015.

Na Tabela 16, é apresentado o número de avaliações da função objetivo (NAF) pelos métodos TFDIPA, DIRECT (DIviding RECTangles) utilizado por Saber e Shaw (2007), Newton-interval empregado por Hua et al. (1998), Simulated Annealing (SA) usado por Bonilla-Petriciolet et al. (2006), Tunneling utilizado por Nichita et al. (2002a) e o algoritmo GLOBAL empregado por Balogh et al. (2003).

Tabela 16 - NAF de 6 diferentes métodos de otimização para o sistema V.

	Composições		
Métodos	1	2	3
TFDIPA	105	101	279
DIRECT	329	243	361
Newton-interval	5498	13421	10207
SA	92422	92467	91369
Tunneling	3474	4831	2929
GLOBAL	3938	10337	3705

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados da Tabela 16, mostram que o método TFDIPA, com menos avaliações em todas as composições, foi mais eficiente na resolução do problema de estabilidade do sistema V.

5.1.6 Sistema VI: oito componentes

Esse sistema composto por metano (1)/ etano (2) / propano (3)/ n-butano (4)/ n-pentano (5)/ n-hexano (6)/ C7-16 (7)/ C17+ (8), foi estudado originalmente por Nagarajan et al. (1991), que utilizou a equação de estado Peng-Robinson (PR) para modelar o problema, com $T = 353,0$ K e $P = 385,0$ bar. Foi considerada uma única composição, próxima da região dos pontos críticos da mistura, dada por z = (0,6883; 0,0914; 0,0460; 0,0333; 0,0139; 0,0152; 0,0896; 0,0222).

Os parâmetros da equação PR: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, i = 1, ..., 8, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,05 & 0,09 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,04 & 0,055 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,01 & 0,01 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,05 & 0,04 & 0,01 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \\ 0,09 & 0,055 & 0,01 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{212}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,098 \\ 0,152 \\ 0,193 \\ 0,251 \\ 0,296 \\ 0,4019 \\ 0,7987 \end{bmatrix}, \tag{213}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 45,99 \\ 48,83 \\ 42,44 \\ 37,99 \\ 33,73 \\ 29,68 \\ 25,757 \\ 14,58 \end{bmatrix}, \tag{214}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 305,4 \\ 369,8 \\ 425,2 \\ 469,6 \\ 507,4 \\ 606,28 \\ 825,67 \end{bmatrix}. \tag{215}$$

O resultado obtido pelo TFDIPA utilizando a equação cúbica PR na análise de estabilidade do sistema VI, com a composição dada anteriormente, é apresentado na Tabela 17.

Tabela 17 - Minimizadores globais obtidos pelo TFDIPA para o sistema VI.

Minimizador Global	f^*	Estado
$(0,738532; 0,0915301; 0,0432356; 0,0296954;$ $0,0119099; 0,0125717; 0,0630148; 0,0095105)$	-0,0001635	instável

Fonte: O autor, 2015.

Na Tabela 18, é apresentado o número de avaliações da função objetivo (NAF)

pelos métodos TFDIPA, Projected Simulated Annealing (PJSA) apresentado por Henderson et al. (2011), DIRECT considerado por Saber e Shaw (2007), Tunneling utilizado por Nichita et al. (2002b), Simulated Annealing (SA) usado por Bonilla-Petriciolet et al. (2006), MDSA e VFSA que são duas variantes do SA consideradas por este último autor.

Tabela 18 - NAF de 8 diferentes métodos de otimização para o sistema VI.

Métodos	NAF
TFDIPA	542
PJSA	9601
DIRECT	43239
Tunneling	35871
SA	699969
MDSA	752811
VFSA	363876
SDE	1213890

Fonte: O autor, 2015.

Observa-se pela Tabela 18, que o método TFDIPA foi mais eficiente na resolução do problema de estabilidade do sistema VI, com menos avaliações da função objetivo TPD.

5.2 **Resultados da análise de estabilidade via complementaridade**

Os resultados apresentados aqui, foram obtidos utilizando o algoritmo TFDA-NCP para o cálculo dos pontos estacionários da função TPD conforme descrito na subseção 4.1.3. Utilizou-se os seguintes parâmetros: $c = \psi(x_0)$, $\epsilon = 10^{-10}$, $\nu = 5/9$, $\delta = 2$ e $\theta = \eta = 0,1$.

Com o objetivo de avaliar o desempenho da metodologia tratada aqui, foram utilizados doze problemas descritos na literatura. Calculamos também os números de avaliações (NAF) da função potencial apresentada na Eq. (78) e os tempos (t^*) de CPU, em segundos, necessários para resolver cada problema. Estes valores são apresentados, juntamente com os encontrados na literatura para diferentes métodos de otimização.

Aqui, x^* denota a solução obtida, ψ^*o valor ótimo da função potencial e $TPD(x^*)$ o valor da função TPD no ponto x^*. Note que, se $|TPD(x^*)| \leqslant 4 \times 10^{-5}$ então a mistura será considerada estável.

5.2.1 Sistema VII: acetonitrila (1)/ benzeno (2)/ n-heptano(3)

Este sistema foi estudado por Gecegormez e Demirel (2005). Aqui, usamos o modelo NRTL com os mesmos parâmetros de interação binária indicados por esses autores. Foram consideradas 12 diferentes composições, para as quais a superfície da energia livre de Gibbs possui vários pontos estacionários.

Os parâmetros τ e G do modelo NRTL para este sistema, são dados por

$$\tau = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,5982783 & 2,3187177 \\ 0,4472257 & 0,0 & 1,4918912 \\ 0,6964173 & -0,5982783 & 0,0 \end{bmatrix} \tag{216}$$

e

$$G = \begin{bmatrix} 1,0 & 0,9175650 & 0,7589032 \\ 0,8350056 & 1,0 & 0,6290071 \\ 0,9204803 & 1,2043230 & 1,0 \end{bmatrix}. \tag{217}$$

Na Tabela 19, temos as composições utilizadas nos testes e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, 2, 3$.

Tabela 19 - Composições das misturas do sistema VII e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2	W_3
1	(0,40; 0,05; 0,55)	1	1	1000
2	(0,45; 0,05; 0,50)	1	1	1000
3	(0,60; 0,05; 0,35)	1	1	1
4	(0,70; 0,05; 0,25)	1	1	1
5	(0,50; 0,10; 0,40)	10	10	1
6	(0,55; 0,10; 0,35)	1	1	1
7	(0,65; 0,10; 0,25)	10	10	1
8	(0,45; 0,15; 0,40)	1000	1000	1
9	(0,50; 0,15; 0,35)	1	1	1
10	(0,60; 0,15; 0,25)	1	1	1
11	(0,45; 0,20; 0,35)	100	100	1
12	(0,55; 0,20; 0,25)	100	100	1

Fonte: O autor, 2019.

Os pontos estacionários obtidos pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspon-

dentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema VII. (continua)

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,22063; 0,0481; 0,73133)	$4{,}845\times10^{-11}$	-0,00524	instável
	(0,4; 0,05; 0,55)	$2{,}76\times10^{-11}$	$-1{,}274\times10^{-7}$	
	(0,9111; 0,02395; 0,0649)	$3,313\times10^{-11}$	-0,1087	
2	(0,1911; 0,04731; 0,76163)	$3{,}28\times10^{-11}$	-0,01546	instável
	(0,45; 0,05; 0,5)	$2{,}544\times10^{-11}$	$-1{,}273\times10^{-7}$	
	(0,9045; 0,02514; 0,07036)	$3{,}461\times10^{-11}$	-0,0868	
3	(0,13132; 0,0467; 0,82198)	$9{,}941\times10^{-11}$	-0,0815	instável
	(0,6; 0,05; 0,35)	$5{,}792\times10^{-11}$	$2{,}862\times10^{-6}$	
	(0,8654; 0,0322; 0,1025)	$5{,}95\times10^{-11}$	-0,02247	
4	(0,1112; 0,0491; 0,8397)	$3{,}4\times10^{-11}$	-0,13435	instável
	(0,7; 0,05; 0,25)	$3{,}53\times10^{-11}$	$4{,}777\times10^{-6}$	
	(0,811; 0,0414; 0,1476)	$6{,}22\times10^{-11}$	-0,0018	
5	(0,17042; 0,09523; 0,73435)	$5{,}912\times10^{-11}$	-0,02928	instável
	(0,5; 0,1; 0,4)	$5{,}556\times10^{-11}$	$5{,}427\times10^{-6}$	
	(0,8519; 0,0596; 0,0885)	$7{,}8\times10^{-11}$	-0,0394	
6	(0,1521; 0,09552; 0,7524)	$3{,}46\times10^{-11}$	-0,0487	instável
	(0,55; 0,1; 0,35)	$3{,}06\times10^{-11}$	$5{,}053\times10^{-6}$	
	(0,8334; 0,0652; 0,1014)	$3{,}29\times10^{-11}$	-0,02213	
7	(0,12943; 0,1003; 0,7703)	$6{,}57\times10^{-11}$	-0,0885	instável
	(0,65; 0,1; 0,25)	$4{,}38\times10^{-11}$	$4{,}058\times10^{-6}$	
	(0,7729; 0,0827; 0,1444)	$8{,}34\times10^{-11}$	-0,00196	
8	(0,1995; 0,1459; 0,6547)	$3{,}91\times10^{-11}$	-0,01239	instável
	(0,45; 0,15; 0,4)	$4{,}513\times10^{-11}$	$6{,}279\times10^{-6}$	
	(0,8165; 0,0927; 0,09084)	$3{,}61\times10^{-11}$	-0,03498	
9	(0,17785; 0,1463; 0,6759)	$9{,}03\times10^{-11}$	-0,02472	instável
	(0,5; 0,15; 0,35)	$3{,}07\times10^{-11}$	$-2{,}065\times10^{-6}$	
	(0,796948; 0,1002; 0,10282)	$2{,}69\times10^{-11}$	-0,0203	
10	(0,1522; 0,15335; 0,6945)	8.27×10^{-11}	-0,0522	instável
	(0,6; 0,15; 0,25)	9.91×10^{-11}	$-3{,}926\times10^{-6}$	
	(0,73063; 0,1251; 0,1443)	5.01×10^{-11}	-0,00186	

Tabela 20 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema VII. (conclusão)

11	(0.2111, 0.1987, 0.59025)	2.5×10^{-11}	-0,00933	instável
	(0.45, 0.2, 0.35)	6.91×10^{-11}	$-2{,}99\times10^{-6}$	
	(0.7528, 0.1393, 0.1079)	4.611×10^{-11}	-0,01644	
12	(0,18198; 0,20794; 0,6101)	4.48×10^{-11}	-0,02558	instável
	(0,55; 0,2; 0,25)	8.71×10^{-11}	$-2{,}59\times10^{-6}$	
	(0,6809; 0,1702; 0,1489)	8.14×10^{-11}	-0,00145	

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2014) e Henderson et al. (2017), os autores utilizaram uma função de mérito para obter os pontos estacionários para cada composição, empregando os algoritmos PSO-Polarization (PSOP) e TFDIPA, respectivamente. Na Tabela 21, são apresentados os números de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e a quantidade de avaliações da função de mérito feitas pelo TFDIPA.

Tabela 21 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema VII.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA
1	656	11716
2	656	15746
3	606	11565
4	588	11638
5	734	11992
6	582	11943
7	744	11815
8	678	11885
9	548	11844
10	519	11655
11	747	11866
12	721	11823

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 22, são apresentados os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários pelos métodos TFDA-NCP, TFDIPA e PSOP.

Tabela 22 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema VII.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA	PSOP
1	0,00024	2,886	6,58
2	0,00030	3,79	6,58
3	0,00024	3,22	6,58
4	0,00030	2,812	6,58
5	0,00018	2,934	6,72
6	0,00030	3,194	6,58
7	0,00024	2,846	6,54
8	0,00018	2,802	6,72
9	0,00030	3,206	6,80
10	0,00024	2,87	6,70
11	0,00030	2,634	6,74
12	0,00024	3,08	6,74

Fonte: O autor, 2019.

Observe que assim como em Henderson et al. (2014) e Henderson et al. (2017), o TFDA-NCP obteve três pontos estacionários enquanto que o método de Newton Intervalar utilizado por Gecegormez e Demirel (2005), obteve somente duas. Analisando as Tabelas 21 e 22, vemos que o método TFDA-NCP foi mais eficiente na solução do problema de estabilidade do sistema VII, nas composições analisadas.

5.2.2 Sistema VIII: n-propanol (1)/ n-butanol (2)/ benzeno (3)/ água (4)

Este sistema foi estudado por Tessier et al. (2000). Aqui, usamos o modelo NRTL com os mesmos parâmetros de interação binária indicados por esses autores. Foram consideradas 4 diferentes composições, para as quais a superfície da energia livre de Gibbs possui vários pontos estacionários.

Os parâmetros τ e G do modelo NRTL para este sistema, são dados por

$$\tau = \begin{bmatrix} 0,0 & 2,16486 & 0,23689 & 0,23689 \\ -1,2007 & 0,0 & -0,0973 & 0,19154 \\ 2,01911 & 1,73912 & 0,0 & 4,01932 \\ 2,31985 & 4,31706 & 4,09334 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{218}$$

e

$$G = \begin{bmatrix} 1,0 & 0,3432 & 0,93449 & 0,96384 \\ 1,80967 & 1,0 & 1,02932 & 0,93623 \\ 0,56132 & 0,59659 & 1,0 & 0,32322 \\ 0,51986 & 0,22649 & 0,31656 & 1,0 \end{bmatrix}. \tag{219}$$

Na Tabela 23, temos as composições das misturas utilizadas no sistema VIII e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, 2, 3, 4$.

Tabela 23 - Composições das misturas do sistema VIII e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2	W_3	W_4
1	(0,148; 0,052; 0,600; 0,200)	1	1	1	1000
2	(0,148; 0,052; 0,700; 0,100)	1	1	1	100
3	(0,250; 0,150; 0,400; 0,200)	10	100	1	1000
4	(0,250; 0,150; 0,350; 0,250)	1	1	1	10000

Fonte: O autor, 2019.

Os pontos estacionários obtidos pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema VIII.

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,01811; 0,00062; 0,004484; 0,9768)	$4{,}0\times10^{-11}$	-0,33982	instável
	(0,04614; 0,01893; 0,916197; 0,01873)	$6{,}6\times10^{-11}$	-0,033651	
	(0,148; 0,052; 0,6; 0,2)	$3{,}2\times10^{-11}$	$2{,}66\times10^{-8}$	
2	(0,02406; 0,000786; 0,004744; 0,9704)	$6{,}0\times10^{-11}$	-0,31097	instável
	(0,082022; 0,03071; 0,85437; 0,0329)	$8{,}7\times10^{-11}$	-0,003126	
	(0,148; 0,052; 0,7; 0,1)	$5{,}9\times10^{-11}$	$2{,}2\times10^{-6}$	
3	(0,036696; 0,002984; 0,00737; 0,95295)	$7{,}6\times10^{-11}$	-0,03867	instável
	(0,19455; 0,078562; 0,11396; 0,61293)	$7{,}3\times10^{-11}$	0,02668	
	(0,25; 0,15; 0,4; 0,2)	$3{,}2\times10^{-11}$	$1{,}59\times10^{-9}$	
4	(0,03319; 0,00269; 0,006705; 0,95741)	$3{,}9\times10^{-11}$	-0,07363	instável
	(0,20607; 0,094735; 0,1396; 0,55959)	$9{,}4\times10^{-11}$	0,010663	
	(0,25; 0,15; 0,35; 0,25)	$3{,}0\times10^{-11}$	$-2{,}84\times10^{-8}$	

Fonte: O autor, 2019.

Observe que assim como em Tessier et al. (2000), Henderson et al. (2014) e Henderson et al. (2017) o TFDA-NCP obteve três pontos estacionários da função TPD para cada uma das composições.

Em Henderson et al. (2014) e Henderson et al. (2017), os autores utilizaram uma função de mérito para obter os pontos estacionários para cada composição, empregando os algoritmos PSO-Polarization (PSOP) e TFDIPA, respectivamente. Na Tabela 25, são apresentados os números de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e a quantidade de avaliações da função de mérito feitas pelo TFDIPA.

Tabela 25 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema VIII.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA
1	1303	150030
2	2720	9752
3	2985	6237
4	1275	5785

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 26, são apresentados os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários pelos métodos TFDA-NCP, TFDIPA e PSOP.

Tabela 26 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema VIII.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA	PSOP
1	0,00036	38,969	9,5
2	0,00071	2,402	9,52
3	0,00065	1,669	9,68
4	0,00053	1,56	9,42

Fonte: O autor, 2019.

Verifica-se pelas Tabelas 25 e 26, que o TFDA-NCP teve o melhor desempenho na solução do problema de estabilidade do sistema VIII nas composições analisadas.

5.2.3 Sistema IX: ácido acético (1)/ benzeno (2)/ furfural (3)/ ciclohexano (4)

Este sistema com quatro componentes foi estudado por Tessier et al. (2000). Assim como esses autores, nós usamos o modelo UNIQUAC com os mesmos parâmetros de interação binária indicados por eles utilizados. Foram consideradas 4 diferentes composições, para as quais a superfície da energia livre de Gibbs possui vários pontos estacionários.

Os parâmetros τ e G do modelo UNIQUAC para este sistema, são dados por

$$\tau = \begin{bmatrix} 1,0 & 1,26362 & 3,3686 & 0,85128 \\ 0,99972 & 1,0 & 1,02041 & 0,89333 \\ 0,31633 & 0,79027 & 1,0 & 0,96249 \\ 0,49739 & 1,09619 & 0,26222 & 1,0 \end{bmatrix}, \tag{220}$$

$$r = \begin{bmatrix} 2,2024 \\ 3,1878 \\ 3,1680 \\ 4,0464 \end{bmatrix}, \tag{221}$$

e

$$q = \begin{bmatrix} 2,072 \\ 2,4 \\ 2,484 \\ 3,24 \end{bmatrix}. \tag{222}$$

As composições das misturas utilizadas no sistema IX, são descritas na Tabela 27 e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, 2, 3, 4$.

Tabela 27 - Composições das misturas do sistema IX e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2	W_3	W_4
1	(0,05; 0,20; 0,35; 0,40)	1	1	100	100
2	(0,05; 0,21; 0,34; 0,40)	100	1	10	1
3	(0,05; 0,22; 0,33; 0,40)	10	1	10	1
4	(0,05; 0,23; 0,32; 0,40)	10	1	100	10

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 28, são apresentados os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD. Os resultados obtidos estão

de acordo com Tessier et al. (2000).

Tabela 28 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema IX.

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,01751; 0,19954; 0,13393; 0,64902)	$5{,}7\times10^{-11}$	-0,00493	instável
	(0,05; 0,2; 0,35; 0,4)	$7{,}9\times10^{-11}$	$3{,}9\times10^{-13}$	
	(0,06137; 0,18711; 0,43019; 0,32133)	$3{,}5\times10^{-11}$	-0,000222	
2	(0,02043; 0,21209; 0,14932; 0,6182)	$8{,}4\times10^{-11}$	-0,002848	instável
	(0,05; 0,21; 0,34; 0,4)	$3{,}2\times10^{-11}$	$1{,}0\times10^{-13}$	
	(0,05985; 0,19946; 0,40658; 0,33412)	$2{,}7\times10^{-11}$	-0,000114	
3	(0,02423; 0,224502; 0,16902; 0,58225)	$2{,}7\times10^{-11}$	-0,001324	instável
	(0,05; 0,22; 0,33; 0,4)	$8{,}4\times10^{-11}$	$6{,}76\times10^{-13}$	
	(0,0575; 0,2126; 0,3785; 0,3515)	$3{,}5\times10^{-11}$	$-3{,}8\times10^{-5}$	
4	(0,029741; 0,23635; 0,19733; 0,53658)	$4{,}8\times10^{-11}$	-0,000361	instável
	(0,05; 0,23; 0,32; 0,4)	$3{,}3\times10^{-11}$	$-4{,}78\times10^{-12}$	
	(0,0535; 0,22697; 0,3415; 0,378)	$2{,}6\times10^{-11}$	$-2{,}5\times10^{-6}$	

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2014) e Henderson et al. (2017), os autores utilizaram uma função de mérito para obter os pontos estacionários para cada composição, empregando os algoritmos PSO-Polarization (PSOP) e TFDIPA, respectivamente. Os números de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e a quantidade de avaliações da função de mérito feitas pelo TFDIPA, são listados na Tabela 29.

Tabela 29 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema IX.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA
1	1362	17982
2	883	14949
3	766	24657
4	1127	115929

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 30, são apresentados os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários pelos métodos TFDA-NCP, TFDIPA e PSOP.

Tabela 30 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema IX.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA	PSOP
1	0,00059	4,618	12,1
2	0,00042	3,806	12,42
3	0,00047	5,678	11,92
4	0,00053	30,233	12,01

Fonte: O autor, 2019.

Verifica-se pelas Tabelas 29 e 30, que o TFDA-NCP teve o melhor desempenho na solução do problema de estabilidade do sistema IX nas composições analisadas.

5.2.4 Sistema X: ácido acético (1)/ benzeno (2)/ furfural (3)/ ciclohexano (4)/ água (5)

Este sistema com cinco componentes foi estudado por Tessier et al. (2000). Assim como esses autores, nós usamos o modelo UNIQUAC com os mesmos parâmetros de interação binária indicados por eles utilizados. Foram consideradas 4 diferentes composições.

Os parâmetros τ e G do modelo UNIQUAC para este sistema, são dados por

$$\tau = \begin{bmatrix} 1,0 & 1,26362 & 3,3686 & 0,85128 & 1,54662 \\ 0,99972 & 1,0 & 1,02041 & 0,89333 & 0,09441 \\ 0,31633 & 0,79027 & 1,0 & 0,96249 & 0,60488 \\ 0,49739 & 1,09619 & 0,26222 & 1,0 & 0,08839 \\ 2,44225 & 0,13507 & 0,69066 & 0,19491 & 1,0 \end{bmatrix}, \tag{223}$$

$$r = \begin{bmatrix} 2,2024 \\ 3,1878 \\ 3,1680 \\ 4,0464 \\ 0,92 \end{bmatrix}, \tag{224}$$

e

$$q = \begin{bmatrix} 2,072 \\ 2,4 \\ 2,484 \\ 3,24 \\ 1,4 \end{bmatrix}. \tag{225}$$

Na Tabela 31, são apresentadas as composições das misturas utilizadas no sistema X e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, \ldots, 5$.

Tabela 31 - Composições das misturas do sistema X e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2	W_3	W_4	W_5
1	(0,20; 0,25; 0,20; 0,15; 0,20)	10	1	1	1	100
2	(0,20; 0,25; 0,25; 0,15; 0,15)	1	1	1	1	100
3	(0,10; 0,25; 0,25; 0,15; 0,25)	1	1	1	1	10
4	(0,15; 0,25; 0,25; 0,10; 0,25)	1	1	1	1	100

Fonte: O autor, 2019.

Os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 32. Os resultados descritos aqui, estão de acordo com os obtidos por Tessier et al. (2000).

Tabela 32 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema X.

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,043503; 0,41209; 0,05496; 0,47476; 0,01469)	$5{,}9\times10^{-11}$	-0,07454	instável
	(0,2; 0,25; 0,2; 0,15; 0,2)	$5{,}7\times10^{-11}$	$1{,}9\times10^{-13}$	
	(0,2177; 0,003655; 0,04081; 0,00104; 0,7368)	$9{,}5\times10^{-11}$	-0,17697	
2	(0,06893; 0,39263; 0,098392; 0,4198; 0,02026)	$7{,}3\times10^{-11}$	-0,024096	instável
	(0,2; 0,25; 0,25; 0,15; 0,15)	$9{,}9\times10^{-11}$	$3{,}1\times10^{-12}$	
	(0,2696; 0,01435; 0,1183; 0,004834; 0,59294)	$4{,}0\times10^{-11}$	-0,065651	
3	(0,01097; 0,4329; 0,06782; 0,47102; 0,01727)	$9{,}8\times10^{-11}$	-0,10803	instável
	(0,05692; 0,000138; 0,00732; $4{,}543\times10^{-5}$; 0,9356)	$2{,}7\times10^{-11}$	-0,44049	
	(0,1; 0,25; 0,25; 0,15; 0,25)	$2{,}6\times10^{-11}$	$3{,}1\times10^{-13}$	
4	(0,02634; 0,49698; 0,08429; 0,3752; 0,01719)	$9{,}96\times10^{-11}$	-0,091817	instável
	(0,1167; 0,000769; 0,01807; 0,000161; 0,86432)	$3{,}0\times10^{-11}$	-0,249	
	(0,15; 0,25; 0,25; 0,1; 0,25)	$3{,}0\times10^{-11}$	$2{,}2\times10^{-12}$	

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2017), os autores utilizaram uma função de mérito para obter os pontos estacionários para cada composição, empregando o algoritmo TFDIPA. Na Tabela 33, temos os números de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e a quantidade de avaliações da função de mérito feitas pelo TFDIPA.

Tabela 33 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema X.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA
1	954	28543
2	1056	21105
3	840	1904
4	1358	13681

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 34, são apresentados os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários pelos métodos TFDA-NCP, TFDIPA e PSO-Polarization (PSOP), ver Henderson et al. (2014).

Tabela 34 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema X.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA	PSOP
1	0,00053	8,19	17,6
2	0,00053	5,46	18,14
3	0,00036	0,702	17,5
4	0,00053	3,401	17,56

Fonte: O autor, 2019.

5.2.5 Sistema XI: metano (1)/ propano (2)

Esse sistema foi estudado por Michelsen (1982), Ivanov et al. (2013) entre outros. Esse autores utilizaram a equação cúbica SRK para modelar o problema, com $T = 277,6$ K e $P = 100$ bar. Aqui, utilizamos os mesmos parâmetros de Ivanov et al. (2013).

Foram consideradas 4 diferentes composições, onde a segunda e terceira composição estão em uma região próxima do ponto crítico da mistura o que representa uma

dificuldade particular pois nos casos onde a composição está próxima da região dos pontos críticos é difícil a separação entre as fases pois as mesmas estão praticamente coexistindo, e os métodos de otimização podem encontrar valores ótimos positivos, apontando de forma equivocada a presença de uma única fase.

Os parâmetros da equação SRK: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, 2$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,029 \\ 0,029 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{226}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,152 \end{bmatrix}, \tag{227}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 42,5 \end{bmatrix}, \tag{228}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 369,8 \end{bmatrix}. \tag{229}$$

Na Tabela 35, temos as composições das misturas utilizadas no sistema XI e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, 2$.

Tabela 35 - Composições das misturas do sistema XI e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2
1	(0,4; 0,6)	1	10
2	(0,68; 0,32)	1	10
3	(0,73; 0,27)	1	1
4	(0,9; 0,1)	1	10

Fonte: O autor, 2019.

Os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XI.

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,4; 0,6)	$5{,}9\times10^{-11}$	$-1{,}686\times10^{-6}$	estável
2	(0,6799; 0,3201)	$4{,}3\times10^{-11}$	$-8{,}7342\times10^{-7}$	instável
	(0,68775; 0,31225)	$3{,}0\times10^{-11}$	$-5{,}248\times10^{-7}$	
	(0,77246; 0,22754)	$5{,}9\times10^{-11}$	-0,0003351	
3	(0,65026; 0,34974)	$3{,}5\times10^{-11}$	-0,000294	instável
	(0,72998; 0,27002)	$3{,}7\times10^{-11}$	$-2{,}079\times10^{-6}$	
	(0,75707; 0,24293)	$4{,}2\times10^{-11}$	$-2{,}453\times10^{-5}$	
4	(0,9; 0,1)	$4{,}6\times10^{-8}$	$3{,}784\times10^{-5}$	estável

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2017), os autores utilizaram uma função de mérito para obter os pontos estacionários para cada composição, empregando o algoritmo TFDIPA. Na Tabela 37, temos os números de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e a quantidade de avaliações da função de mérito feitas pelo TFDIPA.

Tabela 37 - NAF do TFDA-NCP e TFDIPA necessários para a solução do problema de estabilidade do sistema XI.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA
1	136	53
2	1176	1309
3	462	10024
4	685	1630

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 38, são apresentados os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários pelos métodos TFDA-NCP e TFDIPA.

Tabela 38 - Tempos (s) de CPU necessários para obter os pontos estacionários da função TPD no sistema XI.

Mistura	TFDA-NCP	TFDIPA
1	0,00053	0,045
2	0,00047	0,437
3	0,00030	2,674
4	0,00047	0,4

Fonte: O autor, 2019.

Verifica-se pelas Tabelas 37 e 38, que o TFDA-NCP teve o melhor desempenho na solução do problema de estabilidade do sistema XI em 3 das composições analisadas.

5.2.6 Sistema XII: metano (1)/ etano (2)/ propano (3)/ n-butano (4)/ n-pentano (5)/ nitrogênio (6)

Esse sistema foi originalmente estudado por Michelsen (1982). Esse autor utilizou a equação cúbica SRK para modelar o problema, com $T = 150,9$ K e $P = 40,52$ bar. Aqui, foi considerada uma única composição, utilizando os mesmos parâmetros de Ivanov et al. (2013). Foram utilizados os seguintes fatores de ponderação: $W_1 = W_2 = W_4 = W_5 = 1$, $W_3 = 10$ e $W_6 = 1000$.

Os parâmetros da equação SRK: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \cdots, 6$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0.02 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0.06 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0.08 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0.08 \\ 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0,0 & 0.08 \\ 0.02 & 0.06 & 0.08 & 0.08 & 0.08 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{230}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,098 \\ 0,152 \\ 0,193 \\ 0,251 \\ 0,040 \end{bmatrix}, \tag{231}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 45,99 \\ 48,83 \\ 42,44 \\ 37,99 \\ 33,73 \\ 33,90 \end{bmatrix}, \tag{232}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 305,4 \\ 369,8 \\ 425,2 \\ 469,6 \\ 126,2 \end{bmatrix}. \tag{233}$$

Na Tabela 39, são apresentados os resultados obtidos pelo método TFDA-NCP utilizando a equação cúbica SRK na análise de estabilidade do sistema XII.

Tabela 39 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XII.

Composição	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
$(0,3040; 0,0708; 0,0367;$ $0,0208; 0,0198; 0,5479)$	$(0,228542; 0,534; 0,09452;$ $0,059173; 0,03954; 0,04422)$	$8{,}0\times10^{-11}$	-0.000649	instável
	$(0,304; 0,5479; 0,0708;$ $0,0367; 0,0208; 0,0198)$	$3{,}1\times10^{-11}$	$1{,}4\times10^{-7}$	
	$(0,42564; 0,51501; 0,03737;$ $0,01319; 0,005266; 0,003521)$	$8{,}5\times10^{-11}$	-0.001374	
	$(0,72513; 0,27264; 0,002087;$ $0,0001; 9,6\times10^{-6}; 1,1\times10^{-6})$	$3{,}3\times10^{-11}$	-0.011401	

Fonte: O autor, 2019.

Observe que assim como em Henderson et al. (2014, 2017) o TFDA-NCP obteve um quarto ponto estacionário que não foi capturado pelo método de proposto por Ivanov et al. (2013). Tal ponto é dado por (0,72513; 0,27264; 0,002087; 0,00013; $9{,}6\times10^{-6}$; $1{,}1\times10^{-6}$) que é o minimizador global da função TPD.

O número de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelos método TFDA-

NCP e a quantidade de avaliações da função de mérito feitas pelo TFDIPA, foram respectivamente 4840 e 78043. Os tempos de CPU foram respectivamente 0,00255 e 21,334 segundos.

5.2.7 Sistema XIII: nove componentes

Essa mistura composta de metano (1)/ etano (2)/ propano (3)/ i-butano (4)/ n-butano (5)/ i-pentano (6)/ n-pentano (7)/ n-hexano (8)/ 2-metiltetradecano (9) foi analisada por Rangaiah (2001) e Bonilla-Petriciolet et al. (2011) e mais recentemente por Ivanov et al. (2013). Esses autores utilizaram a equação cúbica SRK para modelar o problema, com $T = 314$ K e $P = 20,1$ bar. Considerou-se uma única composição, utilizando os mesmos parâmetros de Ivanov et al. (2013). Foram utilizados os seguintes fatores de ponderação: $W_5 = W_8 = 10$, $W_9 = 1000$ e $W_i = 1$, $i = 1, \ldots 4, 6, 7$.

Os parâmetros da equação SRK: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \cdots, 9$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}_{9\times 9}, \tag{234}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,098 \\ 0,152 \\ 0,176 \\ 0,193 \\ 0,227 \\ 0,251 \\ 0,296 \\ 0,685 \end{bmatrix}, \tag{235}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 48,8 \\ 42,5 \\ 36.5 \\ 37.987 \\ 33.8 \\ 33.731 \\ 29.678 \\ 15.0 \end{bmatrix}, \tag{236}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 305,4 \\ 369,8 \\ 407,7 \\ 425,2 \\ 461,0 \\ 469,6 \\ 507,4 \\ 708,2 \end{bmatrix}. \tag{237}$$

Os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XIII.

Composição	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
(0,61400; 0,10259; 0,04985; 0,00898; 0,02116; 0,00722; 0,01187; 0,01435; 0,16998)	(0,614; 0,10259; 0,04985; 0,00898; 0,02116; 0,00722; 0,01187; 0,01435; 0,17)	4,9×10^{-11}	1,9×10^{-7}	instável
	(0,94546; 0,04399; 0,00799; 0,0006936; 0,001276; 0,0002; 0,0003; 0,00013; $3,6 \times 10^{-7}$)	2,8×10^{-11}	-1,4717	
	(0,52844; 0,097285; 0,05; 0,00926; 0,02242; 0,007902; 0,0132; 0,01657; 0,2549)	7,1×10^{-11}	-0,00363	

Fonte: O autor, 2019.

O número de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e o tempo de CPU necessário para o cálculo de todos os pontos estacionários deste sistema, foram respectivamente 2105 e 0,00184 segundos.

5.2.8 Sistema XIV: dez componentes

Essa mistura volátil composta de metano (1)/ etano (2)/ propano (3)/ n-butano (4)/ n-pentano (5)/ n-hexano (6)/ n-heptano (7)/ n-octano (8)/ n-nonano (9)/ n-decano (10) foi analisada por Henderson et al. (2001) e mais recentemente por Ivanov et al. (2013) e Henderson et al. (2014). Esses autores utilizaram a equação cúbica SRK para modelar o problema, com $T = 425,14$ K e $P = 50$ bar. Foram utilizados os seguintes fatores de ponderação: $W_3 = 10$, $W_6 = 10000$, $W_7 = W_{10} = 1000$ e $W_i = 1$, $i = 1, 2, 4, 5, 8, 9$. Considerou-se uma única composição, utilizando os mesmos parâmetros de Ivanov et al. (2013).

Os parâmetros da equação SRK: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \cdots, 10$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}_{10\times 10}, \tag{238}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,098 \\ 0,152 \\ 0,193 \\ 0,251 \\ 0,296 \\ 0,351 \\ 0,394 \\ 0,444 \\ 0,49 \end{bmatrix}, \tag{239}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 48,8 \\ 42,5 \\ 37,987 \\ 33,731 \\ 29,678 \\ 27,36 \\ 24,825 \\ 23,1 \\ 21,076 \end{bmatrix}, \tag{240}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 305,4 \\ 369,8 \\ 425,2 \\ 469,6 \\ 507,4 \\ 540,2 \\ 568,8 \\ 594,6 \\ 617,6 \end{bmatrix}. \tag{241}$$

Na Tabela 41, são apresentados os resultados obtidos pelo método TFDA-NCP utilizando a equação cúbica SRK na análise de estabilidade do sistema XIV.

Tabela 41 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XIV.

Composição	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
(0,6436; 0,0752; 0,0474; 0,0412; 0,0297; 0,0138; 0,0303; 0,0371; 0,0415; 0,0402)	(0,6436; 0,0752; 0,0474; 0,0412; 0,0297; 0,0138; 0,0303; 0,0371; 0,0415; 0,0402)	$4{,}4\times10^{-11}$	$1{,}6\times10^{-10}$	instável
	(0,5519; 0,07072; 0,04808; 0,04511; 0,03506; 0,01762; 0,04156; 0,05487; 0,06596; 0,06913)	$5{,}7\times10^{-11}$	0,00356	
	(0,0673; 0,01608; 0,01698; 0,02475; 0,0289; 0,02146; 0,07423; 0,1408; 0,2445; 0,365)	$7{,}5\times10^{-11}$	-0,63919	

Fonte: O autor, 2019.

Observe que assim como em Henderson et al. (2014), o TFDA-NCP obteve um terceiro ponto estacionário que não foi capturado pelo método de proposto por Ivanov et al. (2013). Tal ponto é dado por (0,5519; 0,07072; 0,04808; 0,04511; 0,03506; 0,01762; 0,04156; 0,05487; 0,06596; 0,06913).

O número de avaliações da função potencial (NAF) feitas pelo método TFDA-NCP e o tempo de CPU necessário para o cálculo de todos os pontos estacionários deste sistema, foram respectivamente 3873 e 0,00404 segundos. Em Henderson et al. (2014) o tempo de CPU foi 46,94 segundos.

5.2.9 Sistema XV: dióxido de carbono (1)/ metano (2)

Esse sistema foi estudado por Sun et al. (1995), Ivanov et al. (2013) entre outros. Esse autores utilizaram a equação cúbica PR para modelar o problema, com $T = 220,0$ K e $P = 60,8$ bar.

Foram consideradas 5 diferentes composições e os parâmetros da equação PR: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1,\ 2$, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,095 \\ 0,095 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{242}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,225 \end{bmatrix}, \tag{243}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 73,8 \end{bmatrix}, \tag{244}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 304,2 \end{bmatrix}. \tag{245}$$

Na Tabela 42, temos as composições das misturas utilizadas no sistema XV e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, 2$.

Tabela 42 - Composições das misturas do sistema XV e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2
1	(0,1; 0,9)	1	1
2	(0,2; 0,8)	1	1
3	(0,3; 0,7)	1	10
4	(0,43; 0,57)	1	10
5	(0,6; 0,4)	1	10

Fonte: O autor, 2019.

Os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 43.

Tabela 43 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XV.

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,1; 0,9)	$3{,}9\times10^{-11}$	$-2{,}6\times10^{-6}$	estável
2	(0,2; 0,8)	$9{,}3\times10^{-11}$	$-2{,}8\times10^{-6}$	instável
	(0,2589; 0,7411)	$4{,}1\times10^{-11}$	0,00221	
	(0,4972; 0,50284)	$2{,}7\times10^{-11}$	-0,007393	
3	(0,3; 0,7)	$5{,}0\times10^{-11}$	$-9{,}0\times10^{-7}$	instável
	(0,35791; 0,6421)	$7{,}2\times10^{-11}$	-0,000187	
	(0,18478; 0,8152)	$7{,}1\times10^{-11}$	-0,007	
4	(0,43; 0,57)	$6{,}8\times10^{-11}$	$2{,}6\times10^{-6}$	instável
	(0,2732; 0,7268)	$6{,}2\times10^{-11}$	0,00316	
	(0,1912; 0,8088)	$6{,}6\times10^{-11}$	-0,00132	
5	(0,6; 0,4)	$4{,}7\times10^{-11}$	$-1{,}1\times10^{-6}$	estável

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 44, são apresentados os números de avaliações (NAF) da função potencial feitas pelo método TFDA-NCP e os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários de TPD nas composições do sistema XV.

Tabela 44 - NAF e tempos (s) necessários para o TFDA-NCP obter as soluções do problema de estabilidade do sistema XV.

Mistura	NAF	$t^*(s)$
1	145	0,00024
2	563	0,00030
3	586	0,00024
4	551	0,00030
5	523	0,00024

Fonte: O autor, 2019.

5.2.10 Sistema XVI: nitrogênio (1)/ metano (2)/ etano (3)

Esse sistema foi estudado por Hua et al. (1998a), Ivanov et al. (2013) entre outros. Esse autores utilizaram a equação cúbica PR para modelar o problema, com $T = 270$ K e $P = 76$ bar.

Foram consideradas 4 diferentes composições e os parâmetros da equação PR: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, 2, 3$, para este sistema, são os mesmos utilizados no sistema V da Seção 5.1.

Na Tabela 45, temos as composições das misturas utilizadas no sistema XVI e os valores dos fatores de ponderação W_i, $i = 1, 2, 3$.

Tabela 45 - Composições das misturas do sistema XVI e os fatores de ponderação utilizados.

Mistura	Composição	W_1	W_2	W_3
1	(0,3; 0,1; 0,6)	1	1	100
2	(0,15; 0,3; 0,55)	1	1	10
3	(0,08; 0,38; 0,54)	1	1	100
4	(0,05; 0,05; 0,9)	1	1	100

Fonte: O autor, 2019.

Os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 46.

Tabela 46 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XVI.

Mistura	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
1	(0,3; 0,1; 0,6)	$6{,}5\times10^{-11}$	$-6{,}4\times10^{-7}$	instável
	(0,133061; 0,0678038; 0,799136)	$7{,}7\times10^{-11}$	-0,01481	
	(0,311607; 0,10161; 0,586784)	$7{,}7\times10^{-11}$	$-5{,}3\times10^{-6}$	
2	(0,15; 0,3; 0,55)	$3{,}4\times10^{-11}$	$-2{,}0\times10^{-7}$	instável
	(0,14696; 0,297314; 0,55573)	$3{,}1\times10^{-11}$	$9{,}8\times10^{-7}$	
	(0,09681; 0,24513; 0,6581)	$3{,}0\times10^{-11}$	-0,001168	
3	(0,08; 0,38; 0,54)	$5{,}1\times10^{-11}$	$1{,}9\times10^{-7}$	estável
4	(0,05; 0,05; 0,9)	$4{,}2\times10^{-11}$	$5{,}5\times10^{-7}$	estável

Fonte: O autor, 2019.

Observe que as soluções (0,133061; 0,0678038; 0,799136), (0,09681; 0,24513; 0,6581) e (0,08; 0,38; 0,54) nas composições 1, 2 e 3 respectivamente, correspondem a solução global, descrita na Tabela 15 da Seção 5.1, do problema descrito na Subseção 4.1.2.

Na Tabela 47, são apresentados os números de avaliações (NAF) da função potencial feitas pelo método TFDA-NCP e os tempos t^* (segundos) de CPU necessários para o cálculo dos pontos estacionários de TPD nas composições do sistema XVI.

Tabela 47 - NAF e tempos (s) necessários para o TFDA-NCP obter as soluções do problema de estabilidade do sistema XVI.

Mistura	NAF	$t^*(s)$
1	790	0,00030
2	652	0,00030
3	201	0,00018
4	184	0,00018

Fonte: O autor, 2019.

5.2.11 Sistema XVII: oito componentes

Esse sistema composto por metano(1)/ etano(2)/ propano(3)/ n-butano(4)/ n-pentano(5)/ n-hexano(6)/ C7-16(7)/ C17+(8), foi estudado originalmente por Nagarajan

et al.(1991), que utilizou a equação de estado Peng-Robinson (PR) para modelar o problema, com $T = 353,0$ K e $P = 385,0$ bar. Foi considerada uma única composição, utilizando os mesmos parâmetros de Ivanov et al. (2013).

Os parâmetros da equação PR: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \cdots, 8$, para este sistema, são os mesmos utilizados no sistema VI da Seção 5.1. Foram utilizados os seguintes fatores de ponderação: $W_8 = 1000$, $W_5 = W_6 = 1$, $W_3 = W_7 = 10$ e $W_i = 100$, $i = 1, 2, 4$.

Na Tabela 48, são apresentados os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD.

Tabela 48 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XVII.

Composição	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
(0,6883; 0,0914; 0,0460; 0,0333; 0,0139; 0,0152; 0,0896; 0,0222)	(0,6883; 0,0914; 0,046; 0,0333; 0,0139; 0,0152; 0,0896; 0,0223)	$4{,}7\times10^{-11}$	$1{,}67\times10^{-7}$	instável
	(0,6381; 0,08939; 0,04744; 0,03574; 0,01534; 0,01716; 0,1152; 0,0416)	$8{,}1\times10^{-11}$	-0,000145	
	(0,7383; 0,09155; 0,04322; 0,0297; 0,01191; 0,01258; 0,06318; 0,009571)	$3{,}9\times10^{-11}$	-0,0001634	

Fonte: O autor, 2019.

Observe que o ponto estacionário (0,7383; 0,09155; 0,04322; 0,0297; 0,01191; 0,01258; 0,06318; 0,009571), corresponde a solução global do problema descrito na Subseção 4.1.2, apresentada na Tabela 17 da Seção 5.1.

Em Henderson et al. (2017), os autores empregaram o algoritmo TFDIPA para obter os pontos estacionários de TPD na composição da Tabela 48, utilizando uma função de mérito. O número de avaliações desta função e o tempo para o cálculo das soluções foram 21940 e 6,942 segundos respectivamente. Aqui, o TFDA-NCP obteve as soluções da Tabela 48 em 0,00148 segundos, e foram feitas 1587 avaliações da função potencial.

5.2.12 Sistema XVIII: doze componentes

Esse sistema composto por metano(1)/ etano(2)/ propano(3)/ i-butano(4)/ n-butano(5)/ i-pentano(6)/ n-pentano(7)/ n-hexano(8)/ n-heptano(9)/ n-octano(10)/ nitrogênio(11)/ dióxido de carbono(12), foi estudado por Ivanov et al. (2013), Hender-

son et al (2014) entre outros. Esses autores que utilizaram a equação de estado Peng-Robinson (PR) para modelar o problema em uma única composição, com $T = 240,0$ K e $P = 60,0$ bar. Foram utilizados os seguintes fatores de ponderação: $W_2 = 100$, $W_4 = 10$, $W_{12} = 1000$ e $W_i = 1$, $i = 1, 3, 5, \ldots, 11$.

Os parâmetros da equação PR: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1$, ..., 12, para este sistema, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}_{12\times 12}, \tag{246}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,008 \\ 0,098 \\ 0,152 \\ 0,1825 \\ 0,193 \\ 0,2104 \\ 0,251 \\ 0,296 \\ 0,351 \\ 0,396 \\ 0,040 \\ 0,239 \end{bmatrix}, \tag{247}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 45,99 \\ 48,83 \\ 42,44 \\ 36,48 \\ 37,99 \\ 33,3 \\ 33,73 \\ 29,68 \\ 27,36 \\ 24,86 \\ 33,9 \\ 73,87 \end{bmatrix}, \tag{248}$$

e

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,6 \\ 305,4 \\ 369,8 \\ 408,17 \\ 425,2 \\ 461,0 \\ 469,6 \\ 507,4 \\ 540,26 \\ 568,83 \\ 126,2 \\ 304,15 \end{bmatrix}. \tag{249}$$

Os pontos estacionários calculados pelo algoritmo TFDA-NCP, com os correspondentes valores de ψ e TPD, são apresentados na Tabela 49. Essas soluções foram obtidas em 0,00528 segundos e a função potencial foi avaliada 3406 vezes.

Tabela 49 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos pontos estacionários da função TPD para o sistema XVIII.

Composição	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
(0,833482; 0,07526; 0,02009; 0,00305; 0,0052; 0,0012; 0,00144; 0,00068; 0,000138; 0,00011; 0,05651; 0,00284)	(0,75257; 0,11214; 0,04472; 0,00927; 0,01717; 0,00543; 0,00711; 0,00504; 0,00151; 0,00178; 0,03955; 0,00372)	$2{,}74\times10^{-11}$	0,02282	instável
	(0,83348; 0,07526; 0,0201; 0,00305; 0,0052; 0,0012; 0,00144; 0,00068; 0,000138; 0,00011; 0,05651; 0,00284)	$9{,}56\times10^{-11}$	$6{,}57\times10^{-9}$	
	(0,2401; 0,1201; 0,10541; 0,0352; 0,08647; 0,04288; 0,07429; 0,09892; 0,05948; 0,127; 0,00584; 0,00428)	$7{,}55\times10^{-11}$	-0,4426	

Fonte: O autor, 2019.

6 RESULTADOS DOS CÁLCULOS DE PONTOS CRÍTICOS

Neste capítulo, são apresentados os resultados numéricos obtidos empregando o método FDA-NCP, equipado com a inicialização global topográfica, no cálculo dos pontos críticos de misturas termodinâmicos. Por simplicidade, utilizamos no TGO o parâmetro $k = 4$. Foram utilizados os seguintes parâmetros do FDA-NCP: $c = \psi(x_0)$, $\epsilon = 10^{-10}$, $\nu = 5/9$, $\delta = 2$ e $\theta = \eta = 0,1$.

Os resultados numéricos foram obtidos utilizando um computador equipado com Processador Intel Core i7, 8 GB de memória RAM, sistema operacional Ubuntu 15.04 equipado com o software Intel® Parallel Studio XE 2013. Os códigos foram programados em C++.

Com o objetivo de avaliar o desempenho da metodologia tratada aqui, foram utilizados seis problemas descritos na literatura e os resultados foram tabelados. Nas tabelas, as soluções do problema de complementaridade, associado a Eq. (147), são denotadas por (T^*, P^*), onde T^* e P^* indicam, respectivamente, as possíveis temperaturas e pressões críticas. O valor ótimo da função potencial apresentada na Eq. (78), correspondente ao problema de pontos críticos é indicada por ψ^* e S_c^i é a solução i do problema na composição z.

Calculamos também os números de avaliações (NAF) da função potencial apresentada na Eq. (78) e os tempos (t^*) de CPU, em segundos, necessários para resolver cada problema. Estes valores são apresentados, juntamente com os encontrados na literatura para diferentes métodos de otimização.

Na Subseção 4.2.2, vimos que a solução (T^*, P^*) é um ponto crítico ordinário do sistema termodinâmico com composição z se, nesta composição, a mistura for estável. Assim, para cada solução (T^*, P^*) foi realizado o teste de estabilidade, utilizando a formulação descrita na Subseção 4.1.3, que consiste em obter os pontos estacionários da função TPD. O sistema de equações que caracteriza tais pontos foi resolvido via complementaridade, empregando o algoritmo TFDA-NCP. Utilizou-se $\epsilon = 10^{-12}$. Os demais parâmetros são os mesmos utilizados no cálculo dos pontos críticos.

Os resultados dos testes de estabilidade são apresentados em tabelas, nas quais x^* denota os pontos estacionários, $\overline{\psi}^*$é o valor ótimo da função potencial associada ao problema de estabilidade e $TPD(x^*)$ indica o valor da função TPD no ponto x^*.

6.1 Sistema 1: metano (1)/ sulfeto de hidrogênio (2)

Essa mistura binária foi estudada por Freitas et al. (2004) e Henderson et al. (2010) em nove composições (z_1, z_2). Assim como em Henderson et al. (2010), utilizamos

os seguintes intervalos de busca: $T(K) \in [200, 500]$, se $z_1 \in [0,49; 0,52]$ então $P(kPa) \in [400, 25000]$, caso contrário $P(kPa) \in [600, 150000]$.

Os parâmetros da equação de Peng-Robinson: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, 2$, para esta mistura, são dados respectivamente por

$$k = \begin{bmatrix} 0,0 & 0,08 \\ 0,08 & 0,0 \end{bmatrix}, \tag{250}$$

$$\omega = \begin{bmatrix} 0,0109 \\ 0,0971 \end{bmatrix}, \tag{251}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 46,0 \\ 89,4 \end{bmatrix}, \tag{252}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 190,4 \\ 373,3 \end{bmatrix}. \tag{253}$$

Na Tabela 50, são apresentadas as diferentes composições utilizadas para essa mistura.

Tabela 50 - Composições das misturas do sistema metano (1)/ sulfeto de hidrogênio (2).

Composição z	(z_1, z_2)
1	$(0,52; 0,48)$
2	$(0,51; 0,49)$
3	$(0,49; 0,51)$
4	$(0,487; 0,513)$
5	$(0,486; 0,514)$
6	$(0,485; 0,515)$
7	$(0,484; 0,516)$
8	$(0,483; 0,517)$
9	$(0,482; 0,518)$

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos pelo TFDA-NCP para a mistura 1 nas diferentes composições, são descritos na Tabela 51.

Tabela 51 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 1 em nove composições.

S_z^i	$(T^*,\ P^*)$	ψ^*
S_1^1	(254,743; 15095,9968)	$2{,}69\times10^{-11}$
S_1^2	(269,5199; 14665,0674)	$7{,}78\times10^{-11}$
S_2^1	(244,7057; 16274,7378)	$8{,}13\times10^{-11}$
S_2^2	(277,5624; 14607,4983)	$3{,}92\times10^{-11}$
S_3^1	(227,636; 24112,457)	$6{,}86\times10^{-11}$
S_3^2	(287,0454; 14521,566)	$4{,}09\times10^{-11}$
S_4^1	(205,3364; 148000,5526)	$2{,}64\times10^{-12}$
S_4^2	(224,3655; 27582,9756)	$4{,}73\times10^{-11}$
S_4^3	(288,2131; 14506,2407)	$3{,}02\times10^{-10}$
S_5^1	(205,8599; 131992,2559)	$6{,}17\times10^{-11}$
S_5^2	(223,1342; 29200,3098)	$6{,}46\times10^{-11}$
S_5^3	(288,5933; 14500,9581)	$1{,}15\times10^{-10}$
S_6^1	(206,5149; 116885,0061)	$9{,}22\times10^{-11}$
S_6^2	(221,791; 31207,9983)	$3{,}75\times10^{-11}$
S_6^3	(288,969; 14495,6069)	$5{,}16\times10^{-11}$
S_7^1	(207,3514; 102352,381)	$3{,}38\times10^{-11}$
S_7^2	(220,2802; 33824,8554)	$4{,}28\times10^{-11}$
S_7^3	(289,3408; 14490,1643)	$5{,}38\times10^{-11}$
S_8^1	(208,491; 87695,9634)	$5{,}19\times10^{-11}$
S_8^2	(218,4812; 37551,5535)	$4{,}35\times10^{-11}$
S_8^3	(289,7087; 14484,6275)	$3{,}69\times10^{-11}$
S_9^1	(210,3612; 70941,4267)	$1{,}86\times10^{-11}$
S_9^2	(215,9666; 44246,587)	$8{,}58\times10^{-11}$
S_9^3	(290,0728; 14479,0114)	$2{,}73\times10^{-11}$

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2010), os autores abordaram o problema de pontos críticos nesta mistura, através de uma função de mérito cujos minimizadores globais correspondem aos possíveis pontos críticos. Para resolver este problema de otimização, os autores utilizaram o algoritmo Evolução Diferencial (DE). Os resultados obtidos aqui, estão de acordo com os apresentados por esses autores.

Na Tabela 52, são apresentados os números de avaliações (NAF) da função potencial feitas pelo TFDA-NCP e o número de avaliações da função de mérito feitas pelo DE, Henderson et al. (2010), para obter os possíveis pontos críticos. Observe que em todos os casos o desempenho do TFDA-NCP foi superior ao do DE.

Tabela 52 - NAF do TFDA-NCP e DE necessários para calcular os possíveis pontos críticos do sistema 1.

Composição z	TFDA-NCP	DE
1	502	8320
2	470	6480
3	436	7600
4	1147	10840
5	850	11560
6	679	10680
7	670	10440
8	715	11720
9	681	10840

Fonte: O autor, 2019.

Os tempos necessários para o TFDA-NCP obter as soluções descritas na Tabela 51, para as diferentes composições, são listados na Tabela 53.

Tabela 53 - Tempos (s) de CPU necessários para os TFDA-NCP obter os possíveis pontos críticos do sistema 1.

Composição z	$t^*(s)$
1	0,00042
2	0,00030
3	0,00042
4	0,009
5	0,006
6	0,006
7	0,007
8	0,006
9	0,007

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 54, são descritos os resultados dos testes de estabilidade nas composições da Tabela 50, com T e P dados na Tabela 51. Observe que a mistura deste exemplo é estável em todos os pontos (T^*, P^*, z). Assim, as soluções apresentadas na Tabela 51, são pontos críticos ordinários do sistema termodinâmico nas respectivas composições z.

Tabela 54 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 1 nos possíveis pontos críticos. (continua)

S_z^i	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
S_1^1	(0,532632; 0,467368)	$1{,}34\times10^{-15}$	$-4{,}18\times10^{-8}$	estável
	(0,507219; 0,492781)	$3{,}56\times10^{-13}$	$-4{,}95\times10^{-8}$	
	(0,520018; 0,479982)	$5{,}22\times10^{-13}$	$-1{,}42\times10^{-9}$	
S_1^2	(0,530905; 0,469095)	$4,79\times10^{-14}$	$-3{,}55\times10^{-8}$	estável
	(0,509241; 0,490759)	$3{,}47\times10^{-13}$	$-5{,}04\times10^{-9}$	
	(0,520149; 0,479851)	$2{,}11\times10^{-14}$	$1{,}7\times10^{-9}$	
S_2^1	(0,496727; 0,503273)	$7{,}27\times10^{-14}$	$-2{,}79\times10^{-8}$	estável
	(0,523212; 0,476788)	$1{,}86\times10^{-14}$	$-7{,}3\times10^{-8}$	
	(0,509942; 0,490058)	$6{,}43\times10^{-13}$	$1{,}04\times10^{-8}$	
S_2^2	(0,500261; 0,499739)	$8{,}91\times10^{-13}$	$6{,}25\times10^{-8}$	estável
	(0,519627; 0,480373)	$5{,}64\times10^{-14}$	$-4{,}62\times10^{-8}$	
	(0,510068; 0,489932)	$8{,}69\times10^{-13}$	$-7{,}31\times10^{-8}$	
S_3^1	(0,503667; 0,496333)	$3{,}69\times10^{-13}$	$-5{,}57\times10^{-8}$	estável
	(0,476363;0,523637)	$2{,}73\times10^{-13}$	$-5{,}86\times10^{-8}$	
	(0,490019; 0,509981)	$7{,}04\times10^{-13}$	$-2{,}36\times10^{-7}$	
S_3^2	(0,498233; 0,501767)	$3{,}21\times10^{-13}$	$-3{,}17\times10^{-8}$	estável
	(0,481642; 0,518358)	$8{,}35\times10^{-14}$	$-1{,}86\times10^{-8}$	
	(0,489996; 0,510004)	$6{,}68\times10^{-13}$	$-8{,}59\times10^{-9}$	
S_4^1	(0,487; 0,513)	$3{,}65\times10^{-13}$	$8{,}18\times10^{-9}$	estável
	(0,500446; 0,499554)	$2{,}5\times10^{-13}$	$-4{,}52\times10^{-8}$	
	(0,473569; 0,526431)	$3{,}15\times10^{-13}$	$-3{,}64\times10^{-8}$	
S_4^2	(0,486036; 0,513964)	$8{,}88\times10^{-13}$	$-1{,}74\times10^{-7}$	estável
	(0,500631; 0,499369)	$2{,}04\times10^{-13}$	$-1{,}27\times10^{-7}$	
	(0,473301; 0,526699)	$6{,}29\times10^{-13}$	$-1{,}38\times10^{-7}$	
S_4^3	(0,494958; 0,505042)	$5{,}53\times10^{-14}$	$7{,}73\times10^{-9}$	estável
	(0,486948; 0,513052)	$2{,}78\times10^{-13}$	$4{,}85\times10^{-8}$	
	(0,47871; 0,52129)	$1{,}59\times10^{-13}$	$2{,}37\times10^{-8}$	
S_5^1	(0,485999; 0,514001)	$3{,}54\times10^{-13}$	$-5{,}82\times10^{-8}$	estável
	(0,49957; 0,50043)	$2{,}43\times10^{-13}$	$-4{,}72\times10^{-8}$	
	(0,472396; 0,527604)	$6{,}78\times10^{-13}$	$-5{,}0\times10^{-8}$	
S_5^2	(0,486012; 0,513987)	$6{,}72\times10^{-13}$	$-2{,}36\times10^{-7}$	estável
	(0,499745; 0,500255)	$4{,}01\times10^{-13}$	$-4{,}54\times10^{-8}$	
	(0,472207; 0,527793)	$6{,}08\times10^{-13}$	$-9{,}06\times10^{-8}$	

Tabela 54 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 1 nos possíveis pontos críticos. (continuação)

S_5^3	(0,494208; 0,505792)	$2{,}72\times10^{-13}$	$8{,}36\times10^{-9}$	estável
	(0,477452; 0,522548)	$7{,}25\times10^{-13}$	$-3{,}31\times10^{-8}$	
	(0,486008; 0,513992)	$3{,}8\times10^{-13}$	$-5{,}88\times10^{-8}$	
S_6^1	(0,48501; 0,51499)	$4{,}69\times10^{-13}$	$-5{,}25\times10^{-9}$	estável
	(0,498499; 0,501501)	$7{,}56\times10^{-13}$	$-4{,}6\times10^{-8}$	
	(0,471518; 0,528482)	$1{,}82\times10^{-13}$	$-4{,}58\times10^{-8}$	
S_6^2	(0,485601; 0,514399)	$8{,}69\times10^{-13}$	$-5{,}98\times10^{-8}$	estável
	(0,498523; 0,501477)	$5{,}74\times10^{-14}$	$-6{,}7\times10^{-8}$	
	(0,471153; 0,528847)	$9{,}11\times10^{-13}$	$-7{,}42\times10^{-8}$	
S_6^3	(0,475662; 0,524338)	$7{,}51\times10^{-13}$	$3{,}25\times10^{-8}$	estável
	(0,493847; 0,506153)	$3{,}81\times10^{-13}$	$-4{,}05\times10^{-8}$	
	(0,485011; 0,514989)	$4{,}61\times10^{-13}$	$-6{,}23\times10^{-7}$	
S_7^1	(0,497292; 0,502708)	$2{,}45\times10^{-13}$	$-1{,}93\times10^{-7}$	estável
	(0,470344; 0,529655)	$1{,}44\times10^{-13}$	$-1{,}58\times10^{-7}$	
	(0,483959; 0,51604)	$2{,}52\times10^{-13}$	$-1{,}58\times10^{-7}$	
S_7^2	(0,484018; 0,515981)	$6{,}58\times10^{-13}$	$-2{,}35\times10^{-7}$	estável
	(0,497721; 0,502279)	$3{,}29\times10^{-13}$	$-5{,}52\times10^{-8}$	
	(0,470158; 0,529842)	$7{,}71\times10^{-13}$	$-6{,}66\times10^{-8}$	
S_7^3	(0,491872; 0,508128)	$3{,}17\times10^{-15}$	$-1{,}01\times10^{-8}$	estável
	(0,475996; 0,524004)	$2{,}31\times10^{-14}$	$-3{,}01\times10^{-8}$	
	(0,48392; 0,51608)	$3{,}47\times10^{-13}$	$-3{,}65\times10^{-8}$	
S_8^1	(0,482982; 0,517018)	$4{,}56\times10^{-13}$	$3{,}61\times10^{-9}$	estável
	(0,469494; 0,530506)	$1{,}42\times10^{-13}$	$-5{,}0\times10^{-8}$	
	(0,496525; 0,503475)	$5{,}35\times10^{-13}$	$-9{,}02\times10^{-8}$	
S_8^2	(0,469489; 0,530511)	$5{,}91\times10^{-13}$	$-2{,}52\times10^{-8}$	estável
	(0,496491; 0,503509)	$3{,}02\times10^{-13}$	$-1{,}02\times10^{-7}$	
	(0,483012; 0,516988)	$7{,}04\times10^{-13}$	$-4{,}6\times10^{-8}$	
S_8^3	(0,483346; 0,516654)	$6{,}75\times10^{-13}$	$-2{,}35\times10^{-7}$	estável
	(0,491998; 0,508002)	$8{,}67\times10^{-13}$	$4{,}8\times10^{-8}$	
	(0,474383; 0,525617)	$2{,}96\times10^{-13}$	$-9{,}1\times10^{-8}$	
S_9^1	(0,482045; 0,517955)	$6{,}16\times10^{-13}$	$-2{,}33\times10^{-7}$	estável
	(0,495708; 0,504292)	$2{,}85\times10^{-13}$	$-5{,}34\times10^{-8}$	
	(0,468273; 0,531727)	$3{,}88\times10^{-13}$	$-5{,}51\times10^{-8}$	

Tabela 54 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 1 nos possíveis pontos críticos. (conclusão)

S_9^2	(0,495503; 0,504497)	$4{,}57\times10^{-13}$	$-1{,}06\times10^{-7}$	estável
	(0,48196; 0,51804)	$1{,}14\times10^{-13}$	$-7{,}95\times10^{-9}$	
	(0,468542; 0,531458)	$9{,}08\times10^{-14}$	$-6{,}87\times10^{-8}$	
S_9^3	(0,482033; 0,517967)	$6{,}09\times10^{-13}$	$-2{,}33\times10^{-7}$	estável
	(0,490649; 0,509351)	$3{,}36\times10^{-13}$	$-2{,}03\times10^{-8}$	
	(0,47325; 0,52675)	$2{,}96\times10^{-13}$	$-2{,}15\times10^{-8}$	

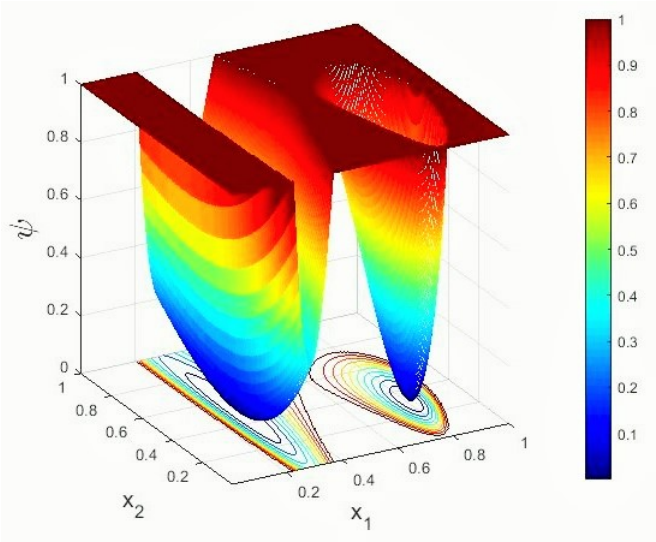
Fonte: O autor, 2019.

6.2 **Sistema 2: oito componentes**

Essa mistura composta de metano(1)/ etano(2)/ propano(3)/ n-butano(4)/ n-pentano(5)/ n-hexano(6)/ C_7C_{16} (7)/ C_{17}^+ (8), foi estudada por Nagarajan et al. (1991) e mais recentemente por Henderson et al. (2010), utilizando a composição z =(0,6883; 0,0914; 0,0460; 0,0333; 0,0139; 0,0152; 0,0896; 0,0222).

Na Figura 14, é apresentado o gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos desta mistura. Também são exibidas as curvas de níveis de ψ na caixa $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. Observe que nas curvas de níveis existem duas bacias de mínimos. Assim, espera-se que este problema possua duas soluções. Para melhor compreensão do gráfico, definimos $\psi(x) = 1$ para todo x tal que $\psi(x) > 1$.

Figura 14 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 8 componentes.



Legenda: As curvas no plano x_1x_2 são as curvas de níveis de ψ no domínio $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. A escala de cores mostra a magnitude de ψ.
Fonte: O autor, 2019.

Os intervalos de busca utilizados foram: $T(K) \in [200, 400]$ e $P(kPa) \in [35000, 50000]$. Os parâmetros: iteração binária k, fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \ldots, 8$, para esta mistura, são os mesmos utilizados no sistema VI da Seção 5.1. Os fatores de ponderação foram: $W_1 = W_2 = 1$.

Na Tabela 55 são apresentados os resultados obtidos pelo TFDA-NCP para a mistura 2.

Tabela 55 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 2.

S_z^i	(T^*, P^*)	ψ^*
S_1^1	(259,74914; 42507,8463)	$5{,}9\times10^{-11}$
S_1^2	(362,63618; 39878,7773)	$7{,}5\times10^{-12}$

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2010), os autores abordaram o problema de pontos críticos nesta mistura, via otimização global, utilizando o algoritmo Evolução Diferencial (DE). Para isso, esses autores definiram uma função de mérito cujos minimizadores correspondem aos possíveis pontos críticos. Os resultados listados na Tabela 55, estão de acordo com os apresentados por esses autores.

Na Tabela 56, são apresentados os números de avaliações (NAF) da função potencial feitas pelo TFDA-NCP e o número de avaliações da função de mérito feitas pelo DE, Henderson et al. (2010), para obter os possíveis pontos críticos. Também são listados os tempos t^* de CPU utilizados por estes métodos. Observe que o desempenho do TFDA-NCP foi superior ao do DE, pois obteve as soluções em menos tempo e com menos avaliações da função potencial.

Tabela 56 - NAF e tempos (s) necessários para os métodos TFDA-NCP e DE calcularem os possíveis pontos críticos do sistema 2.

Métodos	NAF	$t^*(s)$
TFDA-NCP	249	0,00071
DE	5260	0,65

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados dos testes de estabilidade na composição z, com T e P dados na Tabela 55, são apresentados na Tabela 57. Observe que a mistura deste exemplo é estável em todos os pontos (T^*, P^*, z). Assim, as soluções apresentadas na Tabela 55, são pontos críticos ordinários deste sistema termodinâmico na composição analisada.

Tabela 57 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 2 nos possíveis pontos críticos.

S_z^i	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
S_1^1	$(0,68176; 0,091106; 0,046234; 0,033643;$ $0,014086; 0,015434; 0,093101; 0,024640)$	$8{,}2\times10^{-13}$	$-4{,}6\times10^{-8}$	estável
	$(0,69464; 0,091653; 0,04575; 0,032946;$ $0,013709; 0,01496; 0,08618; 0,020163)$	$7{,}8\times10^{-13}$	$-1{,}25\times10^{-8}$	
S_2^1	$(0,681698; 0,091231; 0,046257; 0,033682;$ $0,014121; 0,015497; 0,093049; 0,024465)$	$6{,}7\times10^{-13}$	$-4{,}48\times10^{-8}$	estável
	$(0,694628; 0,091532; 0,045732; 0,032915;$ $0,0136796; 0,014904; 0,086278; 0,02033)$	$1{,}0\times10^{-12}$	$4{,}7\times10^{-8}$	

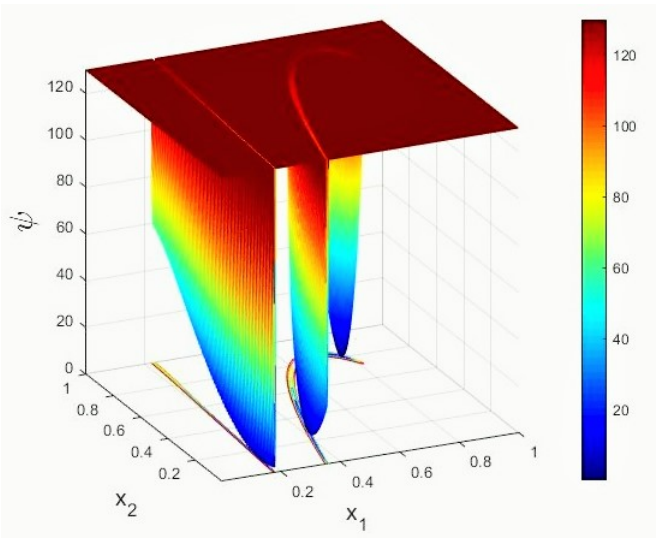
Fonte: O autor, 2019.

6.3 **Sistema 3: treze componentes**

Essa mistura composta de $C_{30}^{+}(1)/\ C_{25}C_{29}(2)/\ C_{20}C_{24}(3)/\ C_{16}C_{19}(4)/\ C_{13}C_{14}C_{15}(5)/\ C_{10}C_{11}C_{12}(6)/\ C_7C_8C_9(7)/\ C_6(8)/\ nC_5iC_5(9)/\ nC_4iC_4(10)/\ C_3(11)/\ C_2(12)/\ C_1CO_2N_2(13)$, foi estudada por Ghorayeb (2003) e mais recentemente por Henderson et al. (2010), utilizando a composição com fração molar z =(0,49; 0,34; 0,59; 0,74; 0,88; 1,26; 2,97; 0,65; 0,93; 2,28; 3,78; 8,15; 76,94).

Na Figura 15, é apresentado o gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos desta mistura com 13 componentes. Também são exibidas as curvas de níveis de ψ na caixa $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. Note que existem três regiões onde o gráfico de ψ apresenta vales, nos quais os valores da função são próximos de zero. Este fato sugere a existência de 3 soluções para esse problema. Para melhor compreensão do gráfico, definimos $\psi(x) = 130$ para todo x tal que $\psi(x) > 130$.

Figura 15 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 13 componentes.



Legenda: As curvas no plano x_1x_2 são as curvas de níveis de ψ no domínio $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. A escala de cores mostra a magnitude de ψ.
Fonte: o autor, 2019.

Neste exemplo, utilizamos os seguintes intervalos de busca $T(K) \in [100, 400]$ e $P(kPa) \in [20000, 45000]$. Os fatores de ponderação foram: $W_1 = 10$ e $W_2 = 1$. Os parâmetros: fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \ldots, 13$,

para esta mistura, são dados respectivamente por

$$\omega = \begin{bmatrix} 1,505 \\ 1,399 \\ 1,168 \\ 0,940 \\ 0,776 \\ 0,611 \\ 0,428 \\ 0,299 \\ 0,251 \\ 0,193 \\ 0,152 \\ 0,098 \\ 0,008 \end{bmatrix}, \tag{254}$$

$$Pc = \begin{bmatrix} 686,0 \\ 1108,0 \\ 1328,0 \\ 1679,0 \\ 2031,0 \\ 2453,0 \\ 2969,0 \\ 3396,0 \\ 3330,0 \\ 3799,0 \\ 4190,0 \\ 4883,0 \\ 4600,0 \end{bmatrix}, \tag{255}$$

$$Tc = \begin{bmatrix} 830,0 \\ 818,92 \\ 778,92 \\ 726,96 \\ 679,05 \\ 622,29 \\ 554,13 \\ 506,35 \\ 469,6 \\ 425,18 \\ 369,8 \\ 305,4 \\ 190,6 \end{bmatrix}. \tag{256}$$

Os parâmetros de iteração binária não nulos são dados na Tabela 58, onde $k_{i,j} = k_{j,i}$, para todo i, $j = 1, \ldots, 13$.

Tabela 58 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 3.

$k_{1,13}$	$k_{2,13}$	$k_{3,13}$	$k_{4,13}$	$k_{5,13}$	$k_{6,13}$	$k_{7,13}$
0,024	0,02	0,02	0,019	0,015	0,01	0,009

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2010), o problema de pontos críticos nesta mistura, foi estudado via otimização global. Para isso, os autores definiram uma função de mérito cujos minimizadores correspondem aos possíveis pontos críticos. Utilizando o algoritmo Evolução Diferencial (DE), estes autores obtiveram duas soluções.

Na Tabela 59 são apresentados os resultados obtidos pelo TFDA-NCP para a mistura 3. Observe que além das duas soluções encontradas por Henderson et al. (2010), o TFDA-NCP obteve também a solução (155,376; 23251,134) que não foi calculada por estes autores.

Tabela 59 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 3.

S_z^i	$(T^*,\ P^*)$	ψ^*
S_1^1	(155,37611; 23251,1339)	$8{,}6\times10^{-11}$
S_1^2	(226,19482; 27188,8606)	$1{,}3\times10^{-11}$
S_1^3	(332,2403; 40157,7395)	$2{,}2\times10^{-11}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 60, são listados o número de avaliações (NAF) da função potencial feitas pelo TFDA-NCP e o número de avaliações da função de mérito feitas pelo DE, Henderson et al. (2010), para obter os possíveis pontos críticos. Também são apresentados os tempos t^* de CPU utilizados por estes métodos. Observe que o desempenho do TFDA-NCP foi superior ao do DE, pois obteve as 3 soluções em menos tempo e com menos avaliações da função potencial.

Tabela 60 - NAF e tempos (s) necessários para os métodos TFDA-NCP e DE calcularem os possíveis pontos críticos do sistema 3.

Métodos	NAF	$t^*(s)$
TFDA-NCP	634	0,00469
DE	9044	0,46

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados dos testes de estabilidade na composição z, com T e P dados na Tabela 59, são apresentados na Tabela 61. Note que para S_1^1 a mistura é instável em z. Por outro lado, para S_1^2 e S_1^3 o sistema é estável. Logo, os pontos S_1^2 e S_1^3 são os únicos pontos críticos ordinários deste sistema termodinâmico na composição analisada.

Tabela 61 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 3 nos possíveis pontos críticos. (continua)

S_z^i	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
S_1^1	(0, 00682; 0, 002646; 0, 004612; 0, 00586; 0, 007167; 0, 01071; 0, 02654; 0, 006014; 0, 008844; 0, 02183; 0, 03664; 0, 07993; 0, 782388)	$2{,}69\times10^{-13}$	$8{,}61\times10^{-9}$	instável
	(0, 005854; 0, 00295; 0, 00513; 0, 006481; 0, 007838; 0, 0115; 0, 02788; 0, 006225; 0, 009045; 0, 02226; 0, 03715; 0, 08063; 0, 777061)	$2{,}87\times10^{-13}$	$-9{,}56\times10^{-8}$	
	(0, 004254; 0, 00383; 0, 00663; 0, 00826; 0, 009676; 0, 01357; 0, 03125; 0, 006725; 0, 009503; 0, 02323; 0, 0383; 0, 08216; 0, 76261)	$3{,}65\times10^{-13}$	$-8{,}84\times10^{-8}$	
	(0, 004899; 0, 0034; 0, 005899; 0, 007399; 0, 008798; 0, 0126; 0, 02969; 0, 006499; 0, 009298; 0, 0228; 0, 03779; 0, 08148; 0, 769445)	$3{,}45\times10^{-13}$	$1{,}05\times10^{-9}$	
	(0, 14837; 0, 001053; 0, 001676; 0, 00196; 0, 002343; 0, 00388; 0, 01271; 0, 003141; 0, 005515; 0, 0145; 0, 0267; 0, 06378; 0, 714381)	$5{,}55\times10^{-13}$	-0,031091	
S_1^2	0, 00493; 0, 004066; 0, 006924; 0, 00849; 0, 009858; 0, 01374; 0, 03152; 0, 00677; 0, 009577; 0, 0233; 0, 03837; 0, 08206; 0, 760362)	$3{,}57\times10^{-13}$	$-1{,}77\times10^{-7}$	estável
	(0, 004899; 0, 0034; 0, 005899; 0, 007399; 0, 008798; 0, 0125975; 0, 02969; 0, 0065; 0, 009298; 0, 022795; 0, 03779; 0, 08148; 0, 769446)	$8{,}17\times10^{-13}$	$3{,}73\times10^{-8}$	
	(0, 004787; 0, 00281; 0, 004985; 0, 00641; 0, 007817; 0, 0115111; 0, 0279; 0, 006223; 0, 009011; 0, 022238; 0, 03718; 0, 08085; 0, 778271)	$5{,}96\times10^{-13}$	$-1{,}63\times10^{-7}$	

Tabela 61 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do Sistema 3 nos possíveis pontos críticos. (conclusão)

S_1^3	$(0,004573; 0,003025; 0,005338; 0,00682; 0,008237; 0,01198; 0,028684; 0,006338; 0,00912; 0,0224679; 0,03746; 0,08122; 0,774729)$	$2{,}6\times10^{-13}$	$-4{,}25\times10^{-8}$	estável
	$(0,004899; 0,0034; 0,0059; 0,007399; 0,008798; 0,012598; 0,02969; 0,0065; 0,009298; 0,022796; 0,03779; 0,0815; 0,769446)$	$4{,}72\times10^{-13}$	$2{,}44\times10^{-10}$	
	$(0,00524; 0,003824; 0,0065264; 0,00804; 0,009408; 0,013253; 0,030754; 0,00667; 0,00948; 0,0231283; 0,03813; 0,08173; 0,763836)$	$2{,}8\times10^{-13}$	$-4{,}79\times10^{-8}$	

Fonte: O autor, 2019.

6.4 **Sistema 4: dezesseis componentes**

Essa mistura foi estudada por Henderson et al. (2010) para uma única composição z com elevada proporção de dióxido de carbono. Estes autores, utilizaram o algoritmo Evolução Diferencial (DE) para minimizar uma função de mérito cujos minimizadores coincidem com os possíveis pontos críticos deste problema.

Na Tabela 62 são apresentados os componentes desta mistura e as frações molares da composição z.

Tabela 62 - Componentes do sistema 4 e as frações molares de cada componente na mistura. (continua)

Componentes	frações molares
CO_2	0,728017
N_2	0,00132016
C_1	0,0448307
C_2	0,0110839
C_3	0,00816854

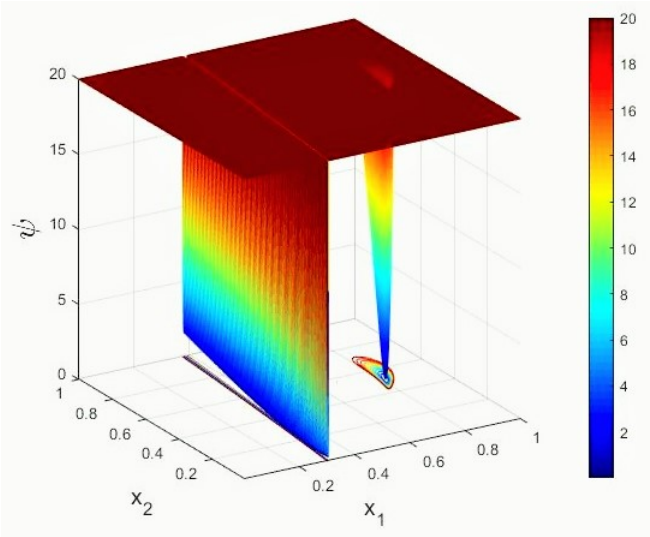
Tabela 62 - Componentes do sistema 4 e as frações molares de cada componente na mistura. (conclusão)

iC_4	0,000990126
nC_4	0,00904865
iC_5	0,00434555
nC_5	0,00591325
C_6	0,00913116
PC_1	0,0498710
PC_2	0,0443876
PC_3	0,0344657
PC_4	0,0262408
PC_5	0,0159272
PC_6	0,00625869

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 16, é apresentado o gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos desta mistura com 16 componentes. Também são exibidas as curvas de níveis de ψ na caixa $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. Observe que existem duas regiões onde o gráfico de ψ apresenta vales, onde os valores da função estão próximos de zero. Assim, espera-se que este problema possua duas ou mais soluções. Para melhor compreensão do gráfico, definimos $\psi(x) = 20$ para todo x tal que $\psi(x) > 20$.

Figura 16 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 16 componentes.



Legenda: As curvas no plano x_1x_2 são as curvas de níveis de ψ no domínio $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. A escala de cores mostra a magnitude de ψ.
Fonte: o autor, 2019.

Para esta mistura, os intervalos de busca utilizados foram: $T(K) \in [100, 700]$ e $P(kPa) \in [1000, 40000]$. Os parâmetros: fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \ldots, 16$, são dados na Tabela 63. Os fatores de ponderação foram: $W_1 = 10$ e $W_2 = 1$.

Tabela 63 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 4. (continua)

Componentes	ω_i	Pc_i	Tc_i
CO_2	0,225	7380,0	304,2
N_2	0,040	3390,0	126,2
C_1	0,0115	4600,0	190,6
C_2	0,0908	4880,0	305,4
C_3	0,1454	4250,0	369,8
iC_4	0,1760	3650,0	408,1
nC_4	0,1928	3800,0	425,2
iC_5	0,2202	3558,0	468,77
nC_5	0,2273	3370,0	469,6
C_6	0,2606	3319,0	511,98

Tabela 63 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 4. (conclusão)

PC_1	0,3884	2530,0	566,55
PC_2	0,5289	1910,0	647,06
PC_3	0,6911	1420,0	719,44
PC_4	0,8782	1050,0	784,93
PC_5	1,1009	750,0	846,33
PC_6	1,4478	476,0	919,39

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 64 são listados os valores não nulos da matriz de iteração binária $k_{16\times16}$, onde $k_{i,j} = k_{j,i}$, para todo i, $j = 1, \ldots, 16$.

Tabela 64 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 4.

j	$k_{1,j}$	$k_{2,j}$	$k_{3,j}$
1	-	-0,02	0,075
2	-0,02	-	0,08
3	0,075	0,08	-
4	0,080	0,07	0,003
5	0,080	0,07	0,010
6	0,085	0,06	0,018
7	0,085	0,06	0,018
8	0,085	0,06	0,025
9	0,085	0,06	0,026
10	0,095	0,05	0,036
11	0,095	0,10	0,049
12	0,095	0,12	0,073
13	0,095	0,12	0,098
14	0,095	0,12	0,124
15	0,095	0,12	0,149
16	0,095	0,12	0,181

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos pelo TFDA-NCP para a mistura 4 são apresentados na Tabela 65. Estas soluções coincidem com as descritas por Henderson et al. (2010).

Tabela 65 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 4.

S_z^i	$(T^*,\ P^*)$	ψ^*
S_1^1	(292,635; 9035,669)	$3{,}52\times10^{-11}$
S_1^2	(590,8275; 20982,972)	$7{,}36\times10^{-11}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 66, são listados o número de avaliações (NAF) da função potencial feitas pelo TFDA-NCP e o número de avaliações da função de mérito feitas pelo DE, Henderson et al. (2010), para obter os possíveis pontos críticos desta mistura na composição z. Também são apresentados os tempos t^* de CPU utilizados por estes métodos. Observe que o desempenho do TFDA-NCP foi superior ao do DE, pois obteve as soluções em menos tempo e com menos avaliações da função potencial.

Tabela 66 - NAF e tempos (s) necessários para os métodos TFDA-NCP e DE calcularem os possíveis pontos críticos do sistema 4.

Métodos	NAF	$t^*(s)$
TFDA-NCP	336	0,00522
DE	17640	1,85

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados dos testes de estabilidade na composição z, com T e P dados na Tabela 65, são apresentados na Tabela 67. Note que para S_1^1 a mistura é instável em z. Enquanto que para S_1^2 a mistura é estável. Logo, o ponto S_1^2 é o único ponto crítico ordinário deste sistema termodinâmico na composição analisada.

Tabela 67 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 4 nos possíveis pontos críticos.

S_z^i	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
S_1^1	$(0,8677; 0,00151; 0,04895; 0,00939;$ $0,00637; 0,00071; 0,00638; 0,00285;$ $0,00382; 0,005265; 0,023; 0,01416;$ $0,00666; 0,00258; 0,00059; 3,67 \times 10^{-5})$	$7{,}22\times10^{-12}$	-0,003278	instável
	$(0,6566; 0,001432; 0,04341; 0,01122;$ $0,00801; 0,00097; 0,008671; 0,00406;$ $0,00558; 0,00846; 0,04644; 0,04207;$ $0,03595; 0,03426; 0,03485; 0,058)$	$3{,}03\times10^{-13}$	-0,001251	
	$(0,72802; 0,00132; 0,04483; 0,01108;$ $0,008169; 0,00099; 0,009049; 0,00435;$ $0,005913; 0,00913; 0,04987; 0,04439;$ $0,03447; 0,02624; 0,01593; 0,006259)$	$2{,}7\times10^{-13}$	$1{,}24\times10^{-8}$	
S_1^2	$(0,728023; 0,00132; 0,04483; 0,01108;$ $0,008169; 0,00099; 0,009049; 0,00435;$ $0,005913; 0,009131; 0,04987; 0,04439;$ $0,03446; 0,02624; 0,01593; 0,006258)$	$4{,}69\times10^{-13}$	$1{,}17\times10^{-9}$	estável
	$(0,72566; 0,001313; 0,04464; 0,01107;$ $0,008167; 0,00099; 0,00906; 0,004357;$ $0,005929; 0,00917; 0,05019; 0,04485;$ $0,03499; 0,02679; 0,01635; 0,00647)$	$3{,}39\times10^{-13}$	$-1{,}26\times10^{-9}$	
	$(0,73032; 0,001327; 0,04502; 0,0111;$ $0,00817; 0,0009892; 0,00904; 0,004334;$ $0,005897; 0,009095; 0,04956; 0,04393;$ $0,03395; 0,02571; 0,01551; 0,006055)$	$2{,}88\times10^{-13}$	$-8{,}01\times10^{-10}$	

Fonte: O autor, 2019.

6.5 **Sistema 5: vinte e cinco componentes**

Este fluido, encontrado em um reservatório de gás mexicano, foi estudado por Nichita e Gomez (2010). Na Tabela 68 são apresentados os componentes desta mistura e as frações molares da composição z.

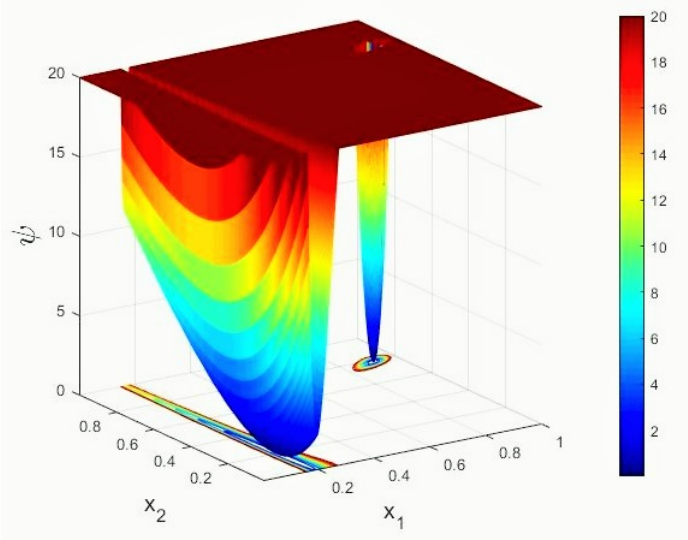
Tabela 68 - Componentes do sistema 5 e as frações molares de cada componente na mistura.

Componentes	frações molares
H_2S	0,0014
CO_2	0,0274
N_2	0,0164
C_1	0,6938
C_2	0,0752
C_3	0,0374
iC_4	0,0086
nC_4	0,0165
iC_5	0,0075
nC_5	0,0083
nC_6	0,0100
C_7	0,0124
C_8	0,0133
C_9	0,0132
C_{10}	0,0096
C_{11}	0,0077
C_{12}	0,0052
C_{13}	0,0042
C_{14}	0,0046
C_{15}	0,0034
C_{16}	0,0034
C_{17}	0,0031
C_{18}	0,0028
C_{19}	0,0026
C_{20}^{+}	0,0120

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 17, é apresentado o gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos desta mistura com 25 componentes. Também são exibidas as curvas de níveis de ψ na caixa $]0, 1[\times]0, 1[$. Para melhor compreensão do gráfico, definimos $\psi(x) = 20$ para todo x tal que $\psi(x) > 20$. Observe que nas curvas de níveis existem duas bacias de mínimos . Assim, espera-se que este problema possua duas soluções.

Figura 17 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 25 componentes.



Legenda: As curvas no plano x_1x_2 são as curvas de níveis de ψ no domínio $]0,\ 1[\times]0,\ 1[$. A escala de cores mostra a magnitude de ψ.
Fonte: O autor, 2019.

Para esta mistura, os intervalos de busca utilizados foram: $T(K) \in [100, 400]$ e $P(kPa) \in [20000, 50000]$. Os fatores de ponderação foram: $W_1 = 100$ e $W_2 = 1$. Os parâmetros: fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \ldots, 25$, são dados na Tabela 69.

Tabela 69 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 5. (continua)

Componentes	ω_i	Pc_i	Tc_i
H_2S	0,10	8940	373,2
CO_2	0,23	7290	304,2
N_2	0,04	3360	126,2
C_1	0,01	4540	190,6
C_2	0,10	4820	305,4
C_3	0,15	4190	369,8
iC_4	0,18	3600	408,1
nC_4	0,19	3750	425,2
iC_5	0,23	3340	460,4
nC_5	0,25	3330	469,6

Tabela 69 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 5. (conclusão)

nC_6	0,30	2930	507,4
C_7	0,3199	3090	535,1
C_8	0,3519	3002	561,4
C_9	0,3916	2836	589,2
C_{10}	0,4370	2588	612,1
C_{11}	0,4813	2370	632,0
C_{12}	0,5196	2225	652,2
C_{13}	0,5544	2103	669,3
C_{14}	0,5925	1987	689,1
C_{15}	0,6278	1885	705,9
C_{16}	0,6662	1777	721,3
C_{17}	0,6927	1714	733,5
C_{18}	0,7206	1672	753,7
C_{19}	0,7624	1590	774,9
C_{20}^{+}	1,1105	1037	917,9

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 70 são listados os valores não nulos da matriz de iteração binária $k_{25\times25}$, onde $k_{i,j} = k_{j,i}$, para todo i, $j = 1, \ldots, 25$.

Tabela 70 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 5. (continua)

j	$k_{1,j}$	$k_{2,j}$	$k_{3,j}$	$k_{4,j}$
1	-	0,0974	0,1767	0,08
2	0,0974	-	-0,017	0,0919
3	0,1767	-0,017	-	0,0311
4	0,08	0,0919	0,0311	-
5	0,0833	0,12	0,0515	-
6	0,0878	0,12	0,0852	-
7	0,0474	0,12	0,1033	-
8	0,08	0,12	0,08	-
9	0,05	0,12	0,0922	-
10	0,063	0,12	0,1	-
11	0,06	0,12	0,1	-

Tabela 70 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 5. (conclusão)

12	0,08	0,12	0,1	0,016016
13	0,08	0,12	0,1	0,018098
14	0,08	0,12	0,1	0,020180
15	0,08	0,12	0,1	0,022262
16	0,08	0,12	0,1	0,024344
17	0,08	0,12	0,1	0,026426
18	0,08	0,12	0,1	0,028508
19	0,08	0,12	0,1	0,030590
20	0,08	0,12	0,1	0,032672
21	0,08	0,12	0,1	0,034754
22	0,08	0,12	0,1	0,036836
23	0,08	0,12	0,1	0,038918
24	0,08	0,12	0,1	0,041000
25	0,08	0,12	0,1	0,043082

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos pelo TFDA-NCP para a mistura 5 são apresentados na Tabela 71. Esta soluções foram obtidas em 0,01372 segundos e a função potencial foi avaliada 317 vezes.

Tabela 71 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 5.

S_z^i	(T^*, P^*)	ψ^*
S_1^1	(154,29156; 26045,3663)	$4{,}56\times10^{-11}$
S_1^2	(373,70813; 43469,4218)	$8{,}72\times10^{-11}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 72 são apresentados os resultados dos testes de estabilidade na composição z, para os valores T e P dados na Tabela 71. Observe que a mistura deste exemplo é estável em todos os pontos (T^*, P^*, z). Assim, as soluções apresentadas na Tabela 71, são pontos críticos ordinários deste sistema termodinâmico na composição analisada.

Tabela 72 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 5 nos possíveis pontos críticos. (continua)

S_z^i	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
	(0,001413; 0,027265; 0,016065; 0,68475; 0,075626; 0,037756; 0,008689; 0,01671; 0,007608; 0,008433; 0,010178; 0,01285; 0,013865; 0,013855; 0,01014; 0,00818; 0,005562; 0,004523; 0,00499; 0,003719; 0,003749; 0,003444; 0,00314; 0,00296; 0,0145333)	$5{,}13\times10^{-13}$	$-2{,}84\times10^{-7}$	
S_1^1	(0,0014; 0,0274; 0,0164; 0,6938; 0,0752; 0,0374; 0,0086; 0,0165; 0,0075; 0,0083; 0,01; 0,0124; 0,0133; 0,0132; 0,0096; 0,0077; 0,0052; 0,0042; 0,0046; 0,0034; 0,0034; 0,0031; 0,0028; 0,0026; 0,012)	$3{,}57\times10^{-13}$	$2{,}03\times10^{-9}$	estável
	(0,001386; 0,02751; 0,01674; 0,70234; 0,074724; 0,037011; 0,008502; 0,01627; 0,007383; 0,00816; 0,00981; 0,01195; 0,012736; 0,012553; 0,009074; 0,007235; 0,004852; 0,003893; 0,00423; 0,0031; 0,003079; 0,002786; 0,00249; 0,002285; 0,00990536)	$3{,}7\times10^{-13}$	$-2{,}42\times10^{-7}$	
S_1^2	(0,0014; 0,0274; 0,0164; 0,6938; 0,0752; 0,0374; 0,0086; 0,0165; 0,0075; 0,0083; 0,01; 0,0124; 0,0133; 0,0132; 0,0096; 0,0077; 0,0052; 0,0042; 0,0046; 0,0034; 0,0034; 0,0031; 0,0028; 0,0026; 0,012)	$3{,}3\times10^{-13}$	$3{,}95\times10^{-10}$	estável

Tabela 72 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do Sistema 5 nos possíveis pontos críticos. (conclusão)

	$(0,001405; 0,02733; 0,01619; 0,6889;$ $0,075297; 0,03762; 0,008671; 0,01667;$ $0,007597; 0,008416; 0,01017; 0,01267;$ $0,01364; 0,013589; 0,009914; 0,007975;$ $0,005403; 0,004377; 0,004811; 0,003567;$ $0,003578; 0,00327; 0,002967; 0,002768;$ $0,013202)$	$8{,}5\times10^{-13}$	$-3{,}3\times10^{-8}$	
	$(0,001395; 0,02747; 0,01661; 0,69846;$ $0,0751; 0,03718; 0,008528; 0,016335;$ $0,007404; 0,008186; 0,00983; 0,01213;$ $0,01297; 0,012826; 0,009298; 0,007436;$ $0,005006; 0,004032; 0,0044; 0,003242;$ $0,003233; 0,00294; 0,002644; 0,002443;$ $0,0109139)$	$8{,}68\times10^{-13}$	$-2{,}9\times10^{-8}$	

Fonte: O autor, 2019.

6.6 **Sistema 6: vinte e nove componentes**

Esse óleo de reservatório foi estudado por Henderson et al. (2010) para uma única composição z. Estes autores, utilizaram o algoritmo Evolução Diferencial (DE) para minimizar uma função de mérito cujos minimizadores coincidem com os possíveis pontos críticos deste problema.

Na Tabela 73 são apresentados os componentes desta mistura e as frações molares da composição z.

Tabela 73 - Componentes do sistema 6 e as frações molares de cada componente na mistura.

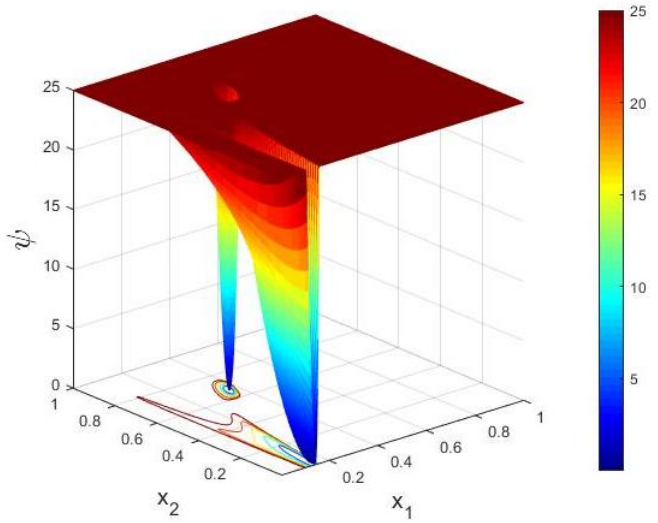
Componentes	frações molares
N_2	1,15
CO_2	4,12
H_2S	14,690
CH_3S	0,012
C_2H_6S	0,016
COS	0,002
C_1	48,21
C_2	7,320
C_3	4,430
iC_4	0,86
nC_4	1,93
iC_5	0,89
nC_5	0,88
C_6	1,27
C_6H_6	0,049
C_7	1,591
C_7H_8	0,178
C_8	1,702
$C_8H_{10}(XYL)$	0,343
$C_8H_{10}(EB)$	0,057
C_9	1,25
C_{10}	1,33
C_{11}	1,05
C_{12}	0,84
C_{13}	0,78
C_{14}	0,620
PC_1	2,388
PC_2	1,762
PC_3	0,31

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 18, é apresentado o gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos desta mistura com 29 componentes. Também são exibidas as curvas de níveis de ψ na caixa $]0, 1[\times]0, 1[$. Para melhor compreensão do gráfico, definimos

$\psi(x) = 25$ para todo x tal que $\psi(x) > 25$. Note que nas curvas de níveis existem duas bacias de mínimos. Logo, espera-se que este problema possua duas soluções.

Figura 18 - Gráfico da função potencial ψ associada ao problema de pontos críticos da mistura com 29 componentes.



Legenda: As curvas no plano x_1x_2 são as curvas de níveis de ψ no domínio $]0, 1[\times]0, 1[$. A escala de cores mostra a magnitude de ψ.
Fonte: O autor, 2019.

Para esta mistura, os intervalos de busca utilizados foram: $T(K) \in [100, 1000]$ e $P(kPa) \in [1000, 50000]$. Os parâmetros: fator acêntrico ω_i, pressão crítica Pc_i e temperatura crítica Tc_i, $i = 1, \ldots, 29$, são dados na Tabela 74. Os fatores de ponderação foram: $W_1 = 10$ e $W_2 = 1$.

Tabela 74 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 6. (continua)

Componentes	ω_i	Pc_i	Tc_i
N_2	0,0400	3390,0	126,20
CO_2	0,2250	7380,0	304,20
H_2S	0,1000	8937,0	373,20
CH_3S	0,1530	7230,0	469,95
C_2H_6S	0,1910	5490,0	499,00
COS	0,1050	6350,0	378,80
C_1	0,0115	4600,0	190,60

Tabela 74 - Parâmetros ω_i, Pc_i e Tc_i dos componentes do sistema 6. (conclusão)

C_2	0,0908	4880,0	305,40
C_3	0,1454	4250,0	369,80
iC_4	0,1760	3650,0	408,10
nC_4	0,1928	3800,0	425,20
iC_5	0,2202	3558,0	468,77
nC_5	0,2273	3370,0	409,6
C_6	0,2606	3319,0	511,98
C_6H_6	0,2120	4890,0	562,20
C_7	0,2807	3063,0	549,75
C_7H_8	0,2630	4100,0	591,80
C_8	0,3270	2830,0	574,715
$C_8H_{10}(XYL)$	0,3230	3600,0	621,13
$C_8H_{10}(EB)$	0,3011	3610,0	617,10
C_9	0,3440	2758,0	618,15
C_{10}	0,3780	2585,0	638,15
C_{11}	0,3960	2457,0	658,15
C_{12}	0,4140	2320,0	676,15
C_{13}	0,4320	2196,0	690,15
C_{14}	0,4590	2078,0	708,15
PC_1	0,5129	1819,0	741,78
PC_2	0,6950	1680,0	906,15
PC_3	0,8300	1435,0	1113,15

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 75 são listados os valores não nulos da matriz de iteração binária $k_{29\times29}$, onde $k_{i,j} = k_{j,i}$, para todo i, $j = 1, \ldots, 29$.

Tabela 75 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 6. (continua)

j	$k_{1,j}$	$k_{2,j}$	$k_{3,j}$	$k_{6,j}$	$k_{7,j}$	$k_{8,j}$	$k_{9,j}$
1	-	-0,020	0,180	-	0,040	0,050	0,080
2	-0,020	-	0,10	-	0,1	0,13	0,13
3	0,180	0,10	-	-	-	0,150	0,090
4	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 75 - Parâmetros de iteração binária não nulos para o sistema 6. (conclusão)

6	-	-	-	-	-	-	-
7	0,040	0,1	-	-	-	-	-
8	0,050	0,13	0,150	-	-	-	-
9	0,080	0,13	0,090	-	-	-	-
10	0,10	0,13	0,0750	-	-	-	-
11	0,090	0,13	0,050	-	-	-	-
12	0,1	0,12	0,06	-	-	-	-
13	0,1	0,12	0,06	-	-	-	-
14	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
15	0,1	0,1	0,06	0,1	0,07	0,03	-
16	0,1	0,1	0,06	0,1	0,0	-	-
17	0,1	0,1	0,06	0,1	0,07	0,03	-
18	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
19	0,1	0,1	0,06	0,1	0,07	0,03	-
20	0,1	0,1	0,06	0,1	0,07	0,03	-
21	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
22	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
23	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
24	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
25	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
26	0,1	0,1	0,06	0,1	-	-	-
27	0,1	0,1	0,06	0,1	0,02	-	-
28	0,1	0,1	0,06	0,15	0,08	0,04	0,03
29	0,1	0,1	0,06	0,15	0,08	0,04	0,03

Fonte: O autor, 2019.

Em Henderson et al. (2010), os autores obtiveram 4 soluções para esta mistura. Entretando, ao analisar a programação do problema, verificou-se que tais soluções são incorretas, pois a matriz dos parâmetros de iteração binária utilizada por esses autores apresentava erros. Também foram constatados erros numéricos no cálculo dos autovalores, pois a matriz gerada pelo método de Jacobi não era diagonal.

Os resultados obtidos pelo TFDA-NCP para a mistura 6 são apresentados na Tabela 76. Esta soluções foram obtidas em 0,02690 segundos e a função potencial foi avaliada 437 vezes.

Tabela 76 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP no cálculo dos possíveis pontos críticos do sistema 6.

S_z^i	$(T^*,\ P^*)$	ψ^*
S_1^1	(229,06806; 2340,9218)	$1{,}34\times10^{-11}$
S_1^2	(423,65689; 33750,3027)	$4{,}8\times10^{-10}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 77 são apresentados os resultados dos testes de estabilidade na composição z, para os valores T e P dados na Tabela 76. Neste exemplo, a mistura é estável em todos os pontos (T^*, P^*, z). Assim, as soluções apresentadas na Tabela 76, são pontos críticos ordinários deste sistema termodinâmico na composição analisada.

Tabela 77 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do sistema 6 nos possíveis pontos críticos. (continua)

S_z^i	x^*	ψ^*	$TPD(x^*)$	Estado
S_1^1	$(0,0115; 0,04119; 0,14686; 0,00012;$ $0,00016; 2,0\times10^{-5}; 0,48196; 0,07318;$ $0,04429; 0,008597; 0,019294; 0,008897;$ $0,008797; 0,012696; 0,00049; 0,01591;$ $0,001779; 0,01701; 0,003429; 0,00057;$ $0,012496; 0,013296; 0,010497; 0,008397;$ $0,007798; 0,006198; 0,02387; 0,01761;$ $0,003099)$	$4{,}83\times10^{-13}$	$1{,}25\times10^{-9}$	estável
	$(0,01094; 0,04112; 0,14796; 0,00013;$ $0,000175; 1,9\times10^{-5}; 0,46351; 0,07259;$ $0,044334; 0,008748; 0,01975; 0,009197;$ $0,009067; 0,01326; 0,000541; 0,01671;$ $0,001988; 0,01798; 0,003889; 0,000643;$ $0,01338; 0,01429; 0,01132; 0,00906;$ $0,0084; 0,00669; 0,02608; 0,02343;$ $0,00479)$	$6{,}46\times10^{-13}$	$-9{,}54\times10^{-7}$	

Tabela 77 - Resultados obtidos pelo TFDA-NCP na análise de estabilidade do Sistema 6 nos possíveis pontos críticos. (conclusão)

	$(0,01125; 0,04089; 0,14682; 0,000122;$ $0,00016; 2,0 \times 10^{-5}; 0,47509; 0,07286;$ $0,04434; 0,008647; 0,01945; 0,009012;$ $0,00891; 0,01293; 0,000504; 0,01627;$ $0,00184; 0,01746; 0,003564; 0,000592;$ $0,01291; 0,013778; 0,01091; 0,008747;$ $0,008136; 0,00648; 0,02512; 0,01953;$ $0,003661)$	$4{,}19\times10^{-13}$	$-6{,}73\times10^{-8}$	
S_1^2	$(0,01174; 0,04147; 0,14685; 0,000118;$ $0,000157; 2,0 \times 10^{-5}; 0,488552; 0,07345;$ $0,04421; 0,008544; 0,019135; 0,00878;$ $0,008685; 0,01246; 0,000476; 0,01554;$ $0,001722; 0,01657; 0,0033; 0,00055;$ $0,01209; 0,012827; 0,0101; 0,008059;$ $0,00747; 0,00592; 0,02268; 0,01589;$ $0,002626)$	$6{,}29\times10^{-13}$	$-6{,}01\times10^{-8}$	estável
	$(0,011497; 0,04119; 0,14686; 0,00012;$ $0,00016; 2,0 \times 10^{-5}; 0,48196; 0,07318;$ $0,044287; 0,008597; 0,01929; 0,008897;$ $0,008797; 0,012696; 0,00049; 0,01591;$ $0,001779; 0,0170149; 0,003429; 0,00057;$ $0,012496; 0,013296; 0,0104969; 0,008397;$ $0,007798; 0,006198; 0,02387; 0,01761;$ $0,003099)$	$3{,}04\times10^{-13}$	$5{,}67\times10^{-11}$	

Fonte: O autor, 2019.

7 RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA DO MODELO NRTL

Neste capítulo, são apresentados os resultados do problema de estimação de parâmetros do modelo NRTL para mistura binárias, utilizando as composições das fases líquidas observadas experimentalmente em equilíbrio. Foram analisados três exemplos estudados por Simoni et al. (2007).

Conforme descrito na Subseção 4.3.1, as soluções do sistema da Eq. (191) são os possíveis parâmetros do modelo. Aqui, estas soluções foram obtidas via otimização global empregando uma função de mérito f, ver Subseção 4.3.2. Para solucionar o problema de minimização, utilizamos o método TFDIPA com a seguinte configuração: $\epsilon = 10^{-10}$, $\nu = 5/9$, $\epsilon = 0,2$ e $\xi = \varphi = 0,8$. Os resultados são apresentados em tabelas, onde τ^* denota os possíveis parâmetros do modelo. Em cada teste, foi obtido o número de avaliações (EVAL) da função de mérito f e o tempo (t^*) em segundos necessário para calcular todos os possíveis parâmetros do modelo.

Na Subseção 4.3.1, vimos as condições para que as soluções do sistema da Eq. (191) sejam consideradas adequadas. Assim, para cada solução, aplicamos o teste de estabilidade utilizando a formulação dos mininimizadores globais da função distância do plano tangente (TPD), descrita na Subseção 4.1.2. Isto foi realizado empregando o método TFDIPA. As soluções que conduzem a estados instáveis foram descartadas. Os resultados dos testes de estabilidade são listados em tabelas, onde x^* denota os minimizadores de TPD. Em seguida, foram descartadas as soluções que conduzem a estados estáveis e apresentam grandes valores negativos. Por fim, descartamos as soluções cujas curvas dos gráficos g^M versus x_1 apresentam mais de dois pontos de inflexão.

7.1 Sistema 1: n-octano (1)/ água (2)

Nesta mistura, as composições das fases líquidas no estado de equilíbrio medidas para $T = 313,15$ K e pressão atmosférica são $x^I_{1,exp} = 0,000144$ e $x^{II}_{1,exp} = 0,7530$ (SIMONI et al., 2007). O parâmetro de não aleatoriedade da mistura foi definido como $\alpha = 0,2$ e as constantes de penalidade foram $W_1 = W_2 = 10$.

Na Tabela 78, são apresentados os possíveis parâmetros binários do modelo NRTL para esta mistura na configuração descrita anteriormente, obtidos pelo TFDIPA. O tempo necessário para o TFDIPA obter tais soluções foi 0,0537 segundos e a função de mérito foi avaliada 15620 vezes.

Tabela 78 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema n-octano (1) e água (2).

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	0,038223	8,5668	$2{,}04\times10^{-10}$
2	22,6059	8,58681	$1{,}49\times10^{-9}$
3	4,91032	46,4283	$4{,}1\times10^{-10}$
4	5,49097	46,3921	$4{,}98\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados dos testes de estabilidade para cada solução descrita na tabela anterior, são apresentados na Tabela 79. Nestes testes utilizamos a composição da fase II. Note que a mistura é estável apenas nas soluções 1 e 2. Logo, as soluções 3 e 4 devem ser descartadas.

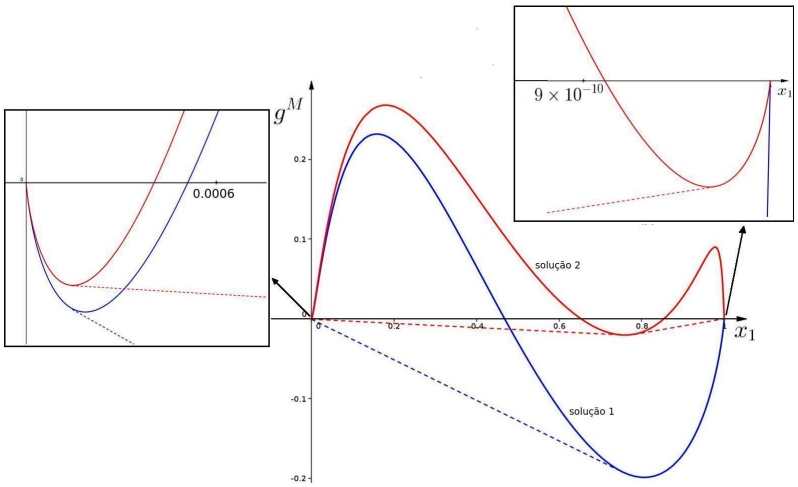
Tabela 79 - Resultados dos testes de estabilidade da mistura 1 para cada possível conjunto de parâmetros utilizando a composição da fase II.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,753; 0,247)	$1{,}22\times10^{-12}$	estável
2	(0,753; 0,247)	$1{,}98\times10^{-13}$	estável
3	(0,201264; 0,798736)	-0,185228	instável
4	(0,206776; 0,793224)	-0,193447	instável

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 19 são apresentadas as curvas da função energia livre de Gibbs g^M para as soluções 1 e 2. Observe que a curva correspondente a solução 1 apresenta apenas dois pontos de inflexão. Por outro lado, a curva da solução 2 possui 4 pontos de inflexão. Assim, a solução 1 é a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL para a mistura 1 com $T = 313,15$ K. Este resultado está de acordo com o apresentado por Simoni et al. (2007).

Figura 19 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura n-octano (1)/ água (2).



Legenda: A curva inferior azul corresponde a solução 1 e a curva superior em vermelho corresponde a solução 2. As linhas tracejadas indicam as retas tangentes as curvas que são comuns a dois pontos. As regiões ampliadas do gráfico realçam as mudanças súbitas das concavidades das curvas nas fronteira do domínio
Fonte: O autor, 2019.

7.2 **Sistema 2: n-butano (1)/ água (2)**

Nesta mistura, as composições das fases líquidas no estado de equilíbrio medidas para $T = 363,15$ K e pressão atmosférica são $x^I_{1,exp} = 0,020150$ e $x^{II}_{1,exp} = 0,35970$, Heidemann e Mandhane (1973). O parâmetro de não aleatoriedade da mistura foi definido como $\alpha = 0,4$ e as constantes de penalidade foram $W_1 = W_2 = 1$.

Utilizando o método TFDIPA, foram obtidos os dois conjuntos de possíveis parâmetros binários do modelo NRTL, listados na Tabela 80. O tempo necessário para o TFDIPA obter tais soluções foi 0,042 segundos e a função de mérito foi avaliada 11698 vezes.

Tabela 80 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema n-butano (1) e água (2).

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	0,00740054	8,5668	$5{,}44\times10^{-10}$
2	10,1778	3,8034	$3{,}64\times10^{-11}$

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados dos testes de estabilidade para cada solução descrita na tabela anterior, são apresentados na Tabela 81. Nestes testes utilizamos a composição da fase II. Observe que a mistura é estável em ambas soluções. Assim, o resultado do teste de estabilidade é inconclusivo quanto a solução que devemos escolher.

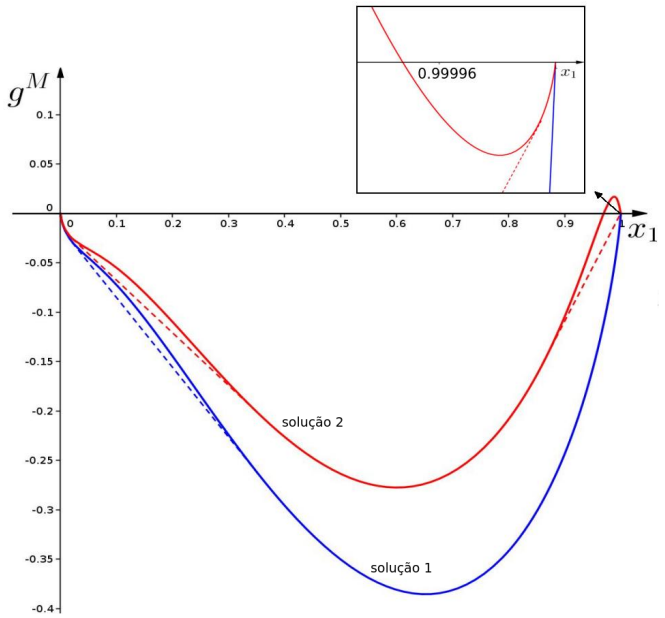
Tabela 81 - Resultados dos testes de estabilidade da mistura 2 para cada possível conjunto de parâmetros utilizando a composição da fase II.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,359701; 0,640299)	$4{,}08\times10^{-13}$	estável
2	(0,3597; 0,6403)	$6{,}47\times10^{-14}$	estável

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 20 são apresentadas as curvas da função energia livre de Gibbs g^M para as soluções 1 e 2. Note que a curva correspondente a solução 1 apresenta apenas dois pontos de inflexão, enquanto que a curva da solução 2 possui 4 pontos de inflexão. Assim, a solução 1 é a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL para a mistura 2 com $T = 363,15$ K. Este resultado está de acordo com o apresentado por Simoni et al. (2007).

Figura 20 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura n-butano (1)/ água (2).



Legenda: A curva inferior azul corresponde a solução 1 e a curva superior em vermelho corresponde a solução 2. As linhas tracejadas indicam as retas tangentes as curvas que são comuns a dois pontos. A região ampliada realça a mudança brusca da concavidade da curva próximo de $x_1 = 1$.
Fonte: O autor, 2019.

7.3 Sistema 3: 1, 4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2)

Nesta mistura, as composições das fases líquidas no estado de equilíbrio medidas para $T = 298,15$ K e pressão atmosférica são $x^I_{1,exp} = 0,2078$ e $x^{II}_{1,exp} = 0,9934$, Mattelin e Verhoeye (1975). Foram considerados 12 parâmetros de não aleatoriedade da mistura. Em todos os casos, os valores das constantes de penalidade foram $W_1 = W_2 = 1$.

O primeiro parâmetro de não aleatoriedade analisado foi $\alpha = 0,05$. As soluções para este caso estão listadas na Tabela 82.

Tabela 82 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,05$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	10,7583	-4,61234	$6,45\times10^{-10}$
2	68,4995	-234,714	$5,79\times10^{-10}$
3	131,616	60,1936	$1,85\times10^{-9}$
4	136,616	2,57286	$7,45\times10^{-11}$

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de solução da Tabela 82, com $\alpha = 0,05$, são descritos na Tabela 83. Observe que a mistura é estável apenas nas soluções 1 e 2. Logo, os parâmetros 3 e 4 devem ser descartados.

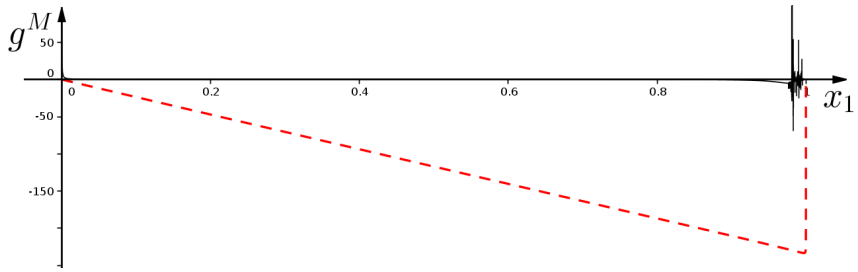
Tabela 83 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,05$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,207804; 0,792196)	$4,27\times10^{-11}$	estável
2	(0,2078; 0,7922)	$1,99\times10^{-13}$	estável
3	(0,714918; 0,285082)	-0.255547	instável
4	(0,847055; 0,152945)	-0.0745263	instável

Fonte: O autor, 2019.

Analisando as soluções restantes, vemos que na solução 2, $\tau_{2,1}$ apresenta valores negativos grandes em módulo, o que resulta em uma superfície de energia de Gibbs altamente distorcida. Por este motivo, a solução 2 deve ser descartada. Observe que para a solução 2, a curva g^M versus x_1, descrita na Figura 21 pela linha tracejada, assemelha-se (erroneamente) a uma curva convexa. Entretando, a curva da derivada segunda de g^M intersecta o eixo x_1 próximo de $x_1 = 1$, indicando vários pontos de inflexão.

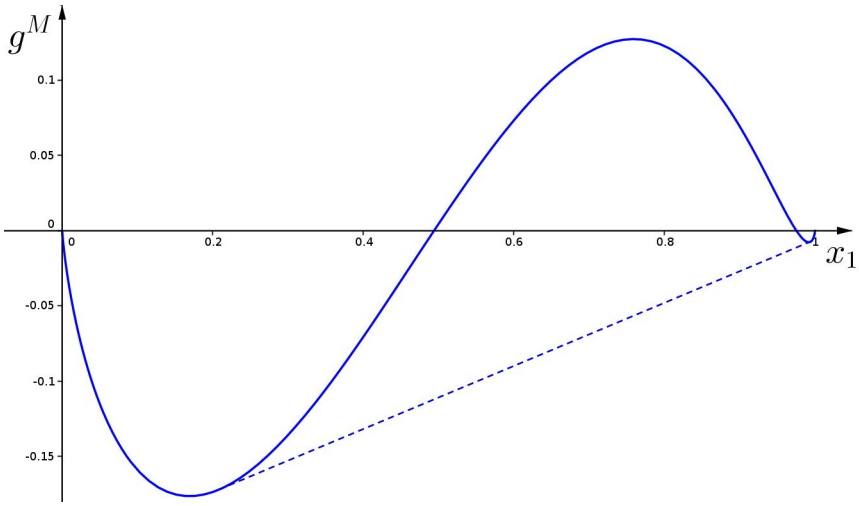
Figura 21 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,05$.



Legenda: A linha tracejada indica a curva g^M. A curva com comportamento errático descreve a segunda derivada de g^M.
Fonte: O autor, 2019.

Assim, a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL com $\alpha = 0,05$ é a solução 1. Na Figura 22 é apresentada a curva da função energia livre de Gibbs g^M para a solução 1. Note que existem apenas 2 pontos de inflexão.

Figura 22 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,05$.



Legenda: A linha tracejada indica a reta tangente a curva que é comum a dois pontos.
Fonte: O autor, 2019.

O segundo parâmetro de não aleatoriedade analisado foi $\alpha = 0,076$. As soluções para este caso estão listadas na Tabela 84.

Tabela 84 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,076$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	8,26397	-2,69352	$1,59\times10^{-10}$
2	39,2613	-155,515	$7,88\times10^{-10}$
3	82,8698	35,3238	$7,75\times10^{-9}$
4	85,9819	2,65963	$1,85\times10^{-10}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 85 são descritos os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de solução da Tabela 84. Note que a mistura é estável apenas nas soluções 1 e 2. Observe ainda que o valor de $\tau_{2,1}$ na solução 2, é um grande valor negativo, enquanto que o valor do mesmo parâmetro na solução 1 é menor em módulo. Logo, a solução 1 é a solução adequada.

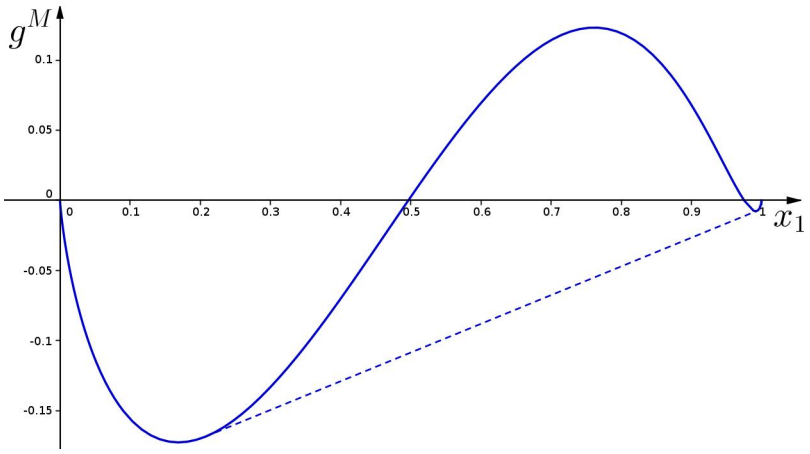
Tabela 85 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,076$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,207799; 0,792201)	$3,26\times10^{-12}$	estável
2	(0,207801; 0,792199)	$1,06\times10^{-12}$	estável
3	(0,717058; 0,282942)	-0,248597	instável
4	(0,828776; 0,171224)	-0,083094	instável

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 23 é apresentada a curva da função energia livre de Gibbs g^M para a solução 1. Note que existem apenas 2 pontos de inflexão.

Figura 23 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,076$.



Legenda: A linha tracejada indica a reta tangente a curva que é comum a dois pontos.
Fonte: O autor, 2019.

Definindo o parâmetro de não aleatoriedade como $\alpha = 0,1$, obtivemos as soluções descritas na Tabela 86.

Tabela 86 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,1$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	7,0193	-1,72759	$3,83\times10^{-9}$
2	26,4666	-119,578	$1,98\times10^{-10}$
3	63,2412	2,75481	$1,75\times10^{-10}$
4	61,0286	24,4796	$4,49\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 87 são apresentados os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de solução da Tabela 86. Note que a mistura é estável apenas para as soluções 1 e 2. Assim, as solução 3 e 4 devem ser descartadas.

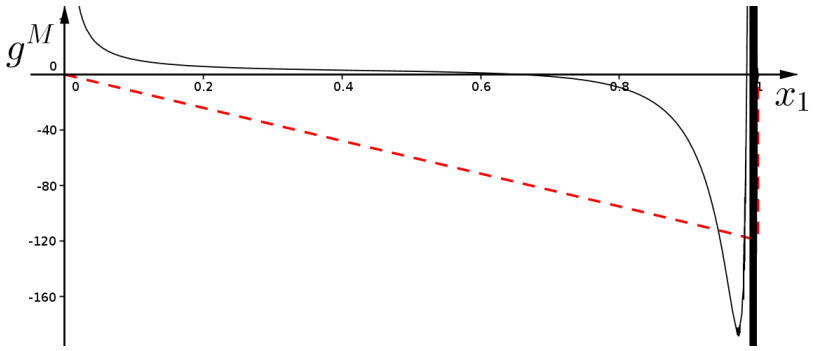
Tabela 87 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,1$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,207801; 0,792199)	$2{,}82\times10^{-12}$	estável
2	(0,2078; 0,7922)	$1{,}87\times10^{-13}$	estável
3	(0,814086; 0,185914)	-0.091533	instável
4	(0,719143; 0,280857)	-0.242127	instável

Fonte: O autor, 2019.

O parâmetro $\tau_{2,1}$ da solução 2 apresenta valores negativos grandes em módulo, o que resulta em uma superfície de energia de Gibbs altamente distorcida. Por este motivo, a solução 2 deve ser descartada. Note que para a solução 2, a curva g^M versus x_1, descrita na Figura 24 pela linha tracejada, assemelha-se (erroneamente) a uma curva convexa. Entretando, a curva da derivada segunda de g^M intersecta o eixo x_1 inúmeras vezes no intervalo $[0, 1]$, indicando a existência de vários pontos de inflexão.

Figura 24 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,1$.



Legenda: A linha tracejada descreve g^M. A curva com comportamento errático representa a derivada segunda de g^M.
Fonte: O autor, 2019.

Assim, a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL com $\alpha = 0,1$ é a solução 1.

O quarto parâmetro de não aleatoriedade analisado foi $\alpha = 0,125$. As soluções para este caso estão listadas na Tabela 88.

Tabela 88 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,125$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	6,19747	-1,07048	$1,24\times10^{-10}$
2	18,6352	-97,2722	$3,18\times10^{-10}$
3	49,1151	2,87543	$1,26\times10^{-9}$
4	47,496	17,8647	$3,47\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 89 são descritos os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de solução da Tabela 88. Note que as soluções 3 e 4 devem ser descartadas, pois conduzem a estados instáveis.

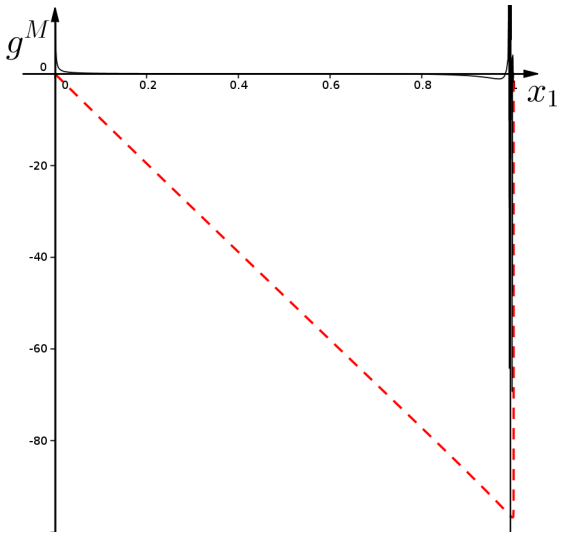
Tabela 89 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,125$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,2078; 0,7922)	$8,53\times10^{-14}$	estável
2	(0,207801; 0,792199)	$4,83\times10^{-12}$	estável
3	(0,790483; 0,209517)	-0,100497	instável
4	(0,721512; 0,278488)	-0,234992	instável

Fonte: O autor, 2019.

Analisando as soluções restantes, vemos que a solução 2 deve ser descartada pois $\tau_{2,1}$ apresenta valores negativos grandes em módulo. Observe que para esta solução, a curva g^M versus x_1, descrita na Figura 25 pela linha tracejada, assemelha-se (erroneamente) a uma curva convexa. Entretando, a curva da derivada segunda de g^M intersecta o eixo x_1 próximo de $x_1 = 1$, indicando vários pontos de inflexão.

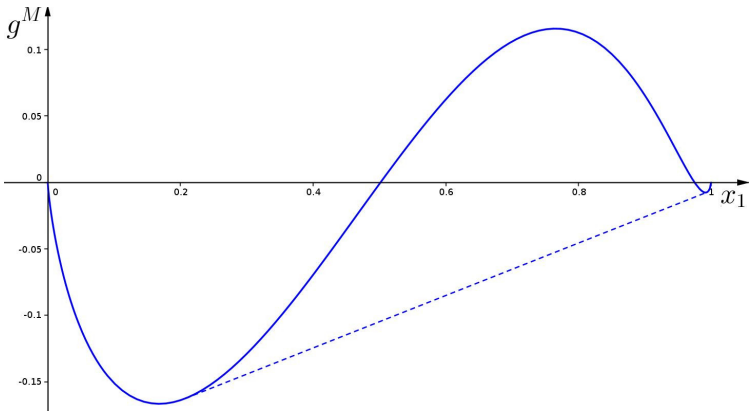
Figura 25 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,125$.



Legenda: A linha tracejada descreve g^M. A curva com comportamento errático representa a derivada segunda de g^M.
Fonte: O autor, 2019.

Assim, a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL com $\alpha = 0,125$ é a solução 1. Na Figura 26 é apresentada a curva da função energia livre de Gibbs g^M para a solução 1. Note que existem apenas 2 pontos de inflexão.

Figura 26 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,125$.



Legenda: A linha tracejada indica a reta tangente a curva que é comum a dois pontos.
Fonte: O autor, 2019.

O próximo parâmetro de não aleatoriedade analisado foi $\alpha = 0,15$. As soluções

para este caso estão listadas na Tabela 90 e os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de soluções são descritos na Tabela 91. Note que a mistura é estável apenas nas soluções 1 e 2. Assim, as soluções 3 e 4 devem ser descartadas.

Tabela 90 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,15$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	5,63785	-0,5994	$2,97\times10^{-10}$
2	13,4781	-82,9409	$9,41\times10^{-11}$
3	38,6423	13,5536	$9,33\times10^{-10}$
4	39,8405	3,02841	$7,1\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

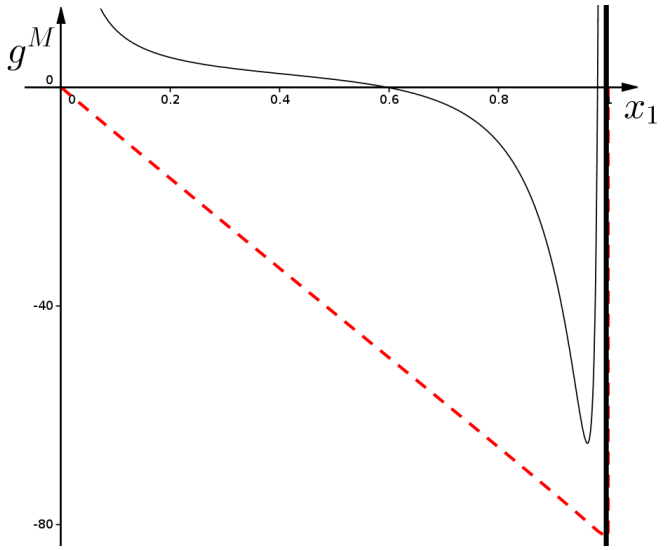
Tabela 91 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,15$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,207801; 0,792199)	$1,2\times10^{-12}$	estável
2	(0,2078; 0,7922)	$4,29\times10^{-13}$	estável
3	(0,722398; 0,277602)	-0,22718	instável
4	(0,780361; 0,219639)	-0,11104	instável

Fonte: O autor, 2019.

O parâmetro $\tau_{2,1}$ da solução 2 apresenta valores negativos grandes em módulo, o que resulta em uma superfície de energia de Gibbs altamente distorcida. Por este motivo, a solução 2 deve ser descartada. Note também, a curva g^M versus x_1 correspondente a solução 2, descrita na Figura 27 pela linha tracejada, assemelha-se (erroneamente) a uma curva convexa. Entretando, a curva da derivada segunda de g^M intersecta o eixo x_1 inúmeras vezes próximo de $x_1 = 1$, indicando a existência de vários pontos de inflexão.

Figura 27 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,15$.



Legenda: A linha tracejada descreve g^M. A curva com comportamento errático representa a derivada segunda de g^M.
Fonte: O autor, 2019.

Portanto, a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL com $\alpha = 0,15$ é a solução 1.

Utilizando $\alpha = 0,175$, temos as soluções listadas na Tabela 92. Os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de soluções são descritos na Tabela 93. Neste caso, a mistura é estável apenas nas soluções 1 e 2. Portanto, as soluções 3 e 4 devem ser descartadas.

Tabela 92 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,175$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	5,23712	-0,235784	$1,25\times10^{-10}$
2	9,64654	-73,6966	$3,89\times10^{-10}$
3	32,4246	10,4792	$3,7\times10^{-9}$
4	33,2903	3,23568	$3,07\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

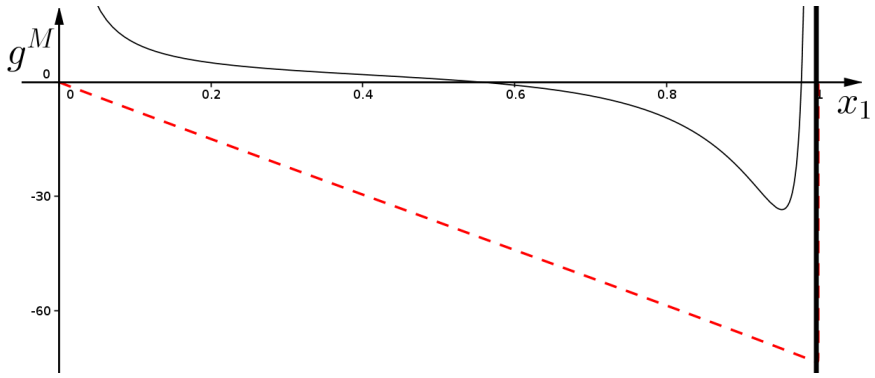
Tabela 93 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,175$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,2078; 0,7922)	$1,88\times10^{-14}$	estável
2	(0,207801; 0,792199)	$5,07\times10^{-12}$	estável
3	(0,726645; 0,273355)	-0,218075	instável
4	(0,790242; 0,209758)	-0,123697	instável

Fonte: O autor, 2019.

Observe que o parâmetro $\tau_{2,1}$ da solução 2 apresenta valor negativo grande em módulo, quando comparado com o valor do mesmo parâmetro na solução. Por este motivo, a solução 2 deve ser descartada. Note também que para a solução 2, a curva g^M versus x_1, descrita na Figura 28 pela linha tracejada, assemelha-se (erroneamente) a uma curva convexa. Entretando, a curva da derivada segunda de g^M intersecta o eixo x_1 inúmeras vezes próximo de $x_1 = 1$, indicando a existência de vários pontos de inflexão.

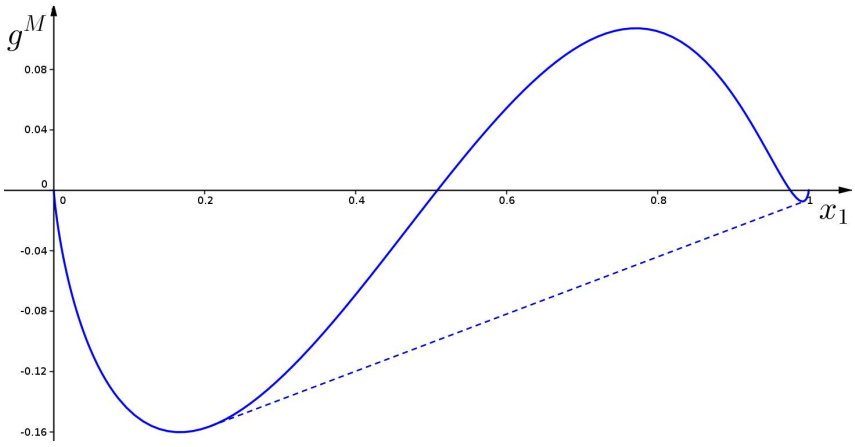
Figura 28 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,175$.



Legenda: A linha tracejada descreve g^M. A curva com comportamento errático representa a derivada segunda de g^M.
Fonte: O autor, 2019.

Assim, a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL com $\alpha = 0,175$ é a solução 1. Na Figura 29 é apresentada a curva da função energia livre de Gibbs g^M para a solução 1. Note que existem apenas 2 pontos de inflexão.

Figura 29 - Gráfico g^M versus x_1 para a solução 1 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,175$.



Legenda: A linha tracejada indica a reta tangente a curva que é comum a dois pontos.
Fonte: O autor, 2019.

Definindo o parâmetro de não aleatoriedade como $\alpha = 0,2$, obtivemos as soluções descritas na Tabela 94.

Tabela 94 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,2$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	4,94113	0,061707	$8,05\times10^{-11}$
2	4,98155	22,5672	$3,41\times10^{-8}$
3	27,8427	8,07726	$3,29\times10^{-10}$
4	28,4091	3,55306	$4,68\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

Na Tabela 95 são apresentados os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de solução da Tabela 94. Note que a mistura é estável apenas para as soluções 1 e 2. Assim, as soluções 3 e 4 devem ser descartadas.

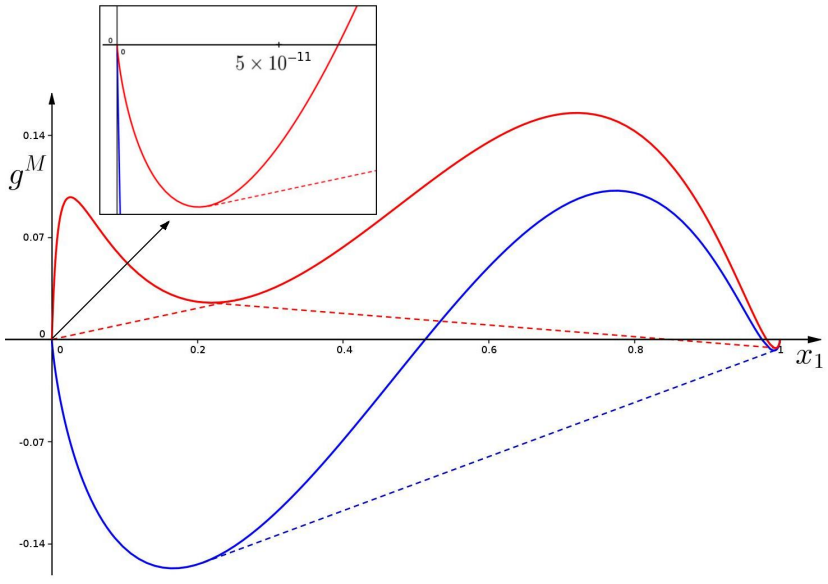
Tabela 95 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,2$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,2078; 0,7922)	$1{,}05\times10^{-14}$	estável
2	(0,2078; 0,7922)	$7{,}37\times10^{-15}$	estável
3	(0,732461; 0,267539)	-0.206517	instável
4	(0,0527429; 0,947257)	-0.0146566	instável

Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 30 são apresentadas as curvas da função energia livre de Gibbs g^M para as soluções 1 e 2. Observe que a curva correspondente a solução 1 apresenta apenas dois pontos de inflexão. Por outro lado, a curva da solução 2 possui 4 pontos de inflexão. Assim, a solução 1 é a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL para $\alpha = 0,2$.

Figura 30 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,2$.



Legenda: A curva inferior azul corresponde a solução 1 e a curva superior em vermelho corresponde a solução 2. As linhas tracejadas indicam as retas tangentes as curvas que são comuns a dois pontos. A região ampliada do gráfico realça as mudanças das concavidades das curvas próximo de $x_1 = 0$.
Fonte: O autor, 2019.

Utilizando $\alpha = 0,25$, temos as soluções listadas na Tabela 96. Os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de soluções são descritos na Tabela 97.

Tabela 96 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,25$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	4,5512	0,548102	$3{,}02\times10^{-10}$
2	4,83529	11,8256	$4{,}42\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

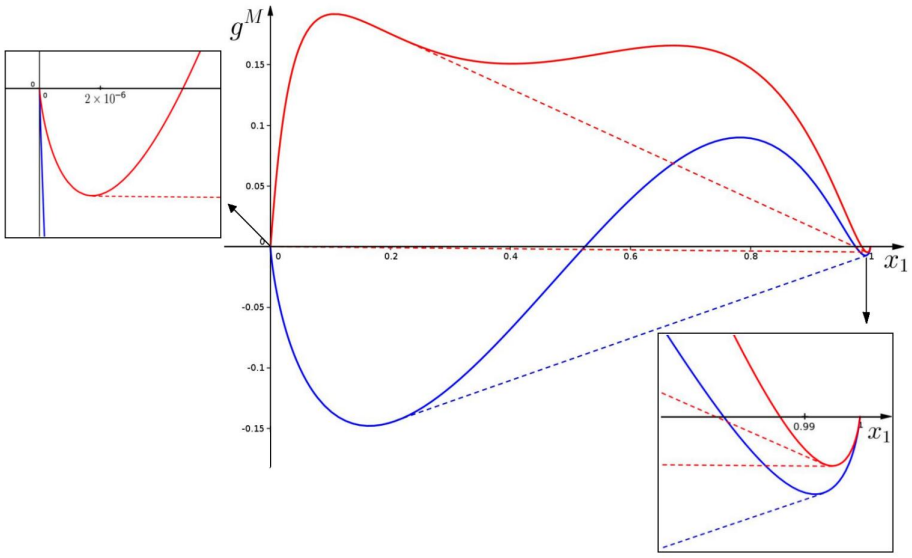
Tabela 97 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,25$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,9934; 0,0066)	$6{,}92\times10^{-12}$	estável
2	(0,9934; 0,0066)	$3{,}4\times10^{-12}$	estável

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados da análise de estabilidade são inconclusivos pois a mistura é estável para ambas as soluções. Portanto, é necessário a análise gráfica. Na Figura 31 são apresentadas as curvas da função energia livre de Gibbs g^M para as soluções 1 e 2. Observe que a curva correspondente a solução 1 apresenta apenas dois pontos de inflexão. Por outro lado, a curva da solução 2 possui 4 pontos de inflexão. Assim, a solução 1 é a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL para $\alpha = 0,25$.

Figura 31 - Gráfico g^M versus x_1 para as soluções 1 e 2 da mistura 1,4-dioxano (1)/ 1, 2, 3-propanotriol (2), com $\alpha = 0,25$.



Legenda: A curva inferior azul corresponde a solução 1 e a curva superior em vermelho corresponde a solução 2. As linhas tracejadas indicam as retas tangentes as curvas que são comuns a dois pontos. As regiões ampliadas do gráfico realçam as mudanças das concavidades das curvas próximo de $x_1 = 0$ e $x_1 = 1$.
Fonte: O autor, 2019.

Definindo $\alpha = 0,3$, temos as soluções listadas na Tabela 98. Os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de soluções são descritos na Tabela 99. Neste caso, a mistura é estável apenas na solução 1. Portanto, esta é a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL para $\alpha = 0,3$.

Tabela 98 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,3$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	4,33695	0,98121	$2,55\times10^{-10}$
2	4,71064	7,8592	$1,51\times10^{-9}$

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 99 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,3$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,207799; 0,792201)	$4{,}09\times10^{-13}$	estável
2	(0,299467; 0,700533)	-0,001233	instável

Fonte: O autor, 2019.

Para $\alpha = 0,35$, temos as soluções listadas na Tabela 100. Os resultados dos testes de estabilidade para cada conjunto de soluções são descritos na Tabela 101. Note que a mistura é estável apenas na solução 1. Portanto, esta é a solução adequada para ser parâmetro do modelo NRTL para $\alpha = 0,35$.

Tabela 100 - Parâmetros do modelo NRTL obtidos pelo TFDIPA para o sistema 1,4-dioxano e 1, 2, 3-propanotriol com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,35$.

Solução	$\tau_{1,2}$	$\tau_{2,1}$	f^*
1	4,25077	1,46856	$2{,}62\times10^{-9}$
2	4,5915	5,32765	$7{,}15\times10^{-10}$

Fonte: O autor, 2019.

Tabela 101 - Resultados dos testes de estabilidade do sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada possível conjunto de parâmetros com parâmetro de não aleatoriedade $\alpha = 0,35$.

Solução	Minimizador Global	f^*	Estado
1	(0,9934; 0,0066)	$1{,}51\times10^{-13}$	estável
2	(0,396; 0,604001)	-0,006933	instável

Fonte: O autor, 2019.

Por fim, foram também utilizados os parâmetros de não aleatoriedade $\alpha = 0,4$ e $\alpha = 0,427$. Assim como em Simoni et al. (2007), não foram obtidas soluções.

Os tempos necessários para o TFDIPA calcular todos os possíveis parâmetros binários do modelo NRTL na mistura 3, para cada parâmetro de não aleatoriedade α, são apresentados na Tabela 102. Também são listados os números de avaliações (NAF) da função de mérito.

Tabela 102 - Tempos (s) de CPU e NAF necessários para o TFDIPA obter os possíveis parâmetros binários do modelo NRTL no sistema 1,4-dioxano (1) e 1, 2, 3-propanotriol (2) para cada α.

α	$t^*(s)$	Eval
0,05	0,061	10951
0,076	0,028	7740
0,1	0,031	6442
0,125	0,022	3882
0,15	0,026	6713
0,175	0,0356	9753
0,2	0,023	4575
0,25	0,0128	3203
0,3	0,029	4861
0,35	0,025	5122

Fonte: O autor, 2019.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram estudados problemas da termodinâmica que surgem em processos da engenharia química e da indústria do petróleo. Estes problemas são desafiadores, pois apresentam alto grau de não linearidade e em alguns casos possuem várias soluções. Nestes casos, os métodos de otimização baseados na análise matemática encontram dificuldade pois dependem de pontos iniciais adequados. Para contornar essas dificuldades numéricas e geométricas, no presente trabalho foi utilizada a Otimização Global Topográfica (TGO), que é um algoritmo determinístico de agrupamento não iterativo baseado na exploração do espaço de busca. Na prática, o TGO seleciona estimativas adequadas para os métodos de busca local, a partir de dados amostrais gerados uniformemente em uma caixa.

O primeiro problema estudado foi a análise de estabilidade de fase. A abordagem utilizada, consistiu em determinar os pontos estacionários da função TPD, caracterizados por um sistema de equações não lineares. No presente trabalho, o problema de resolver o sistema de equações não lineares para obter os pontos estacionários da função TPD foi reformulado como um problema de complementaridade, permitindo o uso de um método tipo Newton mais econômico computacionalmente. Tal formalização do problema de análise de estabilidade não é encontrada na literatura, sendo esta portando uma importante contribuição deste trabalho. Para solucionar o problema de complentaridade foi utilizado um método de pontos interiores chamado Feasible Direction Algorithm-Nonlinear Complementary Problem (FDA-NCP) equipado com a inicialização topográfica.

Com o objetivo de avaliar o desempenho do FDA-NCP equipado com o TGO, foram utilizados 12 sistemas multicomponentes descritos na literatura. Na maior parte das composições analisadas nestes sistemas, a função TPD possui dois ou mais pontos estacionários. Em todos os casos, a otimização global topográfica foi eficiente em gerar estimativas iniciais adequadas para o método FDA-NCP. Os resultados mostram que esta metodologia é uma ferramenta robusta e eficiente no cálculo dos pontos estacionários da função TPD utilizando a teoria de complementaridade.

Em seguida, foi estudado o problema de pontos críticos de sistemas multicomponentes. Estes pontos caracterizam o estado crítico de uma mistura termodinâmica. Neste estado, as fases coexistentes tornam-se indistinguíveis.

Os pontos críticos são calculados com base nas condições de criticalidade. Estas condições conduzem a um sistema de equações cujas soluções são os possíveis pontos críticos de uma mistura para uma determinada composição. No presente trabalho, este sistema de equações foi resolvido utilizando a teoria de complementaridade. Esta abordagem não é encontrada na literatura, sendo esta portando uma importante contribuição deste trabalho.

O problema de complentaridade associado ao cálculo de pontos críticos e os testes de estabilidade subsequentes, foram resolvidos utilizando o método de busca local FDA-NCP. Os pontos iniciais adequados foram gerados utilizando o TGO. Para avaliar o desempenho desta metodologia, para o cálculo dos pontos críticos, foram utilizados seis problemas descritos na literatura. Os resultados mostram a metodologia aqui proposta é viável e eficaz. Observamos também que apesar deste problema ser altamente não linear e de difícil solução, a inicialização global topográfica foi eficiente em fornecer as estimativas iniciais adequadas para o método de busca local. Notamos ainda, que o uso da teoria de complementaridade é uma excelente abordagem para o problema de pontos críticos.

Por fim, consideramos também o problema da estimação dos parâmetros binários de modelos de energia livre de Gibbs de excesso. Aqui, o modelo analisado foi o Non-Random Two Liquid (NRTL). Neste caso, a igualdade de atividade fornece um sistema de duas equações com duas variáveis cujas soluções são os possíveis parâmetros do modelo. Resolvido o sistema, deve ser verificado quais soluções são adequadas para ser parâmetros do modelo. Isto é feito através da análise de estabilidade e em alguns casos utiliza-se também a análise gráfica da curva que descreve a energia livre de Gibbs.

Neste trabalho, o sistema de equações que caracteriza os possíveis parâmetros do modelo foi resolvido via minimização global. Para isso, utilizamos o algoritmo de direções viáveis e pontos interiores (FDIPA) equipado com a inicialização global topográfica, para minimizar uma função de mérito cujos minimizadores globais coincidem com os possíveis parâmetros binários do modelo. Esta abordagem, utilizando o TGO é inédita na literatura, sendo portanto uma importante contribuição do presente trabalho.

Para avaliar a performance da metodologia utilizada aqui na estimativa dos parâmetros do modelo NRTL, foram analisadas três misturas utilizando as composições das fases líquidas observadas experimentalmente em equilíbrio. Nos exemplos estudados, apesar da simplicidade do sistema de equações com apenas duas variáveis, resolver o mesmo foi um problema desafiador devido ao grau de não linearidade das equações e a existência de várias soluções. Entretanto, o TGO mostrou-se eficiente em gerar estimativas iniciais adequadas para o método de busca local FDIPA.

Tendo em vista os resultados obtidos, concluímos que o trabalho atingiu seus objetivos, mostrando que o uso da inicialização global topográfica para gerar estimativas iniciais adequadas para os métodos de busca local é uma metodologia eficiente e robusta na solução dos problemas termodinâmicos aqui estudados.

Considerando as metodologias TFDA-NCP e TFDIPA aqui apresentadas e os resultados obtidos, sugere-se aplicar a inicialização global topográfica na solução de outros problemas termodinâmicos como: cálculo de azeótropos e cálculo de pontos de orvalho.

Para trabalhos futuros, as seguintes estratégias podem ser investigadas:

- Uso de métodos de busca local que não utilizam derivadas.

- Utilização de métodos de otimização baseados em arcos de busca.
- Implementar outros métodos de busca linear.
- Obter uma fórmula matemática para o cálculo dos fatores de ponderação.

REFERÊNCIAS

ALI, M.M., STOREY, C.. Topographical multilevel single linkage. *Journal of Global Optimization*, v. 5, p. 267-276, 1994.

ANTONOV, I.A; SALEEV, V.M.. An economic method of computing LP_T –sequences. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, v. 19, p. 252-256, 1979.

BAKER, L. E.; PIERCE, A. C.; LUKS, K. D.. Gibbs energy analysis of phase equilibria. *Society of Petroleum Engineers Journal,* v. 22, p. 731-742, 1982.

BALOGH, J.; CSENDES, T.; STATEVA, R. P.. Applications of a stochastic method to the solution of the phase stability problem: cubic equations of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 212, p. 257-267, 2003.

BECKER, R.W., LAGO, G.V.. A global optimization algorithm. In: ALLERTON CONFERENCE ON CIRCUIT AND SYSTEM THEORY, 8., 1970, Monticello. *Proceedings of the 8th Allerton Conference on Circuits and Systems Theory*. Urbana: University of Illinois, 1970. p. 3-12.

BERTSEKAS, D. P.. Nonlinear Programming. 2ª edição. Beltmont: Athena, 1999.

BILLINGSLEY, D. S.; LAM, S. Critical Point Calculation With Non-zero Interaction Parameters. *AIChE Journal*, v. 32, p. 1393-1396, 1986.

BOLLOBÁS, B.. Modern Graph Theory. New York: Springer, 1998.

BONILLA - PETRICIOLET, A.; VÁZQUEZ-ROMAN, R.; IGLESIAS - SILVA, G.A.; Hall, K. R.. Performance of stochastic global optimization methods in the calculation of phase stability analyses for nonreactive and reactive mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 4764-4772, 2006.

BONILLA - PETRICIOLET, A.; SEGOVIA-HERNAÁNDEZ, J. G.. A comparative study of particle swarm optimization and its variants for phase stability and equilibrium calculations in multicomponent reactive and non-reactive systems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 289, p. 110-121, 2010.

BONILLA - PETRICIOLET, A.; MENDOZA CASTILLO, D. I.; SEGOVIA - HERNANDEZ, J. G.; TAPIA PICAZO, J. C.. Phase Equilibrium Modeling in Non-Reactive Systems Using Harmony Search. In: DRITSAS, I. (eds.) *Stochastic Optimization - Seeing the Optimal for the Uncertain*, Croatia: InTech, 2011. p. 457-476.

BRATLEY, P.; FOX, B. L.. Algorithm 659: Implementing Sobol's quasirandom sequence generator. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 14, p. 88-100, 1988.

BROYDEN, C. G.. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms. *IMA Journal of Applied Mathematics,* v. 6, p. 76-90, 1970.

CALLEN, H. B.. Thermodynamics. New York: John Wiley & Sons, 1960.

CALLEN, H. B. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. 2ª edição. New York: John Wiley & Sons, 1985.

CHEN, C.; MANGASARIAN, O.L.. A class of smoothing functions for nonlinear and mixed complementarity problems. *Computational Optimization and Applications*, v. 5, p. 97-138, 1996.

CHONG, E. K. P.; ŻAK, S. H.. An Introduction to Optimization. 2ª edição. New York: John Wiley & Sons, 2001.

DAVIDON, W. C.. Variable Metric Methods for Minimization. *A.E.C. Research & Development Report ANL-5990*, 1959.

EATON, B. E. On the Calculation of Critical Points by the Method of Heidemann and Khalil. Boulder: National Bureau of Standards note 1313, 1988.

FERRIS, M.C.; KANZOW, C.. Complementarity and related problems: A survey. In: PARDALOS, P. M. et al. (eds.) *Handbook of Applied Optimization*, New York: Oxford University, 2002. p. 514-530.

FLETCHER, R.; POWELL, M. J. D.. A rapidly convergent descent method for minimization. *The Computer Journal*, v. 6, p. 163-168, 1963.

FREITAS, L.; PLATT, G. M; HENDERSON, N.. Novel Approach for the calculation of Critical Points in Binary Mixtures Using Global Optimization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 225, p. 29-37, 2004.

GALANTI, S., JUNG, A.. Low-discrepancy sequences: Monte Carlo Simulation of Option Prices. *The Journal of Derivatives*, v. 5, p. 63-83, 1997.

GARCIA, A.; LEQUAIN, Y.. Elementos de Álgebra. 6ª edição. Rio de Janeiro: IMPA, 2012.

GECEGORMEZ, H., DEMIREL, Y.. Phase stability analysis using interval Newton method with NRTL Model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 237, p. 48-58, 2005.

GENTLE, J. E.. Randon number generation and Monte Carlo Methods. 2ª edição. New York: Springer, 2003.

GHORAYEB, K.; ANRAKU, T.; FIROOZABADI, A.. Interpretation of the Unusual Fluid Distribution in the Yufutsu Gas-Condensate Field. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 8, p. 114-123, 2003.

GIBBS, J. W.. On Equilibrium of Hetergogeneous Substances. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, v. 3, p. 343-524, 1878.

GOLDFARB, D.. A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means. *Mathematics of Computation,* v. 24, p. 23-26, 1970.

GRIFFITHS, R. B.; WINDOM, B.. Multicomponet-Fluid Tricritical Points. Physical Review A, v. 8, p. 2173-2175, 1973.

HEIDEMANN, R.A.; MANDHANE, J.M.. Some properties of the NRTL equation in correlating liquid-liquid equilibrium data. *Chemical Engineering Science*, v. 28, p. 1213-1221, 1973.

HEIDEMANN, R. A.; KHALIL, A. M. The Calculation of Critical Points. *AIChE Journal*, v. 26, p. 769-779, 1980.

HENDERSON, N.; OLIVEIRA, J.R.; AMARAL SOUTO, H.P.; PITANGA MARQUES, R.P.. Modeling and analysis of the isothermal flash problem and its calculation with the simulated annealing algorithm. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 6028-6038, 2001.

HENDERSON, N.; FREITAS, L.; PLATT, G. M.. Prediction of Critical Points: A New Methodology Using Global Optimization. *AIChE Journal*, v. 50, p. 1300-1314, 2004.

HENDERSON, N.; SACCO, W. F. S.; BARUFATTI, N, E.; ALI, M. M.. Calculation of Critical Points of Thermodynamic Mixtures with Differential Evolution Algorithms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 1872-1882, 2010.

HENDERSON, N.; BARUFATTI, N. E.; SACCO, W. F.. The least dot products method: a new numerical paradigm for phase stability analysis of thermodynamic mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 5684-5702, 2011.

HENDERSON, N.; SACCO, W. F.; RODRIGUES JR, R. A.. A Deduction of the Multicriticality Conditions of Mixtures from the Gibbs Tangent Plane Criterion. *Fluid Phase Equilibria*, v. 360, p. 305-308, 2013.

HENDERSON, N.; SARTORI J.; SACCO, W.F.. Phase stability analysis using a polarization technique and the randomness of a stochastic method in an unconstrained optimization framework. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 3342-3352, 2014.

HENDERSON, N.; SÁ RÊGO, M.; SACCO, W.F.; RODRIGUES, R.A.. A new look at the topographical global optimization method and its application to the phase stability analysis of mixtures. *Chemical Engineering Science*, v. 127, p. 151-174, 2015.

HENDERSON, N., SÁ RÊGO, M., IMBIRIBA, J.. Topographical global initialization for finding all solutions of nonlinear systems with constraints. *Applied Numerical Mathematics*, v. 112, p. 155-166, 2016.

HENDERSON, N.; IMBIRIBA, J.; SÁ RÊGO, M.. Finding Multiple Stationary Points of the Gibbs Tangent Plane Distance Function Via the Topographical Global Initialization. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 124. p. 271-282, 2017.

HENDERSON, N., SÁ RÊGO, M., IMBIRIBA, J., DE SÁ, M., SACCO, W.F.. Testing the topographical global initialization strategy in the framework of an unconstrained optimization method. *Optimization Letters*, v. 12, p. 727-741, 2018.

HERSKOVITS, J.. Feasible direction interior-point technique for nonlinear optimization. *Journal of Optimization Theory and Applications*, v. 99, p. 121-146, 1998.

HUA, J.Z.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A.. Reliable prediction of phase stability using an interval Newton method. *Fluid Phase Equilibria*, v. 116, p. 52-59, 1996.

HUA, J.Z.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A.. Reliable prediction of phase stability using interval analysis: cubic equation of state models. *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, p. 1207-1214, 1998.

HUA, J.Z.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A.. Enhanced interval analysis for phase stability: Cubic equation of state models. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 1519-1527, 1998a.

HUA, J.Z.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A.. Reliable computation of phase stability using interval analysis: Cubic equation of state models. *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, p. 1207-1214, 1998b.

ISMAILOV, A; SOLODOV, M. V.. Otimização: Condições de Otimalidade, Elementos de Análise Convexa e de Dualidade. 2ª edição. Rio de Janeiro: IMPA, 2009.

ISMAILOV, A; SOLODOV, M. V.. Otimização: Métodos Computacionais. Rio de Janeiro: IMPA, 2007.

IVANOV, B. B.; GALUSHKO, A. A; STATEVA, R. P.. Phase stability analysis with equations of state - a fresh look from a different perspective. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 11208-11223, 2013.

JOE, S.; KUO, F. Y.. Remark on Algorithm 659: Implementing Sobol's quasirandom sequence generator. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 29, p. 49-57, 2003.

KANGAS, J., MALINEN, I., TANSKANEN, J.. Modified bounded homotopies in solving of phase stability problems for liquid-liquid phase-splitting calculations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 7003-7018, 2011.

KARMARKAR, N.. A new polynomial-time algorithm for linear programming. *Combinatorica*, v. 4, p. 373-395, 1984.

KARUSH, W.. *Minima of Functions of Several Variables with Inequalities as Side Constraints*. Dissertação (Mestrado em ciências)-Department of Mathematics, University of Chicago, Chicago, 1939.

KOLÁR, P.; KOJIMA, K. Prediction of Critical Points in Multicomponent Systems Using the PSRK Group Contribution Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*, v. 118, p. 175-200, 1996.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS G. K.. Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories. Chichester: John Wiley & Sons, 2010.

KUHN, H. W.; TUCKER, A. W.. Nonlinear Programming. In: BERKELEY SYMPOSIUM ON MATHEMATICAL STATISTICS AND PROBABILITY, 1951, Berkeley. *Proceedings of the Second Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*. Berkeley: University of California Press, 1951. p. 481-492.

LAGRANGE, J. L.. Méchanique analitique. 1ª edição. Paris: Desaint, 1788.

LUCIA, A., DIMAGGIO, P.A., BELLOWS, M.L., OCTAVIO, L.M.. The phase behavior of nalkane systems. *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, p. 2363-2379, 2005.

LUENBERGER, D. G.. Linear and nonlinear programming. 2ª edição. Massachusetts: Addison-Wesley, 1984.

MALINEN, I., KANGAS, J., TANSKANEN J.. A new Newton homotopy based method for the robust determination of all the stationary points of the tangent plane distance function. *Chemical Engineering Science*, v. 84, p. 266-275, 2012.

MANGASARIAN, O.L.. Equivalence of the complementarity problem to a system of nonlinear equations. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, v. 31, p. 89-92, 1976.

MATTELIN, A.C.; VERHOEYE, L.A.J.. The correlation of binary miscibility data by means of the NRTL equation. *Chemical Engineering Science*, v. 30, p. 193-200, 1975.

MATSUMOTO, L.; NISHIMURA, T.. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation*, v. 8, p. 3-20, 1998.

MAZORCHE, S.R.. *Algoritmos para problemas de complementaridade não linear*. 2007. Tese (Doutorado em ciências em engenharia mecânica)-COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MICHELSEN, M. L.. Calculation of Phase Envelopes and Critical Points for Multicomponent Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 4, p. 1-10,1980.

MICHELSEN, M.. The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria*, v. 9, p. 1-19, 1982.

MORALES, J. L.; NOCEDAL, J.; WALTZ, R. A.; LIU, G.; GOUX, J. P.. Assessing the potential of interior methods for nonlinear optimization. In: BIEGLER, L. T. et al. (eds.) *Large-Scale PDE-Constrained Optimization*, v. 30, Berlin: Springer, 2003. p. 167-183.

NAGATANI, G.; FERRARI, J.; CARDOZO FILHO, L.; ROSSI, C. C. R. S.; GUIRARDELLO, R.; VLADIMIR OLIVEIRA, J.; CORAZZA, M. L.. Phase stability analysis of liquid-liquid equilibrium with stochastic methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, p. 571-583, 2008.

NAGARAJAN, N. R.; CULLICK, A. S.; GRIENWANK, A.. New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash. *Fluid Phase Equilibria*, v. 62, p. 191-210, 1991.

NICHITA, D. V.; GOMEZ, S.; LUNA, E.. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Computers & Chemical Engineering,* v. 26, p. 1703-1724, 2002a.

NICHITA, D. V.; GOMEZ, S.; LUNA, E.. Phase stability analysis with cubic equation of state by using a global optimization method. *Fluid Phase Equilibria*, v. 194-197, p. 411-437, 2002b.

NICHITA, D. V.; GOMEZ, S.. Efficient and reliable mixture critical points calculation by global optimization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 291, p. 125-140, 2010.

NIEDERREITER, H.. Random Number Generation and Quasi-Monte Carlo Methods. Philadelphia: SIAM, 1992.

NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J.. Numerical Optimization. New York: Springer, 1999.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D. B.. A new two constant equation of state. *Industrial & Engineering Chem*istry Fundamentals, v. 15, p. 59-64, 1976.

POWELL, M. J. D. The convergence of variable metric methods for nonlinearly constrained optimization calculations. In: MANGASARIAN, O. L. et al. (eds.) *Nonlinear Programming 3*, Madison: Academic Press, 1978. p. 27-63.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; GOMES DE AZEVEDO, E.. Molecular thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 2ª edição. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

PRESS, W.; TEUKOLSKY, S.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P.. Numerical Recipes in C: The art of scientific computing. 2ª edição. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

RANGAIAH, G. P.. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems. *Fluid Phase Equilibria*, v. 87-88, p. 83-109, 2001.

RODRIGUES JÚNIOR, R. A. R.. *Cálculo de pontos críticos e tricríticos de misturas termodinâmicas via otimização global utilizando métodos estocásticos e determinísticos*. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

SÁ RÊGO, M.. *Formulação Teórica dos Fundamentos da Otimização Global Topográca com Análise de Desempenho e Aplicações à Estabilidade de Fases de Misturas Termodinâmicas*. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

SABER, N.; SHAW, J. M.. Rapid and robust phase behavior stability analysis using global optimization. *Fluid Phase Equilibria*, v. 264, p. 137-146, 2007.

SEWELL, G. Computational methods of linear algebra. 2ª edição. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

SHANNO, D. F. Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Mathematics of Computation*, v. 24, p. 647–656, 1970.

SHOKRANIAN S.; SOARES M.; GODINHO, H.. Teoria dos Números. 2ª edição. Brasília: Editora da Universidade de Brasília, 1999.

SILVA, R.; SOARES, J.; VICENTE, L.N.. Local analysis of the feasible primal-dual interior-point method. *Computational Optimization and Applications*, v. 40, p. 41-57, 2008.

SIMONI, L.D.; LIN, Y.; BRENNECKE, J.F.; STADTHERR, M.A.. Reliable computation of binary parameters in activity coefficient models for liquid-liquid equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, v. 255, p. 138-146, 2007.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C; ABBOTT, M. M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. 5ª edição. New York: McGraw-Hill, 1996.

SOAVE, G.. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kowng equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

SOBOL, I. M.. The distribution of points in a cube and the approximate evaluation of integrals. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, v. 7, p. 86-112, 1967.

SRINIVAS, M.; RANGAIAH, G. P.. A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. *Computers & Chemical Engineering*, v. 31, p. 760- 772, 2007.

STATEVA, R. P.; TSVETKOV, S. G.. A rigorous approach to stability analysis as a first step when solving the isothermal multiphase flash problem. *Technology Today*, v. 4, p. 233-240, 1991.

STATEVA, R. P.; TSVETKOV, S.G.. A diverse approach for the solution of the isothermal multiphase flash problem. Application to vapor-liquid-liquid systems. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 72, p. 722-734, 1994.

STYAN, G. P. H.. Hadamard Products and Multivariate Statistical Analysis.ă*Linear Algebra and its Applications*,ăv. 6, p. 217-240, 1973.

SUN, A. C.; SEIDER, W. D.. Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of the Gibbs free energy. *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, p. 213-249, 1995.

SUN, W.; YUAN, Y.. Optimization Theory and Methods: Nonlinear Programming. New York: Springer, 2006.

TESSIER, S. R.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 1785-1796, 2000.

TörRN, A.. Global optimization as a combination of global and local search. In: *Proceedings of Computer Simulation versus Analytical Solutions for Business and Economic Models*, v. 17. Gothenburg: School of Business Administration, 1973. p. 191-206.

TörN, A.. A search clustering approach to global optimization. In: DIXON, L.C. et al. (eds.) *Towards Global Optimization*, v. 2. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978. p. 49–62.

TörN, A.. Clustering methods in global optimization. In: SYMPOSIUM ON STOCHASTIC CONTROL, 1986, Vilnius. *Preprints of the Second IFAC*. Vilnius, 1986. p. 138-143.

TörN, A., ZILINSKAS, A.. Global optimization. In: GOOS, G. et al. (eds.) *Lecture Notes in Computer Science*, v. 350. Berlin: Springer-Verlag, 1989.

TörN, A.. Topographical global optimization. Turku: Abo Akademi University, 1990.

TörN, A.; VIITANEN, S. V.. Topographical global optimization. In: Recent Advances in Global Optimization. Princeton: Princeton University Press, 1992. p. 384-398.

TörN, A.; VIITANEN, S.. Topographical global optimization using pre-sampled points. *Journal of Global Optimization,* v. 5, p. 267-276, 1994.

TRANGENSTEIN, J. A.. Customized minimization techniques for phase equilibrium computations in reservoir simulation. *Chemical Engineering Science*, v. 42, p. 2847-2862, 1987.

WASYLKIEWICZ, S. K.; SRIDAR, L. N.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M. F.. Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, p. 1395-1408, 1996.

XU, G.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A.. Reliable computation of phase stability equilibrium from SAFT equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 938-952, 2002.

ZHU, Y.; XU, Z.. Lipschitz optimization for phase stability analysis: application to Soave-Redlich-Kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, v. 162, p. 19-29, 1999.

ZHU, Y.; WEN, H.; XU, Z.. Global stability Analysis and phase equilibrium calculation at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 3451-3459, 2000.

ZHU, Y.; INOUE, K.. Calculation of chemical and phase equilibrium based on stability analysis by QBB algorithm: application to NRTL equation. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 6915-6931, 2001.