



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Instituto Politécnico

Joviana Sartori de Souza

**Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo  
com o método do conjunto gerador**

Nova Friburgo  
2010

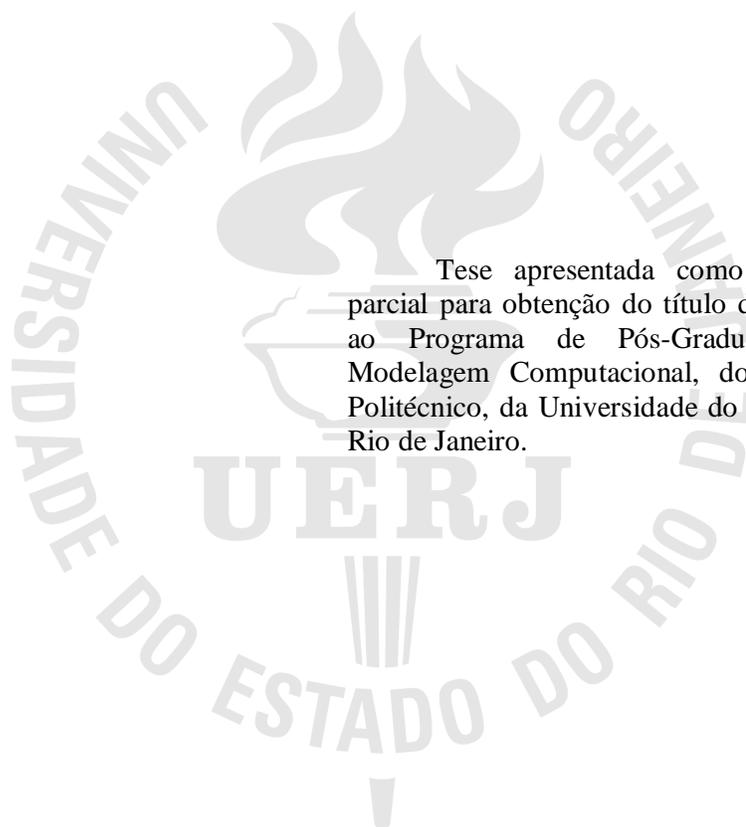
# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Joviana Sartori de Souza

**Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo com o método do conjunto gerador**



Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, D.Sc.

Nova Friburgo  
2010

Joviana Sartori de Souza

**Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas: um estudo  
com o método do conjunto gerador**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós - Graduação em Modelagem Computacional, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em: 13 de dezembro de 2010.

Banca examinadora:

---

Prof. Luiz Nélio Henderson Guedes de Oliveira, D.Sc.  
IPRJ/UERJ

---

Prof. Leôncio Diógenes Tavares Câmara, D.Sc.  
IPRJ/UERJ

---

Prof. Anderson Alvarenga de Moura Meneses, D.Sc.  
UERJ

---

Prof. Haroldo Rodrigues Clark, D.Sc.  
UFF

---

Prof. Wagner Figueiredo Sacco, D.Sc.  
UFOPA

Nova Friburgo  
2010

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu amado Deus, que torna cada projeto possível, com o seu amor incondicional.  
Aos meus pais, aos meus irmãos e ao meu esposo, que são imprescindíveis na minha caminhada.

## **AGRADECIMENTOS**

A Jesus Cristo, meu pai amado, que está presente em cada momento da minha vida, me orientando em todos os caminhos.

Aos meus pais, Ailton e Sandra, pelo amor, educação e apoio em todos os momentos.

Ao meu querido esposo, Gerson, pelo amor, incentivo constante, paciência e compreensão nos meus momentos de ausência.

Aos meus irmãos, Jordan e Júnior, pela amizade e companheirismo sempre.

Ao meu orientador, Nélio Henderson, pelos seus preciosos ensinamentos, que tornaram possível este trabalho e pelo exemplo de profissional íntegro e competente, que irei levar ao longo de minha vida.

À Ana Carolina, pela amizade sincera, que com momentos descontraídos tornaram mais leve essa caminhada.

E a todos que contribuíram para que este trabalho se realizasse.

Provai, e vede que o Senhor é bom:  
bem-aventurado o homem que nele  
confia.

Salmos 34:8.

## RESUMO

SOUZA, Joviana Sartori de. \*Análise global da estabilidade termodinâmica de misturas\*: um estudo com o método do conjunto gerador. 2010. 138 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2010.

O cálculo do equilíbrio de fases é um problema de grande importância em processos da engenharia, como, por exemplo, na separação por destilação, em processos de extração e simulação da recuperação terciária de petróleo, entre outros. Mas para resolvê-lo é aconselhável que se estude a priori a estabilidade termodinâmica do sistema, a qual consiste em determinar se uma dada mistura se apresenta em uma ou mais fases. Tal problema pode ser abordado como um problema de otimização, conhecido como a minimização da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar, onde modelos termodinâmicos, de natureza não convexa e não linear, são utilizados para descrevê-lo. Esse fato tem motivado um grande interesse em técnicas de otimização robustas e eficientes para a resolução de problemas relacionados com a termodinâmica do equilíbrio de fases. Como tem sido ressaltado na literatura, para proporcionar uma completa predição do equilíbrio de fases, faz-se necessário não apenas a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários. Assim, o desenvolvimento de metodologias para essa tarefa desafiadora tem se tornado uma nova área de pesquisa da otimização global aplicada à termodinâmica do equilíbrio, com interesses comuns na engenharia química e na engenharia do petróleo. O foco do presente trabalho é uma nova metodologia para resolver o problema do teste de estabilidade. Para isso, usa-se o chamado método do conjunto gerador para realizar buscas do tipo local em uma rede de pontos previamente gerada por buscas globais efetuadas com uma metaheurística populacional, no caso o método do enxame de partículas. Para se obter mais de um ponto estacionário, minimizam-se funções de mérito polarizadas, cujos pólos são os pontos previamente encontrados. A metodologia proposta foi testada na análise de quatorze misturas polares previamente consideradas na literatura. Os resultados mostraram que o método proposto é robusto e eficiente a ponto de encontrar, além do minimizador global, todos os pontos estacionários apontados previamente na literatura, sendo também capaz de detectar, em duas misturas ternárias estudadas, pontos estacionários não obtidos pelo chamado método de análise intervalar, uma técnica confiável e muito difundida na literatura. A análise do teste de estabilidade pela simples utilização do método do enxame de partículas associado à técnica de polarização mencionada acima, para a obtenção de mais de um ponto estacionário (sem a busca local feita pelo método do conjunto gerador em uma dada rede de pontos), constitui outra metodologia para a resolução do problema de interesse. Essa utilização é uma novidade secundária deste trabalho. Tal metodologia simplificada exibiu também uma grande robustez, sendo capaz de encontrar todos os pontos estacionários pesquisados. No entanto, quando comparada com a abordagem mais geral proposta aqui, observou-se que tal simplificação pode, em alguns casos onde a função de mérito apresenta uma geometria mais complexa, consumir um tempo de máquina relativamente grande, dessa forma é menos eficiente.

Palavras-chave: Equilíbrio químico, estabilidade de fases, energia livre de Gibbs, otimização matemática, metaheurística.

## ABSTRACT

The phase equilibrium calculation is an important problem in engineering processes, for example, in the separation by distillation, in extraction processes, and simulation of the tertiary petroleum recovery, among others applications. But, before this calculation is advisable a phase stability analysis, which will determine if a given mixture presents one or more phases. Such stability analysis can be approached as an optimization problem, called the minimization of the tangent plane distance function to molar Gibbs free energy, where thermodynamic models, with a non-convex and also non-linear nature, are used to describe this problem. Such fact has been motivating a large interest in robust and efficient techniques for optimization of problems related with the phase equilibrium thermodynamics. As has been highlighted in the literature, in order to provide a complete prediction of the phase equilibrium, the determination of the global minimizer of the objective function related with the stability test is not enough. It is also necessary the obtaining of all its stationary points. Thus, the development of methodologies for this challenging task became a new research area of global optimization applied to the phase equilibrium thermodynamics, with common interests in chemical and petroleum engineering. The focus of the present work is a new methodology to solve the stability test problem. For such, here it is used the called Generating Set Search method, which accomplishes local searches in points of a net previously generated by an evolutionary metaheuristic, the Particle Swarm algorithm. To obtain more than one stationary point, polarized merit functions are minimized, where the poles of such merit functions are the points previously found. The methodology proposal was tested in the analysis of fourteen polar mixtures, previously considered in the literature. The results showed that the proposed method is robust and efficient, being capable to find all stationary points previously indicated in the literature, besides the global minimizers. For two ternary mixtures, it was noticed that this method detected some stationary points not obtained before by the interval analysis method, a reliable technique very diffused in the literature. The stability analysis using only the Particle Swarm algorithm together with the polarization technique (without the local search done by the Generating Set Search method) constitutes other methodology for the resolution of the problem considered here. That use is a secondary novelty of this work. This simplified methodology exhibited also a significant robustness, being capable to find all the stationary points. However, when compared with the more general approach proposed here, in some cases, where the merit function presents a more complex geometry, it was observed that such simplification can consume a relatively large computational time. Therefore, the simplified methodology is less efficient.

Keywords: chemical equilibrium, phase stability, Gibbs free energy, mathematical optimization, metaheuristic.

## SUMÁRIO

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....                                                       | 10 |
| <b>1.1 Relevância do tema</b> .....                                             | 10 |
| <b>1.2 Objetivo</b> .....                                                       | 11 |
| <b>1.3 Apresentação do trabalho</b> .....                                       | 12 |
| <b>2 A TERMODINÂMICA DE GIBBS</b> .....                                         | 13 |
| <b>2.1 Introdução</b> .....                                                     | 13 |
| <b>2.2 Postulados</b> .....                                                     | 13 |
| <b>2.3 Definições de temperatura, pressão e potencial químico</b> .....         | 18 |
| <b>2.4 Parâmetros intensivos entrópicos</b> .....                               | 22 |
| <b>2.5 Condições Necessárias para o Equilíbrio Termodinâmico</b> .....          | 24 |
| 2.5.1 <u>Equilíbrio térmico</u> .....                                           | 24 |
| 2.5.2 <u>Equilíbrio mecânico</u> .....                                          | 27 |
| 2.5.3 <u>Equilíbrio com relação ao fluxo de matéria</u> .....                   | 30 |
| <b>2.6 A identidade de Gibbs-Duhem</b> .....                                    | 32 |
| <b>2.7 O espaço das configurações termodinâmicas</b> .....                      | 34 |
| <b>2.8 Formulações alternativas</b> .....                                       | 38 |
| 2.8.1 <u>Os princípios da máxima entropia e da mínima energia interna</u> ..... | 38 |
| 2.8.2 <u>A transformada de Legendre</u> .....                                   | 44 |
| 2.8.3 <u>Relações fundamentais alternativas</u> .....                           | 54 |
| 2.8.4 <u>Princípios de extremos alternativos</u> .....                          | 62 |
| <b>3 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA</b> .....                                           | 66 |
| <b>3.1 Teste de estabilidade: o problema básico</b> .....                       | 66 |
| <b>3.2 A função distância modificada</b> .....                                  | 72 |
| <b>3.3 A segunda identidade de Gibbs-Duhem</b> .....                            | 73 |
| <b>3.4 O teste de estabilidade proposto</b> .....                               | 74 |
| <b>3.5 Modelos termodinâmicos para o potencial químico</b> .....                | 77 |
| 3.5.1 <u>O modelo de Wilson</u> .....                                           | 78 |
| 3.5.2 <u>O modelo NRTL</u> .....                                                | 79 |
| 3.5.3 <u>O modelo UNIQUAC</u> .....                                             | 79 |
| <b>4 O MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO</b> .....                                           | 82 |
| <b>4.1 Introdução</b> .....                                                     | 82 |
| <b>4.2 A técnica de polarização</b> .....                                       | 83 |
| <b>4.3 O algoritmo da bússola</b> .....                                         | 85 |
| <b>4.4 O método do conjunto gerador</b> .....                                   | 87 |
| <b>4.5 O algoritmo de enxame de partículas</b> .....                            | 90 |
| <b>4.6 O algoritmo híbrido MCG-PSO</b> .....                                    | 92 |

|                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.7 A técnica de repulsão de Parsopoulos e Vrahatis .....</b> | <b>94</b>  |
| <b>5 RESULTADOS NUMÉRICOS COM O MODELO NRTL .....</b>            | <b>96</b>  |
| <b>5.1 Introdução .....</b>                                      | <b>96</b>  |
| <b>5.2 Resultados .....</b>                                      | <b>96</b>  |
| <b>6 ANÁLISE GEOMÉTRICA DAS SOLUÇÕES .....</b>                   | <b>115</b> |
| <b>7 COMPARAÇÕES COM O MÉTODO PSO .....</b>                      | <b>125</b> |
| <b>8 CONCLUSÕES.....</b>                                         | <b>136</b> |
| <b>8.1 Conclusões .....</b>                                      | <b>136</b> |
| <b>8.2 Perspectivas futuras .....</b>                            | <b>138</b> |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                         | <b>139</b> |

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Relevância do tema

O cálculo do equilíbrio de fases de misturas multifásicas é um problema de reconhecida importância na engenharia química e do petróleo. Esse problema está presente no desenvolvimento e melhoramento de diversas técnicas industriais, por exemplo, na separação por destilação, em processos de extração e na simulação da recuperação terciária de petróleo através de processos de injeção de fluidos miscíveis em reservatórios de óleo e gás.

A precipitação de asfaltenos (essencialmente *n*-alcanos solidificados) em uma tubulação de óleo pesado é um problema que tem causado grandes danos financeiros para as companhias de petróleo em todo o mundo. O surgimento de hidrato (uma fase sólida semelhante ao gelo, mas que na realidade contém gás e água, resultante do encapsulamento das moléculas do gás pela água a baixa temperatura e pressão elevada) é outro problema altamente indesejado no processo de exploração de petróleo em águas profundas. Muitas vezes, o surgimento de tais fases pode ser pré-ditado pela modelagem matemática e pelo cálculo numérico do equilíbrio de fases obtido com o auxílio de computadores.

Em vista do exposto acima, nos últimos anos a comunidade científica tem investido um grande esforço no desenvolvimento de novos modelos termodinâmicos e nas aplicações de novas técnicas numéricas para o cálculo do equilíbrio multifásico, veja, por exemplo, Baker et al. (1982), Michelsen (1982), Trangenstein (1985), Sun and Seider (1995), McDonald e Floudas (1995), Stadtherr et al. (1995), Pan e Firoozabadi (1998), Zhu et al. (1999), Henderson et al. (2001), Ballard e Sloan (2004), Lucia et al. (2005), Saber and Shaw (2008).

Do ponto de vista termodinâmico, o cálculo do equilíbrio multifásico (para processos realizados a temperatura e pressão constantes) deve ser feito através da minimização da chamada energia livre de Gibbs, uma função dos números de moles dos componentes químicos presentes em cada fase que constitui a mistura. No entanto, esse princípio físico só pode ser aplicado conhecendo-se a priori o número de fases presente no estado de equilíbrio de um dado sistema. Este é, sem dúvida, um dos aspectos que dificulta a realização do estudo numérico do comportamento termodinâmico do equilíbrio de fases. Assim, se faz necessário o

que se costuma chamar de um teste de estabilidade termodinâmica, o qual procura informar se um dado sistema se encontra em uma fase simples ou se apresenta duas (ou mais) fases.

Desde os trabalhos norteadores de Baker et al. (1982) e Michelsen (1982), o teste de estabilidade termodinâmico tem se baseado no chamado critério do plano tangente de Gibbs. A modelagem matemática desse princípio termodinâmico se expressa como um (outro) problema de otimização global, conhecido como a minimização da função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar. Como enfatizado por Michelsen (1982), Sun and Seider (1995), Stadtherr et al. (1995) e mais recentemente por Lucia et al. (2005), para possibilitar uma melhor predição do número de fases no estado de equilíbrio não apenas faz-se necessário a determinação do minimizador global da função objetivo do teste de estabilidade, mas também a obtenção de todos os seus pontos estacionários.

Com relação à dificuldade concernente à tarefa de se calcular todos os pontos estacionários da referida função distância, Lucia et al. (2005) foram absolutamente enfáticos ao afirmarem: *“Unfortunately finding all stationary points of the tangent plane distance function is often easier said, then done!”*

## 1.2 Objetivo

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

Para esta finalidade, inicialmente o problema do teste de estabilidade original é reformulado, dando origem a um problema de minimização sem restrições, cujos minimizadores globais são os pontos estacionários dessa função distância. Em seguida, emprega-se o algoritmo híbrido de otimização global recentemente proposto por Vaz e Vicente (2007), que conjuga o método do conjunto gerador desenvolvido por Kolda et al. (2003) com a metaheurística do enxame de partículas de Kennedy e Eberhart (1995). Esse método híbrido é utilizado juntamente com a técnica de polarização introduzida por Henderson et al. (2010), a qual ajuda a determinar mais de um minimizador de uma função objetivo através da resolução de diferentes subproblemas auxiliares de minimização.

Aqui, a metodologia proposta é testada para quatorze misturas que constituem líquidos polares comumente tratados no âmbito das soluções não ideais, de interesse da engenharia química. É feita uma comparação entre o algoritmo híbrido proposto, que conjuga o método do conjunto gerador, a metaheurística do enxame de partículas e a técnica de polarização com um algoritmo simplificado, que usa apenas a metaheurística do enxame de partículas juntamente com a técnica de polarização.

### **1.3 Apresentação do trabalho**

O presente trabalho é dividido em oito capítulos. Após esta introdução, no Capítulo 2 procura-se descrever os conceitos básicos da termodinâmica de Gibbs necessários para o entendimento do problema estudado. A dedução do critério do plano tangente de Gibbs e a formulação do problema de otimização propriamente dito encontram-se descritos no Capítulo 3. O Capítulo 4 é destinado à apresentação da técnica de polarização e dos algoritmos de otimização usados aqui. Os resultados obtidos com a metodologia proposta encontram-se no Capítulo 5. O Capítulo 6 apresenta os aspectos geométricos envolvidos no problema do teste de estabilidade para as misturas binárias apresentadas no Capítulo 5. O Capítulo 7 aborda as comparações realizadas entre a metodologia central deste trabalho e a metodologia simplificada, que associa somente o método do enxame de partículas à técnica de polarização. As conclusões e perspectivas futuras são tratadas no Capítulo 8.

## 2 A TERMODINÂMICA DE GIBBS

### 2.1 Introdução

Na termodinâmica de Gibbs os estados de equilíbrio são completamente descritos por *relações fundamentais*, as quais podem ser efetivamente construídas com a ajuda de equações de estado. Dessa forma, como será visto, a formulação de Gibbs é sem dúvida uma maneira natural de se lidar com sistemas cuja quantidade de matéria é transferida de uma fase para a outra, durante um dado processo. A teoria de Gibbs é totalmente fundamentada em um número reduzido de postulados que tratam da entropia e, essencialmente, da segunda lei da termodinâmica.

O presente capítulo é inspirado não apenas nas memórias originais sobre o assunto, as quais se encontram nos artigos clássicos de Gibbs, veja, por exemplo, a coletânea de trabalhos contida em Gibbs (1906), mas também se baseia fortemente nos livros de Callen (1985) e de Tisza (1978). Esses dois textos apresentam a termodinâmica de Gibbs em uma linguagem mais recente, o que favorece a compreensão dessa teoria além de auxiliar no estudo dos originais de Gibbs.

### 2.2 Os postulados

Inicialmente, se considera apenas sistemas (isolados) simples, os quais são idealizados da seguinte maneira. Um sistema simples é homogêneo. Um estado de equilíbrio de um sistema simples é identificado pelo valor de  $U$  (energia interna do sistema), pelas quantidades de cada componente químico que o formam, representadas pelos números de moles,  $N_1, N_2, \dots, N_r$ , e por um parâmetro que mede a deformação do sistema. Para um fluido esse parâmetro pode ser o volume,  $V$ . Assim, um estado de equilíbrio de um sistema simples (fluido) é considerado completamente caracterizado se forem identificadas as variáveis  $U, V, N_1, \dots, N_r$ . Este é o conteúdo do seguinte postulado.

**Postulado I:** Para todo sistema simples existe um estado particular (chamado de estado de equilíbrio) o qual, macroscopicamente, é caracterizado completamente pela energia interna  $U$ , o volume  $V$ , e os números de moles  $N_1, N_2, \dots, N_r$  dos  $r$  componentes químicos constituintes.

Todo problema envolvido na termodinâmica de Gibbs resume-se em um problema básico, o de determinar o estado de equilíbrio que eventualmente resulta após a remoção das restrições internas de um sistema composto isolado, constituído de dois ou mais sistemas simples. Considere, por exemplo, o sistema composto da Figura 2.1, abaixo.

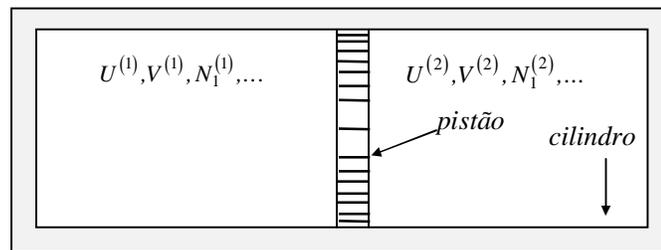


Figura 2.1: Um sistema composto formado por dois sistemas simples.

O sistema da Figura 2.1 é formado por dois subsistemas, os quais estão restritos ao interior de um cilindro fechado separados por um pistão. Suponha que as paredes do cilindro e do pistão são rígidas, impermeáveis ao fluxo de matéria e adiabáticas (ou seja, não permitem a troca de calor). Suponha também que a posição do pistão é firmemente fixada e, portanto, cada subsistema é fechado. Se agora o pistão for liberado, ele em geral procurará uma nova posição. De forma semelhante, se a condição de adiabaticidade da parede do pistão (fixado) for retirada, então o calor fluirá entre os dois subsistemas. Além disso, se algum orifício for feito na parede do pistão então haverá uma redistribuição de matéria entre os sistemas. Portanto, a remoção de alguma restrição resultará, em cada caso, no início de algum processo espontâneo. Tal processo só terminará quando os subsistemas atingirem um novo estado de equilíbrio, onde estes possuirão novos valores para os parâmetros extensivos  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots$  e  $U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots$ .

O postulado enunciado a seguir, conhecido como o postulado da máxima entropia, fornece os meios para se formular tais problemas de equilíbrio termodinâmico.

**Postulado II:** *Existe uma função ( $S$  chamada entropia) dos parâmetros extensivos do sistema, a qual está definida para todo estado de equilíbrio e possui a seguinte propriedade: os valores assumidos pelos parâmetros extensivos na ausência de uma restrição interna são aqueles que maximizam a entropia sobre o conjunto constituído dos estados de equilíbrio obtidos na presença de restrições.*

Os seguintes comentários referentes ao Postulado II são pertinentes. Deve ser enfatizado que se postulou a existência da função entropia somente para os estados de equilíbrio e que tal postulado não faz referência a estados de não-equilíbrio. Na ausência de uma restrição o sistema está livre para selecionar qualquer um dos inúmeros estados de equilíbrio, cada um dos quais pode também ser atingido pelo sistema na presença de uma restrição apropriada. A entropia de cada um desses estados de equilíbrio, obtidos na presença de uma restrição apropriada, está bem definida e atingirá o máximo em algum estado particular desse conjunto. Na ausência de restrições esse estado de máxima entropia é o estado selecionado pelo sistema. Deve também ser observado que a maximização da entropia considerada no Postulado II é a essência do que se costuma chamar de segunda lei da termodinâmica.

Para exemplificar o emprego do Postulado II, considere o caso de dois sistemas separados por uma parede que permite o fluxo de calor (parede diatérmica). E suponha que se pretende prever a maneira pela qual a energia interna do sistema,  $U$ , é distribuída entre os dois subsistemas. Para isso imagina-se que a parede diatérmica do sistema composto é trocada por uma parede adiabática, e que os subsistemas possuem energia interna com valores particulares  $U^{(1)}$  e  $U^{(2)}$  (satisfazendo a restrição  $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ ). Assim, para cada estado de equilíbrio obtido na presença de uma restrição desse tipo, existe um valor para a entropia do sistema composto. E para alguns valores particulares de  $U^{(1)}$  e  $U^{(2)}$  esta entropia é máxima. Então, esses são os valores de  $U^{(1)}$  e  $U^{(2)}$  que são obtidos na presença de uma parede diatérmica, ou equivalente na ausência de restrições do tipo adiabática.

Se for considerado cada subsistema simples como uma fase, então todas as questões fundamentais da termodinâmica do equilíbrio de fases (estudadas por Gibbs) decorrem do problema básico referido anteriormente na Figura 2.1. Neste contexto, o problema básico pode ser resolvido completamente com o emprego do Postulado II, desde que a entropia do sistema seja uma função conhecida. A relação que fornece a entropia como uma função dos parâmetros extensivos é chamada de uma *relação fundamental*. Portanto, se a relação

fundamental de um sistema particular é conhecida, então todas as possíveis informações termodinâmicas acerca do sistema podem ser descobertas a partir dela.

**Postulado III:** *A entropia de um sistema composto é aditiva com relação aos subsistemas constituintes. A entropia de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos. Além disso, a entropia é uma função contínua e suficientemente diferenciável, e quando considerada como uma função exclusivamente da variável energia interna ela é monótona crescente.*

Com a expressão “suficientemente diferenciável” pretende-se afirmar que a função possui derivadas parciais de todas as ordens que forem necessárias para o desenvolvimento da teoria apresentada aqui. Na realidade, basta considerar a função entropia, e as demais funções termodinâmicas envolvidas neste e nos outros capítulos, como sendo de classe  $C^2$ , ou seja, duas vezes continuamente diferenciáveis.

Várias consequências matemáticas seguem-se imediatamente. A propriedade de aditividade estabelece que a entropia,  $S$ , de um sistema composto é meramente a soma das entropias,  $S^{(\alpha)}$ , dos subsistemas (aqui denotados por  $\alpha$ ), ou seja,

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)},$$

onde a entropia de cada subsistema  $\alpha$  é uma função que depende unicamente dos parâmetros extensivos desse subsistema, isto é,

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}).$$

A propriedade que afirma que a entropia de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem garante o seguinte: se todos os parâmetros extensivos do sistema forem multiplicados por uma constante positiva,  $\lambda$ , então a entropia é multiplicada por essa constante, ou seja, (omitindo o índice  $\alpha$ )

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.1)$$

Como a entropia, considerada como uma função exclusivamente da variável  $U$ , é monótona estritamente crescente então a função entropia pode ser invertida com relação à energia interna. Explicitamente, tem-se que a função

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.2)$$

pode ser resolvida unicamente para  $U$  na forma

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.3)$$

Como  $S$  é uma função contínua e suficientemente diferenciável das variáveis  $U, V, N_1, \dots, N_r$  segue também que  $U$  é uma função contínua e suficientemente diferenciável das variáveis  $S, V, N_1, \dots, N_r$ .

As expressões (2.2) e (2.3) são formas alternativas para a relação fundamental de um dado sistema, e cada uma delas contém todas as informações termodinâmicas do referido sistema. Em vista disso é razoável esperar que as propriedades matemáticas da função  $U$  sejam semelhantes às propriedades da função  $S$ . Este é o conteúdo do seguinte corolário.

**Corolário:** *A energia interna de um sistema composto é uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes. Mais ainda, a energia interna de um sistema simples é uma função homogênea de primeira ordem dos parâmetros extensivos.*

Matematicamente isto significa que

$$U = \sum_{\alpha} U^{(\alpha)}$$

e

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r).$$

Considerando-se que o número total de moles de um sistema simples é  $N = \sum_{i=1}^r N_i$ ,

tomando-se  $\lambda = 1/N$  na equação (2.1) obtém-se:

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = N S(U/N, V/N, N_1/N, \dots, N_r/N).$$

Essa equação afirma que a entropia do sistema original pode ser obtida a partir da entropia de um outro sistema, que possui número total de moles igual a 1.

### 2.3 Definições de temperatura, pressão e potencial químico

Nesta seção são dadas as definições matemáticas para a temperatura, pressão e potencial químico.

Partindo-se da relação fundamental na forma  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ , a sua diferencial primeira pode ser dada por:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right) dN_j. \quad (2.4)$$

As várias derivadas parciais que aparecem na equação (2.4) são, por definição, a temperatura, a pressão e o potencial químico do componente  $j = 1, \dots, r$ , dados respectivamente por:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \equiv T, \text{ temperatura,}$$

$$- \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) \equiv P, \text{ pressão,}$$

$$\left( \frac{\partial U}{\partial N_j} \right) \equiv \mu_j, \text{ potencial químico do componente } j = 1, 2, \dots, r.$$

A partir destas definições, a equação (2.4) toma a forma

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r. \quad (2.5)$$

É um pouco estranho a idéia de uma definição formal, puramente matemática, para a temperatura, ainda mais quando se considera a possibilidade de tal definição não estar de acordo com o conceito intuitivo de temperatura, o qual é adquirido com base na sensação fisiológica de quente e frio. No entanto, como se observa no decorrer desta exposição, essa definição concorda inteiramente com a intuição física a respeito da temperatura.

De forma semelhante, a definição formal de pressão também concordará com a definição de pressão estudada em física básica.

Com respeito ao potencial químico, pode ser concluído que não se possui, necessariamente, nenhuma definição ou conceito a priori. Entretanto, aqui, um significado físico será também atribuído a essa função termodinâmica.

Começa-se por analisar o significado físico de cada parcela do lado direito da equação (2.5). O termo  $-PdV$  é identificado como o trabalho mecânico. Devido a isso, escreve-se:

$$dW_M = -PdV$$

No caso particular de um processo infinitesimal, onde o número de moles  $N_1, N_2, \dots, N_r$  mantém-se constante, a equação (2.5) pode ser escrita como

$$TdS = dU - dW_M$$

Da primeira lei da termodinâmica (veja Callen, 1985), tem-se

$$dU = dQ + dW_M,$$

onde  $dQ$  é o fluxo de calor transferido para o sistema. Combinando as duas últimas equações obtém-se

$$dQ = TdS$$

Essa última relação explica o significado físico do primeiro termo do segundo membro da equação (2.5), tal termo é evidentemente o fluxo de calor transferido para o sistema.

Os termos que restam no segundo membro da equação (2.5) representam um crescimento da energia interna associado com a adição de matéria ao sistema. Esse tipo de

fluxo de energia, o qual não é frequentemente discutido fora da termodinâmica química, é chamado de trabalho químico. Denotando-se esse trabalho por  $dW_q$  tem-se

$$dW_q = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j$$

Em vista do exposto acima, a equação (2.5) pode ser reescrita como

$$dU = dQ + dW_M + dW_q,$$

de onde nota-se claramente que cada termo  $TdS$ ,  $-PdV$  e  $\mu_j dN_j$  da equação (2.5) tem dimensão de energia.

A temperatura, a pressão e o potencial químico são derivadas parciais de uma função das variáveis  $S, V, N_1, \dots, N_r$  e, conseqüentemente, dependem dessas mesmas variáveis. Tem-se então um conjunto de relações funcionais da forma

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (2.6)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (2.7)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.8)$$

Tais relações, que expressam os parâmetros intensivos  $T$ ,  $P$  e  $\mu_j$  em função dos parâmetros extensivos  $S, V, N_1, \dots, N_r$ , são chamadas de *equação de estado*. Em particular, observa-se que a conhecida equação de estado de Van der Waals (veja Callen, 1985, por exemplo) é da forma  $P = P(T, V)$ , por outro lado, com a definição acima, consideram-se formas mais gerais de equações de estado.

Afirma-se acima que as variáveis  $T$ ,  $P$  e  $\mu_j$  são parâmetros intensivos, ou seja, não dependem da massa do sistema. Isso decorre do fato desses parâmetros serem funções homogêneas de grau zero. Com efeito, considerando o resultado mais geral o qual garante que: *se uma função de uma ou mais variáveis  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  é homogênea de grau*

$n \geq 1$ , ou seja, se  $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ , então todas as derivadas parciais

$\frac{\partial f}{\partial x_i}(x_1, x_2, \dots, x_k)$  são funções homogêneas de grau  $n - 1$ .

Para provar o resultado enunciado acima, inicia-se por diferenciar a equação  $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^n f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  com respeito a  $x_i$ . Assim, pela regra da cadeia, obtém-se

$$\frac{\partial f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k)}{\partial(\lambda x_i)} \frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial x_i} = \lambda^n \frac{\partial}{\partial x_i} f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

ou seja,

$$f_i(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^{n-1} f_i(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

onde  $f_i$  indica a derivada parcial de  $f$  com respeito a  $i$ -ésima variável. Isto mostra que as derivadas parciais de uma função homogênea são também funções homogêneas, mas possuindo grau com uma unidade a menos do que a função original.

Voltando à questão anterior, como  $T$ ,  $P$  e  $\mu_j$  são as derivadas parciais de primeira ordem da função energia interna e visto que  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$  é uma função homogênea de grau um, então  $T$ ,  $P$  e  $\mu_j$  são funções homogêneas de grau zero, ou seja,

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (2.9)$$

$$P(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = P(S, V, N_1, \dots, N_r), \quad (2.10)$$

$$\mu_j(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r). \quad (2.11)$$

Observa-se que as relações indicadas nas Eqs. (2.9) - (2.11) garantem que  $T$ ,  $P$  e  $\mu_j$  não dependem da massa do sistema sendo, portanto, parâmetros intensivos. Assim, tanto a temperatura quanto a pressão de uma porção de um sistema são iguais, respectivamente, à temperatura e pressão de todo o sistema. Isso certamente está de acordo com o conceito intuitivo a respeito da temperatura e pressão.

Seguindo Callen (1985), para resumir os resultados dessa seção pode-se adotar uma notação condensada. Denotando-se os parâmetros extensivos  $V, N_1, \dots, N_r$  pelos símbolos  $X_1, X_2, \dots, X_t$ , a relação fundamental da energia interna toma a forma

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t).$$

Os parâmetros intensivos tornam-se

$$\frac{\partial U}{\partial S} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t),$$

$$\frac{\partial U}{\partial X_j} \equiv P_j = P_j(S, X_1, X_2, \dots, X_t), \quad j = 1, 2, \dots, t.$$

Além disso,

$$dU = TdS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j, \tag{2.12}$$

onde um dos  $P_j$  é  $-P$  e os outros são  $\mu_1, \mu_2, \dots$  etc.

## 2.4 Parâmetros intensivos entrópicos

Em vez de considerar-se a relação fundamental na forma  $U = U(S, X_1, X_2, \dots, X_t)$ , onde  $U$  é o parâmetro dependente, toma-se  $S$  como sendo dependente. Nesse caso, pode-se desenvolver todo o formalismo anterior de maneira inversa, mas inteiramente equivalente. De fato, adotando a notação  $X_0$  para  $U$  tem-se que

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_t)$$

Diferenciando-se a última relação obtém-se

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k. \quad (2.13)$$

Cada quantidade  $\frac{\partial S}{\partial X_k}$  será denotada por  $F_k$ , ou seja,  $F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k}$ . Assim, a Eq. (2.13) pode ser reescrita como

$$dS = \sum_{k=0}^t F_k dX_k. \quad (2.14)$$

Agora, da relação mostrada na Eq. (2.12) e da notação  $X_0 = U$  segue-se que

$$dS = \frac{1}{T} dX_0 - \sum_{k=1}^t \frac{P_k}{T} dX_k. \quad (2.15)$$

Substituindo a Eq. (2.14) na Eq. (2.15) obtém-se

$$\left(F_0 - \frac{1}{T}\right) dX_0 + \sum_{k=1}^t \left(F_k + \frac{P_k}{T}\right) dX_k = 0. \quad (2.16)$$

Como as quantidades  $dX_k$ , para  $k = 0, 1, \dots, t$ , são linearmente independentes então segue da relação (2.16) que

$$F_0 = \frac{1}{T},$$

$$F_k = -\frac{P_k}{T}; \text{ para todo } k = 1, 2, \dots, t.$$

Voltando a notação original pode-se escrever

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T},$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T},$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_j} = -\frac{\mu_j}{T}; \text{ para todo } j = 1, 2, \dots, r.$$

As últimas equações afirmam que  $\frac{1}{T}, \frac{P}{T}$  e  $-\frac{\mu_j}{T}; j = 1, 2, \dots, r$ , são parâmetros intensivos que dependem das variáveis  $S, V, N_1, N_2, \dots, N_r$ .

Se a entropia é considerada dependente e a energia interna independente, ou seja, se  $S = S(X_0, X_1, \dots, X_r)$  é a relação escolhida, diz-se que a análise do sistema considerado é feita na *representação da entropia*. Neste caso,  $X_0, X_1, \dots, X_r$  são os *parâmetros extensivos entrópicos* e  $F_0, F_1, \dots, F_r$  são os *parâmetros intensivos entrópicos*. Por outro lado, se a energia interna é considerada dependente e a entropia independente, isto é, se  $U = U(S, \dots, X_k, \dots)$  é a relação fundamental escolhida, diz-se que a referida análise é feita na *representação da energia*. Neste caso, as variáveis  $S, X_1, \dots, X_r$  são chamadas de *parâmetros extensivos energéticos*, enquanto que  $T, P_1, \dots, P_r$  são os *parâmetros intensivos energéticos*.

## 2.5 Condições necessárias para o equilíbrio termodinâmico

Nesta seção usa-se o postulado da máxima entropia para desenvolver as condições necessárias para o equilíbrio termodinâmico, equilíbrio térmico, mecânico e com relação ao fluxo de matéria.

### 2.5.1 Equilíbrio térmico

Seja um sistema composto isolado constituído de dois subsistemas simples separados por uma parede rígida e impermeável ao fluxo de matéria, mas que permita o fluxo de calor (ver Figura 2.1). Neste caso, o volume e o número de moles de cada subsistema simples não variam durante o processo, mas as energias  $U^{(1)}$  e  $U^{(2)}$  estão livres para mudarem sujeitas

apenas a condição de restrição  $U^{(1)} + U^{(2)} = U = \text{constante}$ , a qual decorre do fato do sistema composto estar isolado do meio ambiente.

Suponha que o sistema referido acima atingiu um estado de equilíbrio, onde se pretende saber os novos valores de  $U^{(1)}$  e  $U^{(2)}$ . De acordo com o postulado da máxima entropia,  $U^{(1)}$  e  $U^{(2)}$  procurados são aqueles que maximizam a entropia do sistema composto sujeito à restrição  $U^{(1)} + U^{(2)} = U = \text{constante}$ . Em outras palavras, são os valores que resolvem o seguinte problema de otimização:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } U, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \text{ e } V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)} \text{ e } U^{(2)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}, U^{(2)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeito a } U^{(1)} + U^{(2)} = U. \end{array} \right.$$

Esse problema possui restrições de igualdade que podem ser substituídas na função objetivo  $S$ , obtendo-se o seguinte problema de otimização sem restrições, equivalente ao anterior,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } U, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \text{ e } V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U - U^{(1)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}). \end{array} \right.$$

Assim, obtido  $U^{(1)}$ , o valor de  $U^{(2)}$  fica automaticamente determinado pela restrição  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$ .

A condição necessária, mas não suficiente, para a solução do problema irrestrito considerado acima é o gradiente de  $S$  ser nulo, ou seja,

$$\nabla S = 0. \tag{2.17}$$

No presente caso,  $S$  foi reduzida a uma função de uma variável. Assim,

$$\nabla S = \frac{\partial S}{\partial U^{(1)}},$$

onde, pela regra da cadeia,

$$\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} = \left( \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right) + \left( \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right) \left( \frac{\partial (U - U^{(1)})}{\partial U^{(1)}} \right) = \frac{1}{T^{(1)}} + \frac{1}{T^{(2)}} (-1) = \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}$$

Portanto, a condição necessária de otimalidade de primeira ordem, equação (2.17), torna-se

$$\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0. \quad (2.18)$$

Esta é a condição de equilíbrio procurada. Nota-se que, se a relação fundamental de cada subsistema é conhecida, então  $\frac{1}{T^{(1)}}$  é uma função conhecida da variável  $U^{(1)}$ . Da mesma forma, devido à substituição  $U_2 = U - U_1$  feita em  $S^{(2)}$ , tem-se que  $\frac{1}{T^{(2)}}$  é também unicamente uma função da variável  $U^{(1)}$ . Assim, a Eq. (2.18) representa uma equação, possivelmente não-linear, na variável  $U^{(1)}$ . A sua solução determina o valor de  $U^{(1)}$ , e conseqüentemente um valor para  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$ , os quais satisfazem a condição de otimalidade descrita em (2.17). Estes valores são apenas “candidatos” à solução do problema de maximização referido anteriormente. Para que eles sejam considerados de fato maximizadores (locais) devem satisfazer também a condição suficiente de otimalidade de segunda ordem

$$\nabla^2 S < 0 \text{ (matriz Hessiana de } S \text{ negativa definida)}. \quad (2.19)$$

O que equivale afirmar que todos os autovalores da matriz  $\nabla^2 S$  são negativos. No caso do problema acima,  $\nabla^2 S$  se reduz a

$$\nabla^2 S = \frac{\partial^2 S}{\partial (U^{(1)})^2}.$$

Assim,  $U_*^{(1)}$  satisfaz (localmente) o problema de maximização sem restrição dado anteriormente se, e somente se,

$$\frac{\partial S(U_*^{(1)})}{\partial U^{(1)}} = 0$$

e

$$\frac{\partial^2 S(U_*^{(1)})}{\partial (U^{(1)})^2} < 0.$$

Neste caso uma solução (local) do problema original é dada por  $(U_*^{(1)}, U_*^{(2)})$  onde

$$U_*^{(2)} = U - U_*^{(1)}.$$

A Eq. (2.18) pode ser reescrita como

$$T^{(1)} = T^{(2)}. \tag{2.20}$$

A relação indicada na Eq. (2.20) diz que: *o estado de equilíbrio de um sistema composto isolado, submetido a um processo onde a única mudança é a troca de calor entre os subsistemas constituintes, é caracterizado pelo fato dos subsistemas possuírem a mesma temperatura de equilíbrio.*

Assim, se dois subsistemas simples estão separados por uma parede diatérmica então o calor deve fluir de um sistema para outro até que eles atinjam a mesma temperatura. Esta predição do comportamento térmico do estado de equilíbrio dos dois sistemas simples concorda inteiramente com o conceito intuitivo sobre a temperatura, mostrando que a definição de temperatura dada na Seção 2.3 não entra em contradição com a intuição física. Muito pelo contrário, vem ao encontro deste conceito intuitivo, sendo na realidade a sua formulação matemática.

### 2.5.2 Equilíbrio mecânico

Considere um sistema composto isolado formado por dois subsistemas simples que se encontram separados por uma parede móvel e diatérmica, a qual é impermeável ao fluxo de matéria. Neste caso, os valores dos números de moles de cada componente químico, em cada subsistema, são constantes conhecidas. Enquanto que os valores dos parâmetros  $U^{(1)}, U^{(2)}$  e  $V^{(1)}, V^{(2)}$  podem variar durante o processo, sujeitos apenas às restrições de igualdade  $U^{(1)} + U^{(2)} = U$  e  $V^{(1)} + V^{(2)} = V$ .

Neste caso, os valores de  $U^{(1)}, U^{(2)}$  e  $V^{(1)}, V^{(2)}$  no estado de equilíbrio são aqueles que resolvem o seguinte problema de maximização, com restrições lineares de igualdade e de desigualdades estritas,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } U, V, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \text{ e } N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)}, U^{(2)}, V^{(1)} \text{ e } V^{(2)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}, U^{(2)}, V^{(1)}, V^{(2)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeito a } \left\{ \begin{array}{l} U^{(1)} + U^{(2)} = U \\ V^{(1)} + V^{(2)} = V \\ V^{(1)} > 0 \text{ e } V^{(2)} > 0. \end{array} \right. \end{array} \right.$$

Novamente, substituindo-se as restrições lineares de igualdade na função objetivo  $S$  obtém-se o seguinte problema de otimização sem restrições de igualdade, mas apenas com restrições estritas de desigualdades:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } U, V, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \text{ e } N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)} \text{ e } V^{(1)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}, V^{(1)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U - U^{(1)}, V - V^{(1)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeita a } V^{(1)} > 0 \text{ e } V^{(2)} > 0. \end{array} \right.$$

Obtidos  $U^{(1)}$  e  $V^{(1)}$ , os valores de  $U^{(2)}$  e  $V^{(2)}$  são calculados pelas restrições  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$  e  $V^{(2)} = V - V^{(1)}$ .

Desta vez a condição necessária de otimalidade de primeira ordem, Eq. (2.17), toma a forma

$$\nabla S = \left( \frac{\partial S}{\partial U^{(1)}}, \frac{\partial S}{\partial V^{(1)}} \right)^T = 0, \quad (2.21)$$

onde, pela regra da cadeia, tem-se

$$\frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \frac{\partial (U - U^{(1)})}{\partial U^{(1)}} = \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}},$$

$$\frac{\partial S}{\partial V^{(1)}} = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \frac{\partial (V - V^{(1)})}{\partial V^{(1)}} = \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}.$$

Portanto, a equação vetorial (2.21) pode ser escrita na forma

$$\begin{cases} \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \\ \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \end{cases} \quad (2.22)$$

O sistema (2.22) representa a condição de equilíbrio procurada. Se a relação fundamental de cada subsistema é conhecida, então  $\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}$  e  $\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}$  são funções conhecidas das variáveis  $U^{(1)}$  e  $V^{(1)}$ . Assim, as expressões na Eq. (2.22) constituem um sistema de duas equações, possivelmente não lineares, com duas variáveis  $U^{(1)}$  e  $V^{(1)}$ . A sua solução determina valores de  $U^{(1)}$  e  $V^{(1)}$  (e conseqüentemente valores de  $U^{(2)}$  e  $V^{(2)}$  dados por  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$  e  $V^{(2)} = V - V^{(1)}$ ), que satisfazem à condição de otimalidade (2.17). Enfatiza-se novamente que tais valores  $U^{(1)}$  e  $V^{(1)}$  são apenas “candidatos” à solução do último problema de maximização referido. Para que eles sejam considerados maximizadores (locais) devem satisfazer também a condição (2.19).

O sistema (2.22) pode ser escrito na forma

$$T^{(1)} = T^{(2)}, \quad (2.23)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)}. \quad (2.24)$$

A Eq. (2.23) expressa a condição de equilíbrio térmico resultante do fluxo de calor através de uma parede diatérmica, já estudada anteriormente. A Eq. (2.24), a qual indica a igualdade entre os valores da pressão dos subsistemas, é uma nova condição de equilíbrio, chamada de condição de equilíbrio mecânico, introduzida pelo fato da parede ser móvel.

Nota-se que a relação mostrada na Eq. (2.24) é precisamente o resultado esperado com base no conhecimento de física elementar, o que colabora para identificar a função  $P$  (definida na Seção 2.3) com a pressão comumente usada.

### 2.5.3 Equilíbrio com relação ao fluxo de matéria

Considerações relacionadas com o fluxo de matéria fornecem um “insight” sobre a natureza do potencial químico. Considere o estado de equilíbrio de um sistema composto, isolado e formado por dois subsistemas simples separados por uma parede rígida e diatérmica, permeável somente a um tipo de material. Considere que a matéria capaz de atravessar essa parede é a substância cujo número de moles é  $N_i$ , por exemplo. Assim, a parede é impermeável a todos os outros componentes químicos representados por  $N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_r$ .

Pretende-se determinar os valores de  $U^{(1)}, U^{(2)}$  e  $N_i^{(1)}, N_i^{(2)}$  no estado de equilíbrio, supondo-se que nesse estado o componente  $i$  está presente em ambos os subsistemas. Neste caso, o problema de otimização derivado do princípio da máxima entropia toma a seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } U, N_i, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_{i-1}^{(1)}, N_{i+1}^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \text{ e } V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_{i-1}^{(2)}, N_{i+1}^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)}, U^{(2)}, N_i^{(1)}, N_i^{(2)} \text{ a fim de} \\ \text{maximizar } S(U^{(1)}, U^{(2)}, N_1^{(1)}, N_i^{(2)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeito a } \begin{cases} U^{(1)} + U^{(2)} = U \\ N_i^{(1)} + N_i^{(2)} = N_i \\ N_i^{(1)} > 0 \text{ e } N_i^{(2)} > 0. \end{cases} \end{array} \right.$$

O problema de maximização acima, com restrições lineares de igualdade e desigualdade estritas, pode ser transformado num problema de maximização sem restrições de igualdade. Substituindo as restrições  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$  e  $N_i^{(2)} = N_i - N_i^{(1)}$  na função objetivo  $S$ , obtém-se

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } U, N_i, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_{i-1}^{(1)}, N_{i+1}^{(1)}, \dots, N_r^{(1)} \text{ e } V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_{i-1}^{(2)}, N_{i+1}^{(2)}, \dots, N_r^{(2)} \\ \text{determinar } U^{(1)}, N_i^{(1)} \text{ a fim de maximizar} \\ S(U^{(1)}, N_i^{(1)}) = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}) + S^{(2)}(U - U^{(1)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots, N_i - N_i^{(1)}, \dots, N_r^{(2)}) \\ \text{sujeito a } N_i^{(1)} > 0 \text{ e } N_i^{(2)} > 0. \end{array} \right.$$

Obtidos  $U^{(1)}$  e  $N_i^{(1)}$ , os valores de  $U^{(2)}$  e  $N_i^{(2)}$  ficam determinados através das restrições  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$  e  $N_i^{(2)} = N_i - N_i^{(1)}$ .

A condição necessária de primeira ordem para esse problema de maximização sem restrições de igualdades e com restrições de desigualdade estritas é dada por:

$$\nabla S = \left( \frac{\partial S}{\partial U^{(1)}}, \frac{\partial S}{\partial N_i^{(1)}} \right)^T = 0, \quad (2.25)$$

onde

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} &= \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}, \\ \frac{\partial S}{\partial N_i^{(1)}} &= \frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_i^{(1)}} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_i^{(2)}} \frac{\partial (N_i - N_i^{(1)})}{\partial N_i^{(1)}} = \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}}. \end{aligned}$$

Assim, a Eq. (2.25) pode ser reescrita na forma

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} = 0 \\ \frac{\mu_i^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu_i^{(2)}}{T^{(2)}} = 0 \end{array} \right. \quad (2.26)$$

Dadas as relações fundamentais de cada subsistema termodinâmico, o sistema (2.26) é completamente conhecido, sendo constituído de duas equações, possivelmente não lineares, nas variáveis  $U^{(1)}$  e  $N_i^{(1)}$ . A solução desse sistema fornece valores de  $U^{(1)}$  e  $N_i^{(1)}$  (e conseqüente valores de  $U^{(2)}$  e  $N_i^{(2)}$  dados por  $U^{(2)} = U - U^{(1)}$  e  $N_i^{(2)} = N_i - N_i^{(1)}$ ), que satisfazem à condição de otimalidade mostradas na Eq. (2.17). Para que eles sejam considerados maximizadores (locais) devem satisfazer também a condição indicada na Eq. (2.19).

Combinando as expressões descritas no sistema (2.26) chega-se à condição de equilíbrio com relação ao fluxo de massa

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}. \quad (2.27)$$

A relação mostrada na Eq. (2.27) ajuda a entender o significado físico da função potencial químico do componente  $i$ . De fato, tal função pode ser vista como uma medida do potencial para a transferência de massa deste componente entre os subsistemas. Se  $\mu_i^{(1)}$  é diferente de  $\mu_i^{(2)}$ , então certamente haverá uma transferência espontânea de massa do componente químico  $i$  entre os subsistemas. Tal processo de transferência só terminará quando  $\mu_i^{(1)}$  for igual a  $\mu_i^{(2)}$ , ou quando alguma restrição interna apropriada for imposta aos subsistemas constituintes.

## 2.6 A identidade de Gibbs-Duhem

A propriedade de homogeneidade de primeira ordem da relação fundamental permite escrevê-la em uma forma particularmente conveniente, a forma de Euler. Com efeito, dado  $\lambda > 0$  tem-se que

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r).$$

Derivando ambos os membros dessa equação com respeito à  $\lambda$ , obtém-se, pela regra da cadeia:

$$\frac{\partial U}{\partial S}(\lambda S, \dots, \lambda N_r)S + \frac{\partial U}{\partial V}(\lambda S, \dots, \lambda N_r)V + \sum_{j=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_j}(\lambda S, \dots, \lambda N_r)N_j = U(S, \dots, N_r)$$

Fazendo  $\lambda = 1$  na equação acima, chega-se a seguinte equação:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)V + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)N_j = U.$$

Agora usando as definições de  $T$ ,  $P$  e  $\mu_i$  pode-se escrever a última equação na forma

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r. \quad (2.28)$$

A equação (2.28) é chamada de *equação de Euler*.

Usando-se um procedimento semelhante, pode-se mostrar que na representação da entropia a equação de Euler toma a forma

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \sum_{j=1}^r \left(\frac{\mu_j}{T}\right)N_j. \quad (2.29)$$

A equação (2.28) diz que os parâmetros intensivos  $T, P$  e  $\mu_j$  ( $\forall j = 1, 2, \dots, r$ ) não são todos independentes. Existe uma relação entre eles, a qual é uma consequência da propriedade de homogeneidade da relação fundamental.

Diferencia-se a Eq. (2.28) obtendo-se

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i + \sum_{j=1}^r N_j d\mu_j. \quad (2.30)$$

Substituindo-se a Eq. (2.5) na Eq. (2.30), chega-se à importante equação, conhecida como identidade de Gibbs-Duhem,

$$SdT - VdP + N_1d\mu_1 + \dots + N_r d\mu_r = 0. \quad (2.31)$$

## 2.7 O espaço das configurações termodinâmicas

Para descrever de forma geométrica o conceito de *estado termodinâmico*, e com isso ilustrar possíveis processos, é útil definir o que se entende por *espaço das configurações termodinâmicas*. O espaço das configurações termodinâmicas de um sistema simples é o espaço gerado pelas direções dos eixos coordenados correspondentes à variável entropia  $S$  e aos parâmetros extensivos  $U, V, N_1, \dots, N_r$  do sistema. Assim, a relação fundamental do sistema  $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$  define uma hiper-superfície no espaço das configurações termodinâmicas, como indicado na Figura 2.2.

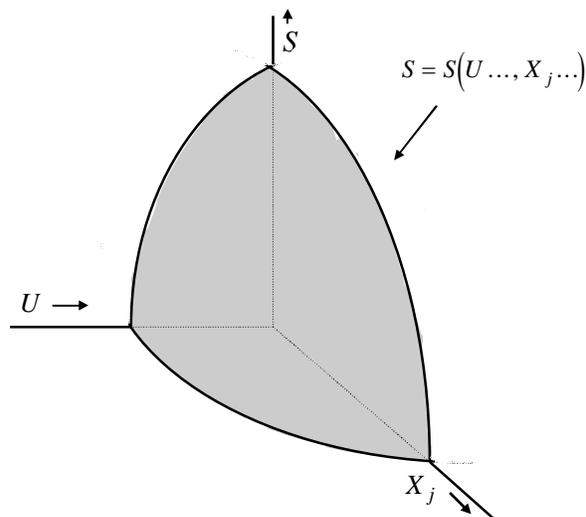


Figura 2.2: Uma hiper-superfície no espaço das configurações de um sistema simples.

Nota-se que a Figura 2.2 está coerente com o fato da entropia, vista como uma função unicamente da variável  $U$ , ser crescente, isto é,  $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} > 0$ .

Nota-se também que cada ponto no espaço das configurações termodinâmicas representa um estado de equilíbrio do sistema.

A relação fundamental de um sistema composto pode ser representada por uma hiper-superfície no espaço das configurações termodinâmicas, cujos eixos coordenados

correspondem aos parâmetros extensivos de todos os subsistemas simples constituintes. Para um sistema composto, formado por apenas dois subsistemas simples, os eixos coordenados podem ser associados à entropia total  $S = S^{(1)} + S^{(2)}$  e aos parâmetros extensivos dos dois subsistemas. Uma maneira alternativa, e às vezes mais conveniente, consiste na escolha da entropia total  $S$  dos parâmetros extensivos do primeiro subsistema  $U^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots, N_r^{(1)}$  e dos parâmetros extensivos do sistema composto  $U, V, N_1, \dots, N_r$ , onde  $U = U^{(1)} + U^{(2)}$ ,  $V = V^{(1)} + V^{(2)}$  e  $N_j = N_j^{(1)} + N_j^{(2)}$ ; para todo  $j = 1, 2, \dots, r$ . Uma seção apropriada do espaço das configurações termodinâmicas de um sistema composto, assim descrito, é esboçada na Figura 2.3.

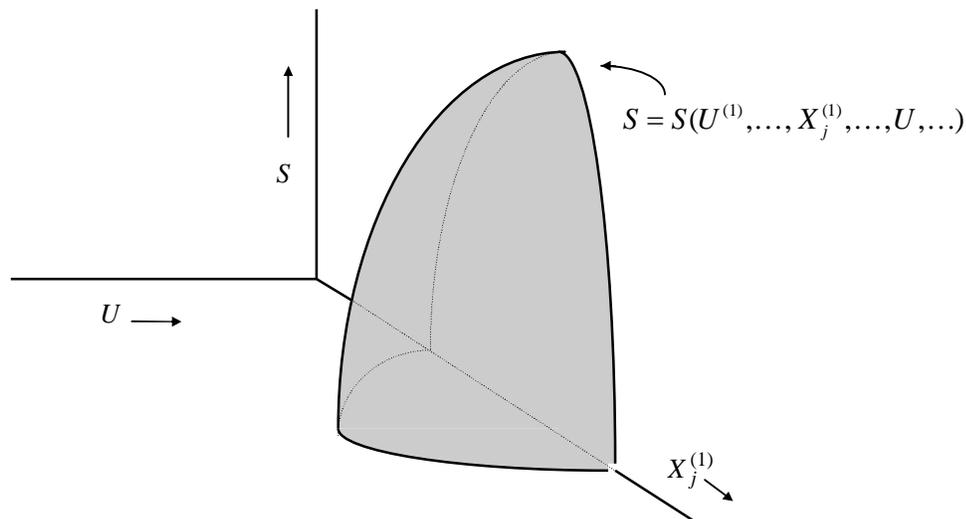


Figura 2.3: Uma hiper-superfície no espaço das configurações de um sistema composto.

Considera-se uma curva arbitrária tomada sobre a hiper-superfície da Figura 2.4 (a seguir), ligando um estado inicial a um estado terminal. Uma tal curva é chamada de *lugar geométrico quase-estático* ou de *processo quase-estático*. Assim, um processo quase-estático é na realidade uma sequência densa (não discreta) de estados de equilíbrio. Deve ser enfatizado que um processo quase-estático é um conceito idealizado que difere muito de um processo real. De fato, um processo real envolve estados de equilíbrio e de não-equilíbrio, os quais não possuem representação no espaço das configurações termodinâmicas. Mais ainda, um processo quase-estático, em contraste com um processo real, não envolve considerações relacionadas com taxa de variação, velocidade ou tempo. Portanto, um processo quase-

estático é uma sequência ordenada e densa de estados de equilíbrio, enquanto que um processo real é uma sequência temporal de estados de equilíbrio e não-equilíbrio.

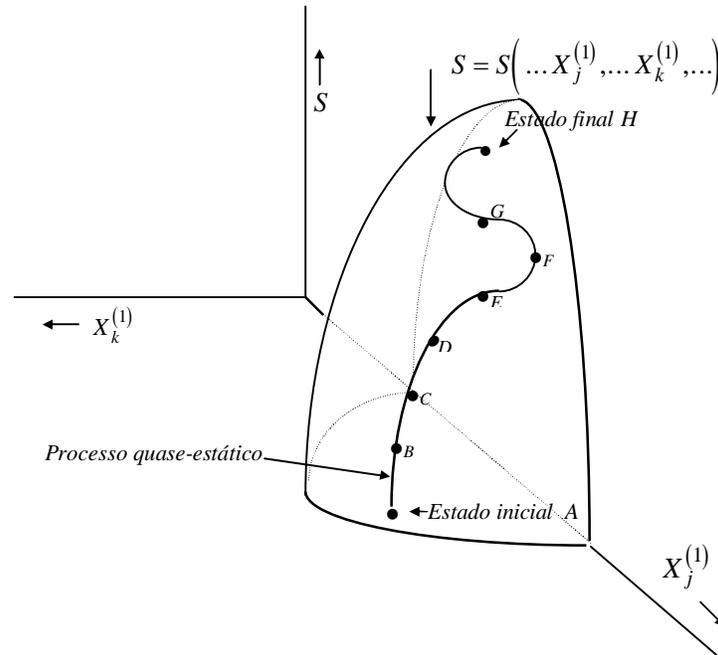


Figura 2.4: Um processo quase-estático no espaço das configurações termodinâmicas.

Apesar de nenhum processo real ser idêntico a um processo quase-estático, no entanto, é possível achar um meio de construir processos reais que possam ser aproximados por processos quase-estáticos. Mais precisamente, é possível conduzir um sistema através de uma sequência de estados que coincidam, em um número desejado de pontos, com um dado processo quase-estático. Para ilustrar, considera-se um sistema que originalmente encontra-se no estado  $A$  da Figura 2.4, e observa-se o lugar geométrico quase-estático passando através dos pontos  $A, B, C, \dots, H$ . Suponha que uma restrição interna do sistema foi removida de modo a se iniciar um processo que conduz o sistema do estado de equilíbrio  $A$  para o estado de equilíbrio  $B$ , sem passar por nenhum outro ponto ao longo da curva que liga o ponto  $A$  ao ponto  $B$ . O sistema desaparece a partir do ponto  $A$  e subsequentemente reaparece no ponto  $B$ , tendo passado por estados de não-equilíbrio, não representados na Figura 2.4. Se a restrição é novamente relaxada, fazendo o estado de equilíbrio  $C$  acessível, o sistema desaparece a partir do ponto  $B$  e torna a reaparecer no estado  $C$ . Com a repetição desse procedimento chega-se aos estados de equilíbrio  $D, E, \dots, H$ . Assim, através de uma sucessão de processos reais constrói-se um processo que é uma aproximação do lugar geométrico

quase-estático abstrato mostrado na Figura 2.4. Espaçando os pontos  $A, B, C, \dots$  ao longo do lugar geométrico quase-estático, de forma que eles estejam arbitrariamente próximos uns dos outros, obtém-se uma sequência de estados de equilíbrio oriunda de um processo real e aproximando de forma arbitrária o dado processo quase-estático.

O espaço das configurações termodinâmicas é útil para tornar mais preciso o conceito de reversibilidade. Para isso, considere um sistema *isolado* que é conduzido ao longo da sequência de estados de equilíbrio  $A, B, C, \dots, H$  que aproxima um lugar geométrico quase-estático. O sistema é induzido a ir de  $A$  para  $B$  pela remoção de uma restrição interna, e chega a  $B$  se, e somente se, o estado  $B$  possuir a máxima entropia entre todos os estados acessíveis. Em particular o estado  $B$  deve possuir entropia maior do que a entropia do estado  $A$ . Assim, o processo físico que une os estados  $A$  e  $B$ , de um sistema isolado, possui uma única direção. Ela aponta do estado  $A$ , de menor entropia, para o estado  $B$ , de maior entropia, e nunca inversamente. Tais processos são aqueles que se denominam de *irreversíveis*. O caso limite de um processo quase-estático, no qual o crescimento da entropia se faz de uma forma arbitrariamente pequena, é chamado de processo *reversível*. Para tal processo a entropia final é, essencialmente, igual a entropia inicial, e, portanto, considera-se que o processo pode ser revertido na direção oposta, veja a Figura 2.5.

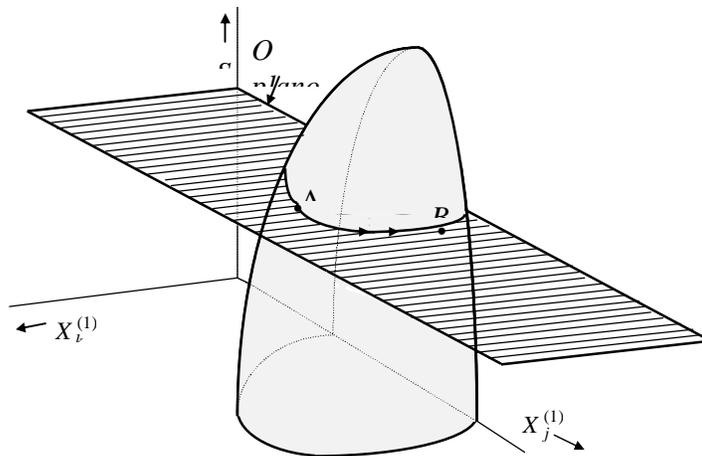


Figura 2.5: Um processo reversível ao longo de um lugar geométrico quase-estático isentrópico.

Em resumo tem-se que: um lugar geométrico quase-estático pode ser aproximado por um processo real, realizado sobre um sistema isolado, somente se a entropia é monotonicamente não-decrescente ao longo do lugar geométrico quase-estático.

## **2.8 Formulações alternativas**

O postulado da máxima entropia dá origem a uma variedade de teoremas com conteúdos mais específicos, e especializados para várias classes de processos. Para facilitar o desenvolvimento desses resultados, aqui são abordados aspectos formais de uma teoria que permite que certos conteúdos sejam reformulados de várias formas matematicamente equivalentes. Cada uma dessas formulações alternativas é particularmente conveniente para se obter modelos para tipos particulares de problemas termodinâmicos. A arte da modelagem termodinâmica reside em grande parte na seleção do formalismo teórico que mais incisivamente aborda o dado problema. Na formulação termodinâmica apropriada o problema tende a ser notadamente simples, enquanto que numa formulação inapropriada ele tende a ser notadamente complicado.

### **2.8.1 Os princípios da máxima entropia e da mínima energia interna**

Anteriormente foram consideradas duas representações alternativas, a representação da energia interna e a representação da entropia. Mas, o princípio básico de extremo foi formulado somente para a representação da entropia. Se, realmente, essas duas representações ocupam lugares paralelos na teoria da termodinâmica de Gibbs, então deve existir um princípio de extremo para a representação da energia interna, análogo ao princípio da máxima entropia. Na realidade, existe tal princípio de extremo e é chamado princípio da mínima energia interna. Esse princípio é equivalente ao princípio da máxima entropia, ou seja, pode ser trocado por ele.

Como será visto a seguir, o princípio da máxima entropia afirma que o estado de equilíbrio é aquele onde o sistema possui a máxima entropia, para um dado valor da energia

interna total. Por outro lado, o princípio da mínima energia interna afirma que o estado de equilíbrio é aquele onde o sistema possui a mínima energia interna, para um dado valor da entropia total.

A Figura 2.6 mostra uma seção do espaço das configurações termodinâmicas de um sistema composto. Os eixos  $S$  e  $U$  correspondem, respectivamente, à entropia total e à energia interna total do sistema composto, e o eixo  $X_j^{(1)}$  corresponde a um parâmetro extensivo particular do primeiro sistema. Os outros eixos, não mostrado explicitamente na Figura 2.6, são  $U^{(1)}$ ,  $X_j$  e outros pares do tipo  $X_k^{(1)}$ ,  $X_k$ .

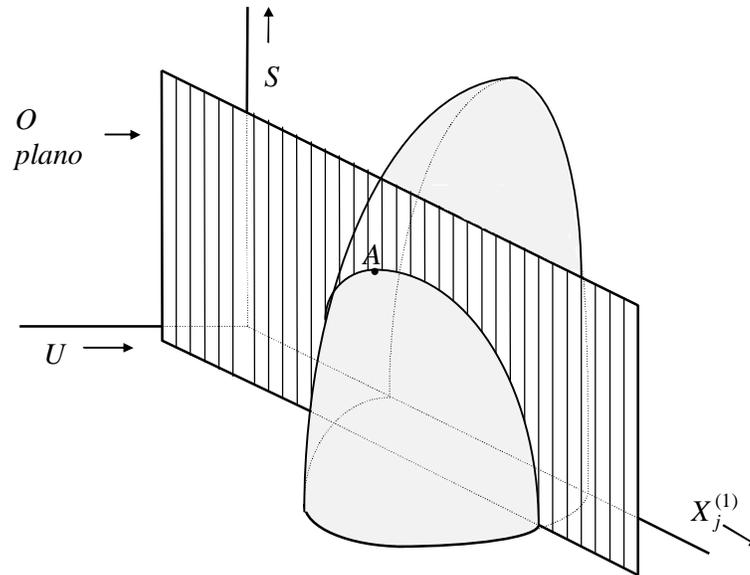


Figura 2.6: O estado de equilíbrio  $A$  como um ponto de máximo de  $S$  para  $U$  constante.

Na Figura 2.6 a energia total de um sistema composto é uma constante determinada por uma condição de restrição  $U = U_0$ , oriunda do fato do sistema ser isolado. A representação geométrica dessa condição de restrição garante que o estado de equilíbrio do sistema está sobre o plano  $U = U_0$ . A relação fundamental do sistema é representada pela superfície mostrada nessa figura. Assim, o ponto que representa o estado de equilíbrio do sistema deve estar sobre a curva de interseção do plano  $U = U_0$  com a superfície. Se o parâmetro  $X_j^{(1)}$  não possui restrição, o estado de equilíbrio é o estado particular que maximiza a entropia ao longo da curva de interseção, ou seja, o ponto  $A$  da Figura 2.6.

A representação do estado de equilíbrio  $A$  como um estado de mínima energia interna para um dado valor de entropia,  $S = S_0$  é ilustrado na Figura 2.7. Através do ponto de equilíbrio  $A$  traça-se o plano  $S = S_0$ , o qual determina uma curva de interseção com a superfície da relação fundamental. Essa curva é formada por uma família de estados de equilíbrio possuindo entropia constante,  $S = S_0$ . O estado de equilíbrio  $A$  é o estado que minimiza a energia interna ao longo da curva de interseção do plano  $S = S_0$  com a superfície.

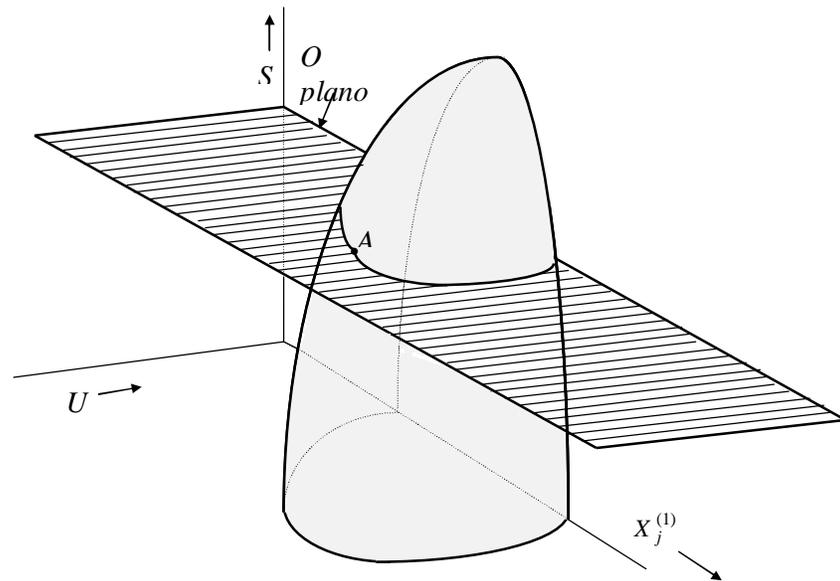


Figura 2.7: O estado de equilíbrio  $A$  como um ponto de mínimo de  $U$  para  $S$  constante.

Essa argumentação, que objetiva criar imagens geométricas a respeito da equivalência entre o princípio da máxima entropia e o princípio da mínima energia, depende claramente da forma geométrica da superfície da relação fundamental, como indicado nas Figuras 2.6 e 2.7. A forma da superfície mostrada nestas figuras é determinada pelo postulado da máxima entropia o qual garante  $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$  e que  $U$  como uma função unicamente da variável  $S$  é contínua.

Até agora se tornou plausível, mas não foi demonstrado, que os dois princípios seguintes são equivalentes.

**Princípio da Máxima Entropia:** *No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema são aqueles que maximizam a entropia total do sistema sob um dado valor fixado para a energia interna total.*

**Princípio da Mínima Energia Interna:** *No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema são aqueles que minimizam a energia total do sistema sob um dado valor fixado para a entropia total.*

Matematicamente, o princípio da máxima entropia afirma que no estado de equilíbrio os valores dos parâmetros  $V, N_1, \dots, N_r$  de um sistema composto são aqueles que resolvem o seguinte problema de otimização:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dado } U_0 \text{ encontrar } V, N_1, \dots, N_r \text{ a fim de} \\ \text{Maximizar } S = S(U_0, V, N_1, \dots, N_r) \\ \text{Sujeito a } U = U_0, \\ V > 0 \text{ e } N_j > 0; j = 1, 2, \dots, r \end{array} \right.$$

De maneira semelhante, o princípio da mínima energia interna garante que no estado de equilíbrio os valores dos parâmetros  $V, N_1, \dots, N_r$  são aqueles que resolvem o problema seguinte:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dado } S_0 \text{ encontrar } V, N_1, \dots, N_r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } U = U(S_0, V, N_1, \dots, N_r) \\ \text{Sujeito a } S = S_0, \\ V > 0 \text{ e } N_j > 0; j = 1, 2, \dots, r \end{array} \right.$$

Denotando-se os parâmetros extensivos diferentes de  $S$  e  $U$  por  $X_k$ , com  $k = 1, 2, \dots, t$ , tem-se  $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$  e  $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ . O princípio da máxima entropia afirma que os valores das variáveis  $X_1, \dots, X_t$  no estado de equilíbrio são tais que resolvem, essencialmente, o seguinte problema de maximização:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{maximizar } S = S(U, X_1, \dots, X_t) \\ \text{sujeito a } U = U_0 = \text{constante} \end{array} \right. \quad (2.32-a)$$

O princípio da mínima energia afirma que na formulação da energia interna esses valores são tais que resolvem o problema de minimização

$$\begin{cases} \text{minimizar } U = U(S, X_1, \dots, X_t) \\ \text{sujeito a } S = S_0 = \text{constante} \end{cases} \quad (2.33-a)$$

Anteriormente, sem perda de generalidades, considerou-se que uma troca de variáveis foi feita de tal forma que  $-\infty < X_k < +\infty$ , para todo  $k = 1, 2, \dots, t$ , o que justifica a exclusão das restrições de desigualdades.

O problema (2.32-a) pode ser reformulado, de maneira equivalente, como um problema de maximização sem restrição de igualdade,

$$\text{maximizar } S = S(U_0, X_1, \dots, X_t). \quad (2.32-b)$$

Seguindo esse procedimento, o problema (2.33-a) pode ser reescrito como um problema de minimização sem restrição,

$$\text{minimizar } U = U(S_0, X_1, \dots, X_t). \quad (2.33-b)$$

Agora será demonstrada a equivalência entre os dois princípios. Isso será feito provando-se que todo ponto  $X = (X_1, X_2, \dots, X_t)^T$  que resolve (localmente) o problema de maximização (2.32-b) resolve também (localmente) o problema de minimização (2.33-b).

Da relação funcional descrita no problema (2.32-b) e do Postulado III pode-se escrever

$$U(S, X_1, \dots, X_t) = U_0 = \text{constante}.$$

Logo, diferenciando-se ambos os lados dessa equação, obtém-se, para todo  $k = 1, 2, \dots, t$ ,

$$0 = \frac{\partial U_0}{\partial X_k} = \frac{\partial U(S, X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k}$$

Como  $S = S(U_0, X_1, \dots, X_t)$ , então pela regra da cadeia

$$0 = \frac{\partial U_0}{\partial X_k} = \frac{\partial U(S, X_1, \dots, X_t)}{\partial S} \frac{\partial S(S, X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k} + \frac{\partial U(X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k}, \quad (2.34)$$

ou seja, para todo  $k = 1, 2, \dots, t$  ocorre

$$\frac{\partial U(X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k} = -T \frac{\partial S(X_1, \dots, X_t)}{\partial X_k}. \quad (2.35)$$

A Eq. (2.35) pode ser escrita em uma notação vetorial como segue,

$$\nabla U(X) = -T \nabla S(X). \quad (2.36)$$

Por outro lado, derivando-se a eq. (2.35) com relação a  $X_j$ , para  $j = 1, 2, \dots, t$ , obtém-se

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial X_k} = - \left( \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial^2 S}{\partial X_j \partial X_k} + \frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial S} \frac{\partial S}{\partial X_k} \right),$$

isto é, para todo  $j, k = 1, 2, \dots, t$  tem-se

$$\frac{\partial^2 U}{\partial X_j \partial X_k} = - \left( T \frac{\partial^2 S}{\partial X_j \partial X_k} + \frac{\partial T}{\partial X_j} \frac{\partial S}{\partial X_k} \right). \quad (2.37)$$

A Eq. (2.37) pode também ser escrita na seguinte notação matricial,

$$\nabla^2 U(X) = - \left( T \nabla^2 S(X) + \nabla T(X) \nabla S^T(X) \right). \quad (2.38)$$

Como antes, o símbolo  $\nabla^2 U$  denota a matriz Hessiana de  $U$ .

Assim, se  $X^* = (X_1^*, \dots, X_t^*)^T$  é um minimizador (local) do problema (2.32-b), ou seja, se  $X^*$  satisfaz as condições de otimalidade de primeira e segunda ordens, dadas por

$$\nabla S(X^*) = 0 \quad (\text{Gradiente nulo em } X^*)$$

e

$$\nabla^2 S(X^*) < 0 \quad (\text{Hessiana negativa definida em } X^*),$$

então das Eqs. (2.36) e (2.38) obtém-se

$$\nabla U(X^*) = -T \nabla S(X^*) = 0,$$

$$\nabla^2 U(X^*) = -T \nabla^2 S(X^*) + \nabla T(X^*) \nabla S^T(X^*) = -T \nabla^2 S(X^*). \quad (2.39)$$

Como  $T = \frac{\partial U}{\partial S} > 0$  e a matriz  $\nabla^2 S(X^*)$  é negativa definida então da Eq. (2.39) tem-se que a

Hessiana  $\nabla^2 U(X^*)$  é positiva definida. Resumindo, obteve-se

$$\nabla U(X^*) = 0,$$

$$\nabla^2 U(X^*) > 0.$$

Isso mostra que todo maximizador (local) do problema (2.32) é também um minimizador (local) do problema (2.33). A recíproca é provada de maneira inteiramente análoga. Conclui-se, dessa forma, que  $X^*$  satisfaz (localmente) o princípio da máxima entropia se, e somente se,  $X^*$  satisfaz (localmente) o princípio da mínima energia interna.

## 2.8.2 A transformada de Legendre

Em ambas representações, da entropia e da energia interna, os parâmetros extensivos são tomados como as variáveis independentes, enquanto que os parâmetros intensivos surgem como conceitos derivados e dependentes dessas variáveis. Esse procedimento, no entanto, está muitas vezes em confronto direto com as situações práticas encontradas nos laboratórios, onde os parâmetros intensivos são mais facilmente medidos e controlados. Em vista disso, os experimentalistas preferem realizar seus trabalhos considerando os parâmetros intensivos como sendo as variáveis independentes, enquanto que os parâmetros extensivos são considerados, operacionalmente, como quantidades dependentes. Por exemplo, comparando a entropia com a temperatura nota-se que não existe nenhum instrumento prático para medir e

controlar a entropia, enquanto que termômetros, usados para medir a temperatura, são equipamentos comuns em qualquer laboratório.

O problema que surge com a aparente contradição entre o procedimento prático e a teoria desenvolvida até aqui é facilmente resolvido. De fato, o formalismo matemático apresentado nas seções precedentes pode ser feito de maneira a satisfazer tais exigências práticas, sem que a estrutura e as propriedades obtidas até este instante sejam prejudicadas. Isso é realizado com o emprego da *transformada de Legendre*. A aplicação (parcial) dessa transformada na função energia interna fornece novas relações fundamentais, as quais são funções que dependem de certos parâmetros intensivos.

O aspecto puramente formal deste problema é o seguinte: considerando-se uma equação (relação fundamental) da forma

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t), \quad (2.40)$$

deseja-se encontrar um método por meio do qual as derivadas

$$P_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial X_k}, \quad (2.41)$$

possam ser consideradas como variáveis independentes, sem sacrificar qualquer informação contida na dada relação fundamental, Eq. (2.40). Para simplificar, considera-se inicialmente o problema matemático no qual  $Y$  é uma função de uma única variável  $X$ , ou seja,

$$Y = Y(X). \quad (2.42)$$

Geometricamente, a relação fundamental (2.42) é representada por uma curva no plano com coordenadas  $X$  e  $Y$ , veja a Figura 2.8, onde, obviamente, a derivada

$$P(X) \equiv \frac{\partial Y(X)}{\partial X} \quad (2.43)$$

é a inclinação da reta tangente à referida curva no ponto  $(X, Y)$ .

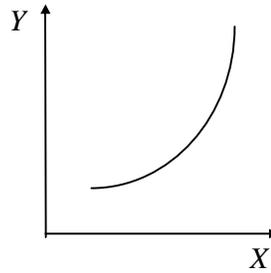


Figura 2.8: Gráfico da função  $Y = Y(X)$ .

Se é desejado ter  $P$  como a variável independente, no lugar de  $X$ , o primeiro impulso é sem dúvida nenhuma o de eliminar  $X$  a partir das Eqs. (2.42) e (2.43), a fim de se obter  $Y$  como uma função de  $P$ . Por exemplo, se  $Y(X)$  é a função quadrática

$$Y(X) = \frac{1}{4} X^2$$

então

$$P = \frac{\partial Y}{\partial X} = \frac{1}{2} X$$

e daí, por substituição, tem-se que

$$Y = P^2. \tag{2.44}$$

Fazendo-se uma análise mais cuidadosa nota-se que este procedimento sacrifica algum conteúdo da relação fundamental, prejudicando a sua reconstrução. De fato, neste exemplo particular, observa-se que a Eq. (2.44) pode ser escrita como uma equação diferencial ordinária de primeira ordem

$$\left( \frac{dY}{dX} \right)^2 - Y = 0,$$

cuja solução é a família de funções da forma

$$Y(X) = \frac{1}{4}(X + C)^2,$$

onde  $C$  é uma constante de integração arbitrária.

Fica claro com este exemplo, que aceitar de maneira geral,  $Y = Y(P)$  como uma equação fundamental, no lugar de  $Y = Y(X)$ , envolve o sacrifício de alguma informação original contida na relação fundamental (2.42), a qual não permite a sua exata reconstrução. Esse fato pode ser também observado do ponto de vista geométrico. É evidente que o conhecimento de  $Y$  como uma função da inclinação  $\frac{dY}{dX}$  não permite reconstruir a curva  $Y = Y(X)$ . Com efeito, cada uma das curvas mostradas na Figura 2.9 corresponde, igualmente bem, à relação  $Y = Y(P)$ .

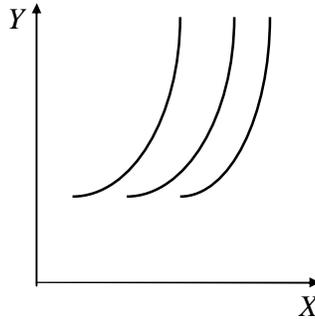


Figura 2.9: Diferentes curvas correspondendo à mesma relação  $Y = Y(P)$ .

A despeito da necessidade de se obter  $P$  como uma variável independente, o sacrifício de informações decorrente do formalismo discutido acima o torna inaceitável.

A verdadeira solução para o problema em questão começa pelo entendimento de que o lugar geométrico dos pontos que satisfazem à relação indicada na Eq. (2.42) coincide com a envoltória de uma família de retas tangentes, mostradas na Figura 2.10. Assim, qualquer equação que possibilite construir essa família de retas tangentes determina a curva procurada tão bem quanto a relação  $Y = Y(X)$ .

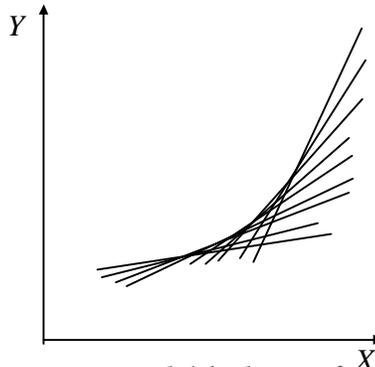


Figura 2.10: A curva  $Y = Y(X)$  vista como a envoltória de uma família de retas tangentes.

Da mesma forma que todo ponto no plano é descrito por um par  $X$  e  $Y$ , toda reta no plano pode ser determinada completamente por dois valores  $P$  e  $\Psi$ , onde  $P$  é a inclinação da reta (coeficiente angular) e  $\Psi$  o valor da sua interseção com o eixo  $Y$  (coeficiente linear). Assim, da mesma forma que a relação  $Y = Y(X)$  seleciona o subconjunto constituído de todos os pares  $X$  e  $Y$  sobre a curva, a relação  $\Psi = \Psi(P)$  seleciona o conjunto formado de todas as possíveis retas tangentes à referida curva. O conhecimento do coeficiente linear  $\Psi$  como uma função do coeficiente angular  $P$  possibilita construir a família de retas tangentes e consequentemente a sua curva envoltória. Portanto, a relação

$$\Psi = \Psi(P) \tag{2.45}$$

é totalmente equivalente à relação fundamental  $Y = Y(X)$ . Nessa nova relação, a variável independente é  $P$  e, assim, a Eq. (2.45) fornece uma solução completa e satisfatória para o problema proposto. A equação  $\Psi = \Psi(P)$  é matematicamente equivalente à relação  $Y = Y(X)$ , e consequentemente pode ser considerada também como uma relação fundamental. A equação  $Y = Y(X)$  é dita uma relação fundamental na  $Y$ -representação enquanto que  $\Psi = \Psi(P)$  é uma relação fundamental na  $\Psi$ -representação.

Voltando-se ao exemplo particular dado anteriormente, ao se traçar um número razoável de retas com vários coeficientes angulares  $P$  e possuindo coeficientes lineares da forma  $\Psi = -P^2$  obtém-se uma parábola (a envoltória da família de retas), a qual é completamente determinada pela equação  $Y = \frac{1}{4}X^2$ . Assim, na  $\Psi$ -representação a equação

fundamental da parábola é  $\Psi = -P^2$ , enquanto que na  $Y$ -representação a equação fundamental da mesma parábola  $Y = \frac{1}{4} X^2$ .

A questão que surge agora é a de como calcular  $\Psi = \Psi(P)$ , dada a relação  $Y = Y(X)$ . A ferramenta matemática apropriada para esse fim é conhecida como *transformada de Legendre*. Considera-se a reta tangente à curva  $Y = Y(X)$  no ponto  $(X, Y)$  possuindo coeficiente angular  $P$ . Se  $\Psi$  é a interseção dessa reta com o eixo  $Y$ , veja a Figura 2.11, então

$$P = \frac{Y - \Psi}{X - 0},$$

ou seja,

$$\Psi = Y - PX. \tag{2.46}$$

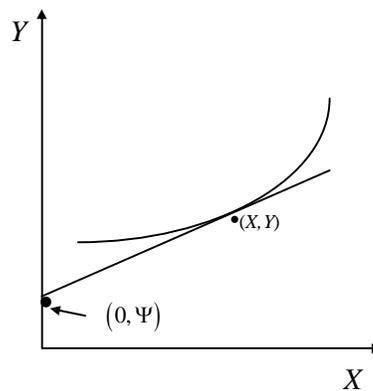


Figura 2.11: A reta tangente  $\Psi = Y - PX$

Conhecendo-se a equação

$$Y = Y(X), \tag{2.47}$$

por diferenciação, encontra-se

$$P = P(X). \tag{2.48}$$

A eliminação de  $X$  e  $Y$  entre as Eqs. (2.46), (2.47) e (2.48), ou seja, entre as equações

$$\begin{cases} \Psi(P) = Y(X) - PX \\ Y = Y(X) \\ P = P(X) \end{cases}$$

fornece a relação procurada entre  $\Psi$  e  $P$ . No entanto, deve-se observar que essa eliminação só é possível se a nova variável  $P$  não é independente de  $X$ , isto é, se

$$\frac{dP}{dX} \neq 0, \quad (2.49-a)$$

ou seja, se

$$\frac{d^2Y}{dX^2} \neq 0. \quad (2.49-b)$$

De fato, se  $\frac{dP}{dX} \neq 0$  para todo  $X$  então, pela suposta continuidade da função  $\frac{dP}{dX}$ , tem-se que para todo  $X$  ocorre  $\frac{dP}{dX} > 0$  ou  $\frac{dP}{dX} < 0$ . Portanto,  $P = P(X)$  é uma função monótona estritamente crescente ou estritamente decrescente e conseqüentemente é inversível, ou seja, pode-se expressar  $X$  como uma função de  $P$ , escrevendo-se  $X = X(P)$ .

Substituindo-se a última relação na Eq. (2.47) e o resultado disso na Eq. (2.46) conclui-se que realmente é possível expressar  $\Psi$  como função de  $P$ , quando  $\frac{dP}{dX} \neq 0$  para todo  $X$ . A função  $\Psi(P) = Y(X) - PX$  é a transformada de Legendre de  $Y(X)$ .

Coloca-se em questão agora o problema inverso, ou seja, o de recuperar a relação fundamental original  $Y = Y(X)$  conhecendo-se a relação fundamental equivalente  $\Psi = \Psi(P)$ . Isso é possível com duas aplicações sucessivas da transformada de Legendre. Por exemplo, se  $\widehat{\Psi}(\widehat{P})$  é a transformada de Legendre de  $\Psi(P)$  então

$$\widehat{P} = \frac{d\Psi}{dP}, \quad (2.50)$$

$$\widehat{\Psi}(\widehat{P}) = \Psi(P) - \widehat{P}P. \quad (2.51)$$

De acordo com a Eq. (2.46) tem-se que  $-X = \frac{\partial \Psi}{\partial P}$  e, portanto, as Eq. (2.50) e (2.51) tornam-se, respectivamente,

$$\hat{P} = -X, \quad (2.52)$$

$$\hat{\Psi} = Y. \quad (2.53)$$

Substituindo-se as Eqs. (2.52) e (2.53) nas Eqs. (2.50) e (2.51), respectivamente, e juntando-se a elas a Eq. (2.45) obtém-se o sistema de equações

$$\left\{ \begin{array}{l} -X = \frac{d\Psi}{dP} \\ Y = \Psi + XP \\ \Psi = \Psi(P) \end{array} \right. \quad (2.54)$$

o qual permite eliminar  $P$  e  $\Psi$ , sempre que  $\frac{d^2\Psi}{dP^2} \neq 0$ , recuperando  $Y$  como uma função de  $X$ ,  $Y = Y(X)$ . A função indicada na Eq. (2.54) é a *transformada inversa de Legendre*.

A discussão precedente pode ser facilmente estendida para o caso de uma função de mais de uma variável

$$Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t) \quad (2.55)$$

tal como a relação fundamental da energia interna  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ . A função  $Y$ , representada pela Eq. (2.55), tem  $(t + 1)$  derivadas parciais de primeira ordem do tipo

$$P_j = \frac{\partial Y}{\partial X_j} = P_j(X_0, X_1, \dots, X_t) \quad (2.56)$$

onde cada uma dessas derivadas é uma função das mesmas  $(t + 1)$  variáveis  $X_0, X_1, \dots, X_t$ . Com base na argumentação geométrica anterior, nota-se que a contribuição da variável  $X_j$  sobre a função  $Y$  pode ser representada como uma curva no plano  $X_j - Y$ , semelhante à

Figura 2.11, ou como a envoltória da família de retas tangentes à curva. Se  $\Psi_j^{(1)}$  é o coeficiente linear da reta tangente com coeficiente angular  $P_j$  então no lugar da Eq. (2.46) pode-se escrever

$$\Psi_j^{(1)}(X_0, X_1, \dots, X_{j-1}, P_j, X_{j+1}, \dots, X_t) = Y - P_j X_j. \quad (2.57)$$

A função  $\Psi_j^{(1)}$  é chamada de *primeira transformada parcial de Legendre da função  $Y$  com respeito à variável  $X_j$* . O índice (1), no lado esquerdo da Eq. (2.57), indica que somente uma das  $(t+1)$  variáveis foi trocada pela derivada parcial correspondente, enquanto que o índice  $j$  indica qual a variável trocada. É claro que para a função  $Y$  mostrada na Eq. (2.55) existem  $(t+1)$  primeiras transformadas parciais de Legendre.

Finalmente, nota-se que qualquer primeira transformada  $\Psi_j^{(1)}$  pode ser escrita como uma função das variáveis  $X_0, X_1, \dots, X_{j-1}, P_j, X_{j+1}, \dots, X_t$  eliminando-se  $Y$  e  $X_j$  entre as Eqs. (2.55), (2.56) e (2.57). Essa eliminação é possível desde que  $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_j^2} \neq 0$ .

De forma semelhante, a *primeira transformada parcial de Legendre inversa da função  $\Psi_j^{(1)}$  com respeito à variável  $P_j$*  é determinada pelo sistema de equações

$$\begin{cases} -X_j = \frac{\partial \Psi_j^{(1)}}{\partial P_j} = -X_j(X_0, \dots, X_{j-1}, P_j, X_{j+1}, \dots, X_t) \\ Y = \Psi_j^{(1)} + X_j P_j \\ \Psi_j^{(1)} = \Psi_j^{(1)}(X_0, \dots, X_{j-1}, P_j, X_{j+1}, \dots, X_t) \end{cases}$$

o qual permite eliminar  $P_j$  e  $\Psi_j^{(1)}$ , sempre que  $\frac{\partial^2 \Psi_j^{(1)}}{\partial P_j^2} \neq 0$ , recuperando  $Y$  como função das variáveis  $X_0, X_1, \dots, X_k, \dots, X_t$ .

Se é desejado não apenas trocar a variável  $X_j$ , pelo respectivo coeficiente angular

$P_j = \frac{\partial Y}{\partial X_j}$ , mas também trocar a variável  $X_k$  por  $P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k}$ , então deve-se aplicar a

primeira transformada parcial de Legendre  $\Psi_k^{(1)}$  à função indicada na Eq. (2.57), obtendo-se

$$\Psi_{j,k}^{(2)}(X_0, \dots, P_j, \dots, P_k, \dots, X_t) = Y - P_j X_j - P_k X_k, \quad (2.58)$$

onde  $P_i = \frac{\partial Y}{\partial X_i}$ ;  $i = j, k$ . A função  $\Psi_{j,k}^{(2)}$  é chamada de *segunda transformada parcial de Legendre da função Y com respeito às variáveis  $X_j$  e  $X_k$* . O índice (2) indica que duas das  $(t+1)$  variáveis foram trocadas pelas correspondentes derivadas parciais, enquanto que os índices  $j$  e  $k$  indicam quais as variáveis trocadas. Dependendo do par  $X_j, X_k$  selecionado pode-se ter, no presente caso, no máximo  $\frac{t(t+1)}{2}$  segundas transformadas parciais de Legendre. A função  $\Psi_{j,k}^{(2)}$  pode ser escrita como uma função das variáveis  $X_0, \dots, P_j, \dots, P_k, \dots, X_t$  eliminando-se  $Y, X_j$ , e  $X_k$  nas equações

$$\begin{cases} Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t) \\ P_j = \frac{\partial Y}{\partial X_j} = P_j(X_0, X_1, \dots, X_t) \\ P_k = \frac{\partial Y}{\partial X_k} = P_k(X_0, X_1, \dots, X_t) \\ \Psi_{j,k}^{(2)} = Y - P_j X_j - P_k X_k \end{cases}$$

Para que esta eliminação seja possível é necessário que  $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_j^2} \neq 0$  e  $\frac{\partial^2 Y}{\partial X_k^2} \neq 0$ .

A *segunda transformada parcial de Legendre inversa da função  $\Psi_{j,k}^{(2)}$  com respeito às variáveis  $P_j$  e  $P_k$*  é determinada pelo sistema de equações

$$\begin{cases} -X_j = \frac{\partial \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_j} = X_j(X_0, \dots, P_j, \dots, P_k, \dots, X_t) \\ -X_k = \frac{\partial \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_k} = X_k(X_0, \dots, P_j, \dots, P_k, \dots, X_t) \\ Y = \Psi_{j,k}^{(2)} + X_j P_j + X_k P_k \\ \Psi_{j,k}^{(2)} = \Psi_{j,k}^{(2)}(X_0, \dots, P_j, \dots, P_k, \dots, X_t) \end{cases}$$

o qual permite eliminar  $P_j, P_k$  e  $\Psi_{j,k}^{(2)}$ , sempre que  $\frac{\partial^2 \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_j^2} \neq 0$  e  $\frac{\partial^2 \Psi_{j,k}^{(2)}}{\partial P_k^2} \neq 0$ , recuperando  $Y$  como função das variáveis  $(X_0, \dots, X_j, \dots, X_k, \dots, X_t)$ .

### 2.8.3 Relações fundamentais alternativas

Aplicando-se a transformada de Legendre na relação fundamental da energia interna podem-se obter relações fundamentais alternativas, as quais possuem parâmetros intensivos como variáveis independentes. Dentre essas relações fundamentais destacam-se: a *energia livre de Helmholtz*, a *entalpia* e a *energia livre de Gibbs*. Tais relações carregam consigo as mesmas informações contidas nas funções *entropia* e *energia interna*. Portanto, se uma dessas novas relações é conhecida então todas as informações termodinâmicas possíveis acerca do sistema podem ser descobertas a partir dela. O emprego de uma dessas formulações depende da conveniência do problema estudado, sendo que o critério para a sua escolha reside na arte da aplicação da teoria termodinâmica.

Assim, na presente seção, a relação fundamental  $Y = Y(X_0, X_1, \dots, X_t)$  será interpretada como a energia interna  $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$ , e as derivadas  $P_0, P_1, \dots, P_t$  corresponderão aos parâmetros intensivos  $T, -P, \mu_1, \dots, \mu_r$ ; respectivamente.

A *energia livre de Helmholtz*, denotada por  $A$ , constitui a relação fundamental obtida da primeira transformada parcial de Legendre da função  $U$  com respeito à primeira variável,  $S$ . Portanto, com a notação introduzida anteriormente,

$$A = \Psi_0^{(1)}(P_0, X_1, \dots, X_t) = Y - P_0 X_0$$

e

$$-X_0 = \frac{\partial \Psi_0^{(1)}}{\partial P_0}.$$

Na notação original pode-se observar que

$$A = A(T, V, N_1, \dots, N_r), \quad (2.59)$$

$$A = U - TS, \quad (2.60)$$

$$-S = \frac{\partial A}{\partial T}. \quad (2.61)$$

Como  $U$  e  $S$  são funções homogêneas de primeira ordem segue-se da Eq. (2.60), e do fato de  $T$  ser uma função homogênea de ordem zero, que a energia livre de Helmholtz é uma função homogênea de primeira ordem. Além disso, sempre que os subsistemas estiverem na mesma temperatura, a energia livre de Helmholtz do sistema composto é claramente uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes, isto é,

$$A = U - TS = \sum U^{(\alpha)} - T \sum S^{(\alpha)} = \sum (U^{(\alpha)} - TS^{(\alpha)}) = \sum A^{(\alpha)}$$

Esses resultados mostram que a energia livre de Helmholtz deve ser a relação fundamental preferida para descrever estados de equilíbrio de sistemas submetidos a processos isotérmicos.

Diferenciando a relação (2.59) obtém-se

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right) dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial A}{\partial N_j} \right) dN_j$$

Substituindo a Eq. (2.61) na última equação tem-se

$$dA = -SdT + \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right) dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial A}{\partial N_j} \right) dN_j. \quad (2.62)$$

Por outro lado, da Eq. (2.60) segue que

$$dA = dU - TdS - SdT.$$

Substituindo-se a Eq. (2.12) na última equação obtém-se a forma diferencial completa da energia livre de Helmholtz,

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j . \quad (2.63)$$

Subtraindo-se a Eq. (2.62) da Eq. (2.63) chega-se a relação

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} + P \right) dV + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial A}{\partial N_j} - \mu_j \right) dN_j = 0$$

Como as variáveis  $V, N_1, \dots, N_r$  são independentes, tem-se que

$$-P = \frac{\partial A}{\partial V} ,$$

$$\mu_j = \frac{\partial A}{\partial N_j} ; \quad \forall j = 1, 2, \dots, r$$

As duas últimas relações e a Eq. (2.61) mostram que as equações de estado obtidas da energia livre de Helmholtz são da forma

$$S = S(T, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$P = P(T, V, N_1, \dots, N_r)$$

$$\mu_j = \mu_j(T, V, N_1, \dots, N_r)$$

A *entalpia*, denotada por  $H$  é a relação fundamental obtida da primeira transformada parcial de Legendre da função  $U$  com respeito à segunda variável,  $V$ . Assim,

$$H = \Psi_1^{(1)}(X_0, P_1, X_2, \dots, X_t) = Y - P_1 X_1$$

e

$$-X_1 = \frac{\partial \Psi_1^{(1)}}{\partial P_1} .$$

Essas equações escritas na notação original mostram que

$$H = H(S, P, N_1, \dots, N_r), \quad (2.64)$$

$$H = U + PV, \quad (2.65)$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial P}. \quad (2.66)$$

Da Eq. (2.65) nota-se que a função entalpia é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis  $S, P, N_1, \dots, N_r$ . De fato, dado  $\lambda > 0$  tem-se pelas Eqs. (2.64) e (2.66) que

$$V = V(S, P, N_1, \dots, N_r).$$

Assim

$$\begin{aligned} H(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) &= U(\lambda S, V(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r), \dots, \lambda N_r) \\ &\quad + P(\lambda S, V(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r), \dots, \lambda N_r) V(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) \end{aligned} \quad (2.67)$$

Tendo-se em vista que a soma do volume das partes de um sistema termodinâmico é igual ao volume de todo o sistema, então o volume é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis  $S, P, N_1, \dots, N_r$ , ou seja,

$$V(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) = \lambda V(S, P, \dots, N_r)$$

e, conseqüentemente, a Eq. (2.67) pode ser escrita na forma

$$H(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) = U(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) + P(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) \lambda V(S, P, \dots, N_r).$$

Como  $U$  é uma função homogênea de primeira ordem e  $P$  é homogênea de ordem zero, nas variáveis  $S, V_1, \dots, N_r$ , segue-se da última relação que

$$\begin{aligned} H(\lambda S, \lambda P, \dots, \lambda N_r) &= \lambda [U(S, V, \dots, N_r) + P(S, V, \dots, N_r) V(S, P, \dots, N_r)] \\ &= \lambda H(S, P, \dots, N_r) \end{aligned}$$

Assim, prova-se que  $H$  é uma função homogênea de primeira ordem nas variáveis  $S, P, N_1, \dots, N_r$ . Além disso, sempre que os subsistemas estiverem submetidos à mesma pressão, a entalpia do sistema composto é uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes, isto é,

$$H = U + PV = \sum U^{(\alpha)} + P \sum V^{(\alpha)} = \sum (U^{(\alpha)} + PV^{(\alpha)}) = \sum H^{(\alpha)}.$$

Isso mostra que a entalpia deve ser a relação fundamental preferida para descrever estados de equilíbrio de sistemas submetidos a processos isobáricos.

Diferenciando a Eq. (2.64) obtém-se

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right) dS + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right) dP + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right) dN_j$$

que devido a Eq. (2.66) pode ser escrita como

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right) dS + VdP + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial H}{\partial N_j} \right) dN_j. \quad (2.68)$$

Por outro lado, da Eq. (2.65) segue-se que

$$dH = dU + PdV + VdP.$$

Substituindo-se a Eq. (2.12) na última relação obtém-se a forma diferencial completa da entalpia

$$dH = TdS + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j. \quad (2.69)$$

Subtraindo-se a Eq. (2.68) em (2.69) obtém-se

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} - T\right) dS + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial H}{\partial N_j} - \mu_j\right) dN_j = 0.$$

Como as formas diferenciais  $dS, dN_1, \dots, dN_r$  são linearmente independentes, tem-se da relação acima que

$$\frac{\partial H}{\partial S} = T$$

e

$$\frac{\partial H}{\partial N_j} = \mu_j, \quad \forall j = 1, 2, \dots, r.$$

A *energia livre de Gibbs*, denotada por  $G$ , é a relação fundamental obtida da segunda transformada parcial de Legendre da função  $U$  com respeito à primeira e à segunda variável. Em outras palavras, com o emprego da energia livre de Gibbs usa-se a temperatura em vez da entropia e a pressão em vez do volume. Assim

$$G = \Psi_{0,1}^{(2)}(P_0, P_1, X_2, \dots, X_t) = Y - P_0 X_0 - P_1 X_1$$

$$-X_0 = \frac{\partial \Psi_{0,1}^{(2)}}{\partial P_0}$$

e

$$-X_1 = \frac{\partial \Psi_{0,1}^{(2)}}{\partial P_1}$$

Na notação original observa-se que

$$G = G(T, P, N_1, \dots, N_r), \tag{2.70}$$

$$G = U - TS + PV, \tag{2.71}$$

$$-S = \frac{\partial G}{\partial T}, \tag{2.72}$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial P}. \tag{2.73}$$

Como  $U$ ,  $S$  e  $V$  são funções homogêneas de primeira ordem e  $T$  e  $P$  são funções homogêneas de ordem zero, segue das Eqs. (2.70) e (2.71) que a energia livre de Gibbs é uma função homogênea de primeira ordem das variáveis  $T, P, N_1, \dots, N_r$ . Além disso, sempre que os subsistemas estiverem à mesma pressão e temperatura, pode-se provar que a energia livre de Gibbs de um sistema composto é uma função aditiva com relação aos subsistemas constituintes, isto é,

$$G = \sum G^{(\alpha)}. \quad (2.74)$$

Este fato mostra que a energia livre de Gibbs deve ser a relação fundamental escolhida para se estudar o comportamento termodinâmico de sistemas submetidos a processos que são ao mesmo tempo isotérmicos e isobáricos.

Diferenciando-se a Eq. (2.70) tem-se que

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right) dP + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right) dN_j.$$

Pela substituição das Eqs. (2.72) e (2.73) na última equação obtém-se

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right) dN_j, \quad (2.75)$$

a qual é a forma diferencial completa da energia livre de Gibbs. Por outro lado, pela Eq. (2.71) tem-se que

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP. \quad (2.76)$$

Substituindo-se a Eq. (2.12) no primeiro termo do lado direito da Eq. (2.76) chega-se a

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j. \quad (2.77)$$

Subtraindo-se a Eq. (2.75) da Eq. (2.77) obtém-se

$$\sum_{j=1}^r \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} - \mu_j \right) dN_j = 0$$

de onde segue que

$$\frac{\partial G}{\partial N_j} = \mu_j; \quad \forall j = 1, 2, \dots, r.$$

Dos resultados obtidos até aqui, podem-se resumir algumas identidades termodinâmicas úteis:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{\partial H}{\partial S}, \quad (2.78)$$

$$-P = \frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial A}{\partial V}, \quad (2.79)$$

$$\mu_j = \frac{\partial U}{\partial N_j} = \frac{\partial A}{\partial N_j} = \frac{\partial H}{\partial N_j} = \frac{\partial G}{\partial N_j}; \quad j = 1, 2, \dots, r, \quad (2.80)$$

$$-S = \frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial G}{\partial T}, \quad (2.81)$$

$$V = \frac{\partial H}{\partial P} = \frac{\partial G}{\partial P}. \quad (2.82)$$

Combinando-se a Eq. (2.28) com as Eqs. (2.60), (2.65) e (2.71) obtemos, respectivamente, as seguintes formas para as relações fundamentais alternativas:

$$A(T, V, N_1, \dots, N_r) = -PV + \sum_{j=1}^r N_j \mu_j$$

$$H(S, P, N_1, \dots, N_r) = TS + \sum_{j=1}^r N_j \mu_j$$

$$G(T, P, N_1, \dots, N_r) = \sum_{j=1}^r N_j \mu_j$$

Como consequência do Postulado II, não apenas a entropia e a energia interna, mas também as demais relações fundamentais,  $H$ ,  $A$  e  $G$ , obtidas a partir de  $U$  com o emprego da transformada de Legendre, são funções suficientemente diferenciáveis. Este fato permite se tomar derivadas de todas as ordens e se trocar a ordem de derivação com relação as suas variáveis.

#### 2.8.4 Princípios de extremos alternativos

Viu-se na seção anterior que com o emprego da transformada de Legendre pode-se obter representações fundamentais alternativas escritas em termos de um conjunto de variáveis independentes e particulares, as quais são escolhidas de forma conveniente a fim de melhor descrever um dado problema termodinâmico de interesse.

Como a termodinâmica de Gibbs baseia-se sobre princípios de extremos, é claro que devem existir princípios referentes às relações fundamentais alternativas. De fato existem e são inteiramente equivalentes aos princípios da mínima energia interna e da máxima entropia.

O objetivo dessa subseção é o de enunciar tais princípios e encaminhar algumas demonstrações da equivalência desses novos princípios de extremos com aqueles previamente enunciados.

**Princípio da Mínima Energia Livre de Helmholtz:** *No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema são aqueles que minimizam a energia livre de Helmholtz total do sistema sob um dado valor fixado para a temperatura, comum a todos os subsistemas constituintes.*

Matematicamente, no estado de equilíbrio os valores dos parâmetros  $V, N_1, \dots, N_r$  de um sistema composto são aqueles que resolvem o seguinte problema de otimização,

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dado } T_0 \text{ encontrar } V, N_1, \dots, N_r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } A = A(T, V, N_1, \dots, N_r) \\ \text{Sujeito a } T = T_0, \\ V > 0 \text{ e } N_j > 0; j = 1, \dots, r \end{array} \right.$$

Denotando-se os parâmetros  $V, N_1, \dots, N_r$  por  $X_k$ , com  $k = 1, 2, \dots, t$ , pode-se escrever  $A = A(T, X_1, \dots, X_t)$  e  $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ . O princípio da mínima energia livre de Helmholtz afirma que os valores das variáveis  $X_1, \dots, X_t$  no estado de equilíbrio são tais que resolvem o problema de minimização com restrição linear

$$\begin{cases} \text{Minimizar } A = A(T, X_1, \dots, X_t) \\ \text{Sujeito a } T = T_0 = \text{constante} \end{cases}$$

(2.83-a)

Aqui, sem perda de generalidades, supõe-se que uma troca de variáveis foi feita de tal forma  $-\infty < X_k < +\infty$  para todo  $k = 1, 2, \dots, t$ , o que justifica a exclusão das restrições de desigualdade. O problema (2.83-a) pode ser reformulado, de maneira equivalente, como o seguinte problema de minimização sem restrição

$$\text{Minimizar } A = A(T_0, X_1, \dots, X_t) \tag{2.83-b}$$

Por outro lado, o princípio da mínima energia interna afirma que os valores das variáveis  $X_1, \dots, X_t$  no estado de equilíbrio são tais que resolvem o problema de minimização com restrição linear

$$\begin{cases} \text{Minimizar } U = U(S, X_1, \dots, X_t) \\ \text{Sujeito a } S = S_0 = \text{constante} \end{cases} \tag{2.84-a}$$

De maneira análoga, o problema (2.84-a) pode ser escrito como o seguinte problema de minimização sem restrição

$$\text{Minimizar } U = U(S_0, X_1, \dots, X_t). \tag{2.84-b}$$

Para se mostrar a equivalência entre o princípio da mínima energia livre de Helmholtz e os princípios de extremos enunciados anteriormente, será provado que todo ponto  $X = (X_1, X_2, \dots, X_t)^T$  que resolve (localmente) o problema (2.83-b) resolve (localmente)

também o problema (2.84-b). Para isso, suponha que  $X^* = (X_1^*, X_2^*, \dots, X_t^*)^T$  seja solução local do problema (2.83-b). Nesse caso  $X^*$  satisfaz as condições de otimalidade

$$\nabla A(X^*) = 0 \quad (\text{Gradiente nulo})$$

$$\nabla^2 A(X^*) > 0 \quad (\text{Hessiana positiva definida})$$

Por outro lado, da Eq. (2.60) tem-se que

$$A(T_0, X_1, \dots, X_t) = U(S, X_1, \dots, X_t) - T_0 S.$$

Assim, para um dado valor  $S = S_0 = \text{constante}$ , a última equação torna-se

$$A(X) = U(X) - T_0 S_0,$$

para todo  $X = (X_1, \dots, X_t)^T$ . Consequentemente,

$$\nabla A(X) = \nabla U(X)$$

e

$$\nabla^2 A(X) = \nabla^2 U(X)$$

Em particular para  $X = X^*$  tem-se

$$\nabla U(X^*) = \nabla A(X^*) = 0 \quad (\text{Gradiente nulo})$$

e

$$\nabla^2 U(X^*) = \nabla^2 A(X^*) > 0 \quad (\text{Hessiana positiva definida})$$

ou seja, o ponto  $X^*$  satisfaz as condições suficientes de otimalidade de primeira e segunda ordens para o problema (2.84-b). Portanto  $X^* = (X_1^*, \dots, X_t^*)^T$  é um minimizador (local) do referido problema. Isso mostra que toda solução (local) do problema (2.83) é também uma solução (local) do problema (2.84). A recíproca é demonstrada de maneira análoga. Conclui-

se dessa forma que o princípio da mínima energia livre de Helmholtz é equivalente ao princípio da mínima energia interna, que por sua vez é equivalente ao princípio da máxima entropia.

De maneira análoga pode-se enunciar dois outros princípios de extremos equivalentes entre si e aos anteriores.

**Princípio da Mínima Entalpia:** *No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema composto são aqueles que minimizam a entalpia total do sistema sob um dado valor fixado para a pressão, comum a todos os subsistemas constituintes.*

**Princípio da Mínima Energia Livre de Gibbs:** *No estado de equilíbrio, os valores dos parâmetros extensivos de um sistema composto são aqueles que minimizam a energia livre de Gibbs total do sistema sob valores fixados para a temperatura e pressão, comuns a todos os subsistemas constituintes.*

### 3 FORMULAÇÃO DO PROBLEMA

#### 3.1 Teste de estabilidade: o problema básico

Neste capítulo, objetiva-se formular o problema relacionado com a estabilidade termodinâmica de líquidos constituídos de vários componentes químicos.

O estudo abordado no presente trabalho trata apenas da estabilidade com relação ao número de fases, ou seja, trata da estabilidade termodinâmica com relação à transferência de massa entre subsistemas de um sistema composto.

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

Para isso, considera-se uma mistura que se encontra a temperatura  $T$ , pressão  $P$  e possui  $r$  componentes químicos representados pelos seus números de moles  $N_1, \dots, N_r$ . A fim de se estudar a estabilidade dessa mistura, com relação ao processo de transferência de massa a  $T$  e  $P$  constantes, suponha inicialmente que tal mistura encontra-se numa fase simples, a qual será denominada de fase inicial. Da formulação desenvolvida no capítulo anterior, sabe-se que a energia livre de Gibbs do sistema (nestas condições de fase simples) é dada por

$$G_0 \equiv G(N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i, \quad (3.1)$$

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

$$\mu_i = \mu_i(N_1, \dots, N_r) = \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (3.2)$$

Na Eq. (3.2),  $z_i = N_i / \sum_{i=1}^r N_i$  é a fração molar global do componente  $i$  ( $i = 1, \dots, r$ ) na mistura multicomponente. Assim, por definição, as frações molares satisfazem à restrição  $\sum_{i=1}^r z_i = 1$ .

Neste trabalho, usa-se o princípio do plano tangente de Gibbs decorrente da teoria proposta por Baker et al. (1982). Na realidade, essa teoria é um formalismo moderno do referido princípio descoberto por Gibbs, veja, por exemplo, Gibbs (1906).

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

Nota-se que os números de moles dos componentes químicos na fase incipiente (denotados por  $\varepsilon_i$ ) são, por hipótese, quantidades infinitesimais, cujos valores caracterizam a ordem de grandeza da pequena perturbação.

Para fixar idéias, imagina-se que no novo estado de equilíbrio a mistura encontra-se no interior de um cilindro isolado, onde as fases estão separadas uma da outra por uma parede impermeável ao fluxo de matéria, ver a Figura 3.1 abaixo.

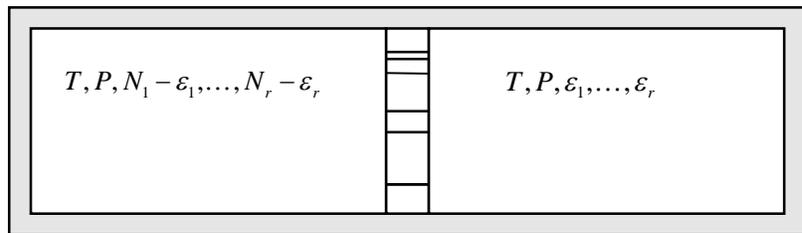


Figura 3.1: O sistema após uma pequena perturbação.

No que segue, os parâmetros intensivos definidos por  $x_i = \frac{\varepsilon_i}{\sum_{i=1}^r \varepsilon_i}$  são as frações molares dos componentes químicos na fase incipiente, que surge no novo estado de equilíbrio descrito na Figura 3.1, os quais satisfazem também a restrição  $\sum_{i=1}^r x_i = 1$ .

Seguindo a termodinâmica descrita no capítulo anterior, a energia livre de Gibbs do sistema nesse novo estado de equilíbrio toma a forma

$$G_I \equiv G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) + G(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r). \quad (3.3)$$

Na Eq. (3.3) a função

$$G(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_r) = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \mu_i(x_1, \dots, x_r). \quad (3.4)$$

representa a energia livre de Gibbs da fase incipiente.

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

Em seguida, suponha que o sistema original seja estável com relação à pequena perturbação. Neste caso, ao ser removida a restrição imposta pela parede interna mostrada na Figura 3.1, o sistema voltará para o seu estado inicial, e terá, neste estado, energia livre de Gibbs indicada na Eq. (3.1), a qual, em vista da Eq. (3.2), pode ser reescrita como segue,

$$G_{II} \equiv G(N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (3.5)$$

Pelo fato do sistema retornar ao seu estado inicial de fase simples, tem-se (pelo princípio da mínima energia livre de Gibbs) que neste estado de equilíbrio o referido sistema possui energia livre de Gibbs menor (ou igual) que no estado bifásico descrito na Figura 3.1.

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

$$\Delta G = G_I - G_{II} \geq 0. \quad (3.6)$$

Em vista das Eqs. (3.3) - (3.5), a Eq. (3.6) toma a forma

$$\Delta G = G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) + \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \mu_i(x_1, \dots, x_r) - \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (3.7)$$

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

$$G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) = G(N_1, \dots, N_r) - \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \frac{\partial G(N_1, \dots, N_r)}{\partial N_i}. \quad (3.8)$$

Pela definição de potencial químico estabelecida no capítulo anterior, sabe-se que

$$\frac{\partial G(N_1, \dots, N_r)}{\partial N_i} \equiv \mu(N_1, \dots, N_r) = \mu(z_1, \dots, z_r). \quad (3.9)$$

Assim, a partir das Eqs. (3.5) e (3.9), a Eq. (3.8) torna-se

$$G(N_1 - \varepsilon_1, \dots, N_r - \varepsilon_r) = \sum_{i=1}^r N_i \mu_i(z_1, \dots, z_r) - \sum_{i=1}^r \varepsilon_i \mu_i(z_1, \dots, z_r). \quad (3.10)$$

Substituindo a Eq. (3.10) em (3.7), chega-se a equação

$$\Delta G = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)]. \quad (3.11)$$

Se  $\varepsilon = \sum_{i=1}^r \varepsilon_i$  é o número de moles total da fase incipiente, então, por definição de fração molar, tem-se que  $\varepsilon_i = \varepsilon x_i$ ;  $\forall i = 1, \dots, r$ . Consequentemente, a Eq. (3.11) pode ser reescrita na forma

$$\Delta G = \varepsilon \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)]. \quad (3.12)$$

Seja  $d$  a função definida por  $d = \Delta G / \varepsilon$ . Uma vez que  $\varepsilon > 0$ , então segue da Eq. (3.12) que o critério de estabilidade  $\Delta G \geq 0$ , indicado em (3.6), ocorre se, e somente se,

$$d(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(x_1, \dots, x_r) - \mu_i(z_1, \dots, z_r)] \quad (3.13)$$

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

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

Portanto, a análise desenvolvida acima fornece o seguinte critério de estabilidade: se a desigualdade indicada na Eq. (3.13) ocorrer, para todo  $(x_1, \dots, x_r)^T$  em  $\Omega$ , a mistura com composições globais  $z_1, \dots, z_r$  é estável e permanecerá no estado homogêneo inicial, nas referidas temperatura e pressão. Caso contrário, a mistura é instável e deve se dividir em duas (ou mais) fases.

A função definida na Eq. (3.13) admite uma interpretação geométrica. De fato, pode-se mostrar que: se ocorrer  $d(x_1, \dots, x_r) \geq 0$ , para todo elemento pertencente ao conjunto  $\Omega$ , então a superfície da energia livre de Gibbs molar da fase incipiente, definida por  $g = G/\varepsilon$  e descrita mais precisamente por  $g(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i \mu_i(x_1, \dots, x_r)$ , está sempre acima do plano tangente  $\tau(x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i \mu_i(z_1, \dots, z_1)$  que passa pelo ponto  $(z, g(z))$ , onde aqui  $z$  é o vetor cujas coordenadas são  $z_1, \dots, z_r$ , ver a Figura 3.2-a. Por outro lado, se a mistura é instável, então parte da superfície de  $g$  está sob o plano tangente  $\tau$ , como mostrado na Figura 3.2-b.

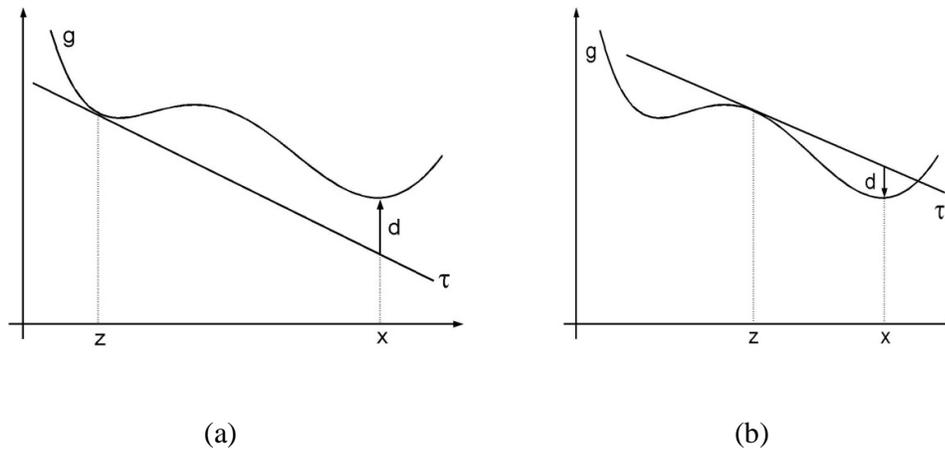


Figura 3.2: Duas diferentes possibilidades para uma mistura: (a) estável, (b) instável.

Devido aos aspectos geométricos apresentados acima, a relação de estabilidade resumida na Eq. (3.13) é conhecida como *critério do plano tangente de Gibbs*.

Por satisfazer a igualdade  $d = g - \tau$ , a função  $d$  definida em (3.13) é chamada de *função distância do plano tangente à energia de Gibbs*. Apesar dessa denominação, é óbvio que a função  $d$  nem sempre é (do ponto de vista matemático) necessariamente uma distância, a menos que  $g \geq \tau$ . Em caso contrário, a magnitude de  $d$ , e não  $d$ , é de fato a distância do plano tangente à energia de Gibbs molar.

Essa função distância varia com o valor de  $x = (x_1, \dots, x_r)^T$  tomado no conjunto  $\Omega$ . Podendo, dependendo da natureza da mistura, assumir valores positivos, negativos ou mesmo se anular. No entanto, como enfatizado na Figura 3.2, independente desse valor, o plano tangente à superfície de  $g$  é sempre aquele que passa pelo ponto  $(z, g(z))$ , o qual é determinado pela composição global da mistura cuja estabilidade está sendo analisada, denotada por  $z = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega$ .

Nota-se que durante toda a análise feita acima evitou-se, para simplificar a notação, explicitar a energia livre de Gibbs e os potenciais químicos como funções da temperatura e da pressão. Deve-se enfatizar que essa dependência funcional efetivamente existe. No entanto, como se tratam de processos de transferência de massa realizados a temperatura e pressão constantes, se tem essencialmente  $T = T_0$  e  $P = P_0$ .

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } z = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P_0, \\ \text{Encontrar } x = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r \text{ a fim de} \\ \text{Minimizar } d(T_0, P_0, x_1, \dots, x_r) = \sum_{i=1}^r x_i [\mu_i(T_0, P_0, x_1, \dots, x_r) - \mu_i(T_0, P_0, z_1, \dots, z_r)] \\ \text{Sujeito à seguinte restrição:} \\ x \in \Omega = \left\{ (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r; 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r \text{ e } \sum_{i=1}^r x_i = 1 \right\} \end{array} \right. \quad (3.14)$$

Se  $x^* \in \Omega$  é um minimizador global do problema (3.14), então (por definição) tem-se que  $d(T_0, P_0, x^*) \leq d(T_0, P_0, x)$ , para todo  $x \in \Omega$ . Consequentemente, o teste de estabilidade da mistura pode se restringir ao sinal da função  $d$  em um minimizador global  $x^*$ . De fato,

dado um estado termodinâmico definido por  $z$ ,  $T_0$  e  $P_0$ , após a determinação de  $x^*$  pode-se afirmar que (neste estado) a mistura é estável se, e somente se,  $d(T_0, P_0, x^*) \geq 0$ . Logo, por negação, ela será instável se, e somente se,  $d(T_0, P_0, x^*) < 0$ . Neste último caso, a mesma apresentará duas (ou mais) fases.

### 3.2 A função distância modificada

O conjunto  $\Omega$  introduz restrições ao problema de otimização global descrito na Eq. (3.14). Com efeito, tem-se uma restrição de igualdade além de  $r$  restrições de desigualdades estritas na forma de uma “caixa” aberta em  $\mathfrak{R}^r$ .

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

$$d(T_0, P_0, x_1, \dots, x_{r-1}) = \sum_{i=1}^{r-1} x_i [(\mu_r(x) - \mu_r(z)) - (\mu_i(x) - \mu_i(z))] - (\mu_r(x) - \mu_r(z)). \quad (3.15)$$

A partir da função mostrada na Eq. (3.15) pode-se estabelecer o seguinte problema modificado para o teste de estabilidade, o qual continua sendo um problema de otimização global.

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

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

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

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

### 3.3 A segunda identidade de Gibbs-Duhem

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

Para deduzi-la, nota-se que para processos realizados a temperatura e a pressão constantes ( $dT = dP = 0$ ) a relação de Gibbs-Duhem descrita na Eq. (2.31) torna-se simplesmente

$$\sum_{i=1}^r N_i d\mu_i = 0. \quad (3.16)$$

Dividindo-se a Eq. (3.16) por  $N = \sum_{i=1}^{r-1} N_i$  obtém-se

$$\sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0, \quad (3.17)$$

onde  $x_i$  denota a fração molar do componente  $i$ .

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

$$d\mu_i = \sum_{j=1}^{r-1} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} dx_j, \text{ para todo } i = 1, \dots, r. \quad (3.18)$$

Substituindo a Eq. (3.18) em (3.17), chega-se à equação

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

ou seja,

$$\sum_{j=1}^{r-1} \left( \sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right) dx_j = 0. \quad (3.19)$$

Como as  $r-1$  frações molares  $x_1, \dots, x_{r-1}$  são variáveis independentes, então as  $r-1$  formas diferenciáveis associadas,  $dx_1, \dots, dx_{r-1}$ , são também linearmente independentes. Portanto, da Eq. (3.19) segue-se que

$$\sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = 0; \text{ para todo } j = 1, \dots, r-1. \quad (3.20)$$

A Eq. (3.20) é denominada de segunda identidade de Gibbs-Duhem.

### 3.4 O teste de estabilidade proposto

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

Derivando a função  $d = d(x_1, \dots, x_{r-1})$  definida na Eq. (3.15) com relação à  $x_j$ , obtém-se, para todo  $j = 1, \dots, r-1$ ,

$$\frac{\partial d}{\partial x_j} = (\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_r(x) - \mu_r(z)) + \sum_{i=1}^r x_i \frac{\partial \mu_i(x)}{\partial x_j}. \quad (3.21)$$

Substituindo-se a segunda identidade de Gibbs-Duhem, Eq. (3.20), na Eq. (3.21) nota-se que os componentes de  $\nabla d$  (o vetor gradiente da função  $d$ ) ficam determinados, para todo  $j = 1, \dots, r-1$ , pela equação

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

(3.22)

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

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

(3.23)

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

$$\nabla d(x) = 0.$$

(3.24)

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

No presente trabalho procura-se um procedimento que permita uma caracterização global da função do teste de estabilidade. Mais precisamente, o interesse principal é o de encontrar todos os pontos estacionários da função distância  $d$ . Assim, em vista das Eqs. (3.22), (3.24) e do fato de  $x_r$  cumprir a restrição  $x_r = 1 - \sum_{i=1}^{r-1} x_i$ , nota-se que tais pontos estacionários devem satisfazer simultaneamente as duas equações seguintes,

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

$$\sum_{i=1}^r x_i = 1.$$

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

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

Como  $T_0$  e  $P_0$  são constantes, nota-se que (por simplicidade) no problema referido acima, omite-se o fato de os potenciais químicos serem calculados em termos de  $T_0$  e  $P_0$ .

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } z = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P \\ \text{Encontrar todos os } x = (x_1, \dots, x_r)^T \in \mathfrak{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(x) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(x) - \mu_j(z)) - (\mu_r(x) - \mu_r(z))]^2 + \left[ \sum_{i=1}^r x_i - 1 \right]^2 \\ \text{Sujeito às restrições:} \\ 0 < x_i < 1, \forall i = 1, \dots, r. \end{array} \right. \quad (3.25)$$

A função objetivo do problema (3.25) é uma soma de quadrados e, portanto, nunca pode assumir um valor negativo. Além disso, as soluções do sistema de equações descrito anteriormente (ou seja, os pontos estacionários da função distância  $d$ ) são exatamente os minimizadores globais de (3.25), os quais anulam a função  $f$ . Este fato é interessante, pois permite reconhecer uma solução global do problema (3.25). Finalmente, ao contrário dos problemas anteriores, nota-se que (3.25) é um problema de minimização (global) com restrições na forma somente de uma “caixa” aberta em  $\mathfrak{R}^r$ .

É possível eliminar as restrições existentes no problema acima, transformando (3.25) em um problema de minimização sem restrições. Para isso, considera-se a seguinte mudança de variáveis  $y_i \mapsto x_i$ , dada por

$$x_i = \frac{1}{e^{y_i} + 1}, \text{ para todo } i = 1, \dots, r. \quad (3.26)$$

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

Com a mudança de variáveis definida na Eq. (3.26) o problema (3.25) toma a forma pretendida, sem restrições:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dados } z = (z_1, \dots, z_r)^T \in \Omega, T_0 \text{ e } P \\ \text{Encontrar todos os } y = (y_1, \dots, y_r)^T \in \mathfrak{R}^r \text{ que minimizam} \\ f(y) = \sum_{j=1}^{r-1} [(\mu_j(y) - \mu_j(z)) - (\mu_r(y) - \mu_r(z))]^2 + \left[ \sum_{i=1}^r \left( \frac{1}{e^{y_i} + 1} \right) - 1 \right]^2 \end{array} \right. \quad (3.27)$$

### 3.5 Modelos termodinâmicos para o potencial químico

Para completar a descrição da função objetivo do teste de estabilidade (3.27), se faz necessário a utilização de modelos termodinâmicos descrevendo correlações para o potencial químico de cada componente presente na mistura.

De acordo com o objetivo deste trabalho, aqui são apresentados modelos apropriados para misturas líquidas que se encontram, essencialmente, a pressão ambiente. Tais misturas são soluções não-ideais que podem ser descritas por modelos bem estabelecidos na literatura, os quais são desenvolvidos a partir do conceito de energia de excesso, veja, por exemplo, Prausnitz et al. (1986) e Vidal (1997).

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

$$\mu_i = \mu_i^{id} + \mu_i^E, \quad (3.28)$$

onde  $\mu_i^{id}$  é o potencial químico do componente  $i$  em um estado ideal e  $\mu_i^E$  é o chamado potencial químico de excesso do referido componente, Vidal (1997).

A parcela da Eq. (3.28) relativa ao estado de idealidade é dada por

$$\mu_i^{id}(T, x_i) = RT(\mu_i^* + \ln x_i), \quad (3.29)$$

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

Com a mudança de variáveis indicada em (3.26), a Eq. (3.29) fica

$$\mu_i^{id}(T, y_i) = RT \left[ \mu_i^* + \ln \left( \frac{1}{e^{y_i+1}} \right) \right]. \quad (3.30)$$

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

### 3.5.1 O modelo de Wilson

Na equação proposta por Wilson (1964), o potencial químico de excesso é dado por

$$\mu_i^E = RT \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^r x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^r \left( \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^r x_j \Lambda_{kj}} \right) \right]. \quad (3.31)$$

O termo  $\Lambda_{ij}$ , que aparece em (3.31), é um coeficiente de interação binária entre os componentes  $i$  e  $j$ . Na equação de Wilson tem-se  $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$  e  $\Lambda_{ii} = 1$ .

Com a mudança de variáveis (3.26), a Eq. (3.31) torna-se

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

### 3.5.2 O modelo NRTL

O modelo NRTL (Non Random Two Liquids) foi proposto por Renon e Prausnitz (1968). Esse modelo estabelece que  $\mu_i^E$  é da forma

$$\mu_i^E = RT \left[ \frac{\sum_{j=1}^r x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^r x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^r \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^r x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^r x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^r x_k G_{kj}} \right) \right]. \quad (3.32)$$

Na Eq. (3.32) tem-se que  $\ln G_{ij} = -\alpha_{ij} \tau_{ij}$ . O modelo NRTL exige os coeficientes de interação binárias  $\alpha_{ij}$  e  $\tau_{ij}$  entre os componentes  $i$  e  $j$ , sendo  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ,  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$  e  $\alpha_{ii} = \tau_{ii} = 0$ .

Com a mudança de variáveis (3.26), o modelo NRTL se transforma em

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

### 3.5.3 O modelo UNIQUAC

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

$$\mu_i^E = RT \left[ \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^r x_j l_j - q_i \left( \ln \left( \sum_{j=1}^r \theta_j \tau_{ji} \right) - 1 + \sum_{j=1}^r \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^r \theta_k \tau_{kj}} \right) \right]. \quad (3.33)$$

Na Eq. (3.33) tem-se

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

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

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

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

Com a mudança de variáveis (3.26), pode-se reescrever o modelo UNIQUAC como

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

onde agora tem-se

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

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

## 4 OS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

### 4.1 Introdução

Existe uma ampla variedade de métodos numéricos destinados à resolução de problemas de minimização sem restrições da forma

$$\begin{cases} \text{Min } f(y) \\ y \in \mathfrak{R}^n \end{cases} \quad (4.1)$$

Tais métodos devem ser selecionados de acordo com as características particulares do problema a ser resolvido. Por exemplo, se a função objetivo é diferenciável e o gradiente da função  $f(y)$  pode ser facilmente determinado ou estimado por diferenças finitas, então métodos do tipo gradiente ou mesmo métodos do tipo Newton (que empregam também a matriz Hessiana de  $f$  ou uma aproximação dela) podem ser utilizados.

No entanto, a suavidade de  $f$  não é a única razão que determina essa escolha. De fato, os métodos iterativos referidos acima apesar de serem conhecidos por apresentarem eficiência (ou seja, rapidez de convergência) geralmente não dão preferência para minimizadores globais. Dependendo da efetiva localização do dado inicial, podem terminar em um minimizador local, em um ponto de sela da função objetivo ou até mesmo divergir.

Uma vez que o problema de interesse no presente trabalho exige a determinação de todos os minimizadores da função objetivo, e desde que se pretende realizar essa tarefa via a técnica de polarização, então é claro que o método a ser escolhido tem de lidar com funções com descontinuidades (tais funções são mostradas na seção 4.2), além de ser suficientemente robusto de modo a obter minimizadores globais de  $f(y)$ .

Assim, de imediato, as descontinuidades introduzidas pela técnica de polarização descartam métodos que exigem diferenciabilidade. Para contornar esse problema, no presente trabalho será utilizado um método de busca direta (ou seja, um método que só usa o valor da função  $f$  em pontos de  $\mathfrak{R}^n$ ). O método escolhido é o método do conjunto gerador de busca (um tipo de algoritmo de busca padrão) desenvolvido por Virginia Torczon e colaboradores,

veja o excelente trabalho de revisão em Kolda et al. (2003). Aqui, o método do conjunto gerador de busca é denominado simplesmente de método do conjunto gerador, sendo abreviado por MCG.

Apesar do MCG não ter sido desenvolvido para a determinação de minimizadores globais, em muitos casos ele tem mostrado a capacidade de obter extremos globais, em vez de simplesmente locais. Este fato estimulou Vaz e Vicente (2007) a “globalizarem” o método do conjunto gerador. Com essa finalidade, esses autores hibridizaram o referido método introduzindo direções de busca geradas por uma metaheurística recentemente introduzida na literatura de otimização global, o algoritmo de enxame de partículas conhecido como PSO (Particle Swarm Optimization). Os textos originais que introduziram o PSO são aqueles de Eberhart e Kennedy (1995) e Kennedy e Eberhart (1995).

Assim, para equipar o MCG com a capacidade de obter todas as soluções do teste de estabilidade, no presente trabalho efetivamente considera-se a versão hibridizada de Vaz e Vicente (2007), a qual será denominada simplesmente de MCG-PSO.

## 4.2 A técnica de polarização

Na presente seção, considera-se uma estratégia que permite auxiliar a determinação de mais de um ponto estacionário da função distância, ou seja, uma ferramenta que ajuda a localizar mais de um minimizador global da função não negativa do problema descrito em (3.27).

Para resolver esse problema multimodal de interesse, parte-se do pré-suposto que se tem disponível um método de otimização global que possui as seguintes características essenciais: (i) é capaz de lidar com problemas de minimização onde a função objetivo é possivelmente descontínua, (ii) deve dar preferência para minimizadores globais, (iii) é suficientemente robusto a fim de escapar das vizinhanças de pontos já visitados anteriormente durante o processo de busca, (iv) deve possuir convergência que não esteja fortemente atrelada ao dado inicial do processo iterativo.

Aqui, seguindo-se Henderson et al (2010), um ponto  $y^* \in \mathfrak{R}^r$  será denominado um pólo repulsivo (ou simplesmente um pólo) da função objetivo do problema (3.27), se  $f$  é

descontínua em  $y^*$  e  $f(y) \rightarrow +\infty$ , quando  $y \rightarrow y^*$ . Em geral, uma função  $f$  será chamada multipolarizada, se ela possui dois ou mais pólos.

A abordagem considerada parte do seguinte princípio. Suponha que o primeiro minimizador global de (3.27), denotado por  $y^{(1)}$ , já foi determinado pelo método de otimização global disponível. Neste caso tem-se  $f(y^{(1)}) = 0$ .

Em seguida, para determinar um segundo minimizador global  $y^{(2)}$ , emprega-se o mesmo algoritmo de otimização (com as propriedades descritas acima) na resolução do subproblema:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_1(y) = \frac{f(y) + \alpha}{\arctg \|y - y^{(1)}\|} \\ y \in \mathfrak{R}^r \end{cases} \quad (4.2)$$

onde  $\alpha \geq 0$ .

Visto que  $\lim_{y \rightarrow y^{(1)}} \arctg \|y - y^{(1)}\| = 0$  e  $\lim_{y \rightarrow y^{(1)}} f(y) = 0$ , então, escolhendo  $\alpha > 0$  na Eq. (3.34), obtém-se que  $\lim_{y \rightarrow y^{(1)}} f_1(y) = +\infty$ . Mas, se ocorrer  $\arctg \|y - y^{(1)}\| \rightarrow 0$  mais rapidamente do que  $f(y) \rightarrow 0$ , quando  $y \rightarrow y_1$ , pode-se tomar  $\alpha = 0$  que novamente obtém-se  $\lim_{y \rightarrow y^{(1)}} f_1(y) = +\infty$ . Assim, em ambos os casos, na vizinhança de  $y^{(1)}$  a função objetivo do problema auxiliar (4.2) assume valores arbitrariamente grandes, sendo  $f_1(y)$  descontínua neste ponto. Logo  $y^{(1)}$  é um pólo de  $f_1(y)$ .

A prática tem mostrado que em muitos casos se pode tomar  $\alpha = 0$ . No entanto, quando esse valor não for suficiente, sugere-se um número pequeno como, por exemplo,  $\alpha = 10^{-10}$ , veja Henderson et al. (2010).

Nas condições acima,  $f_1(y)$  é também uma função não negativa e a segunda solução  $y^{(2)} \neq y^{(1)}$  obtida resolvendo-se o problema (4.2) é um minimizador global do problema original (3.27).

Uma vez que  $\arctg y \rightarrow \pi/2$ , quando  $y \rightarrow +\infty$ , nota-se que a função  $1/\arctg \|y - y^{(1)}\|$  se mantém limitada em  $\mathfrak{R}^r$ , mesmo quando  $\|y - y^{(1)}\| \rightarrow +\infty$ . Essa propriedade impede que a função auxiliar  $f_1(y)$  tenda para zero por outro motivo, a não ser pelo fato de estar se

aproximando de um minimizador global da função original. Isto explica a escolha da função  $\arctg$  para compor o denominador de  $f_1$ .

De uma maneira análoga, tendo-se obtido  $y^{(2)}$ , se o problema (3.27) apresenta um outro minimizador global  $y^{(3)}$ , então se procura  $y^{(3)}$  através da resolução do seguinte problema de otimização global:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_2(y) = \frac{f_1(y)}{\arctg \|y - y^{(2)}\|} \\ y \in \mathfrak{R}^r \end{cases} \quad (4.3)$$

Mais geralmente, tendo-se resolvido o problema (4.2) e supondo-se que  $n > 1$  soluções já foram determinadas, procura-se a  $(n+1)$ -ésima solução resolvendo o problema de minimização global:

$$\begin{cases} \text{Minimizar } f_n(y) = \frac{f_{n-1}(y)}{\arctg \|y - y^{(n)}\|} \\ y \in \mathfrak{R}^r \end{cases} \quad (4.4)$$

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

Assim, após  $n$  etapas, a função multipolarizada tem a forma:

$$f_n(y) = \frac{f(y) + \alpha}{\arctg \|y - y^{(1)}\| \times \dots \times \arctg \|y - y^{(n)}\|} \quad (4.5)$$

### 4.3 O algoritmo da bússola

O algoritmo da bússola é uns dos primeiros exemplos de um método de busca direta usado para resolver problemas de otimização. Para funções com somente duas variáveis, esse algoritmo pode ser sumarizado como segue. Tentam-se passos para oeste, leste, norte e sul. Se

um desses passos produzirem uma redução no valor da função objetivo, o melhor deles é considerado como sendo o valor na nova iteração. Se nenhum desses passos produzirem decréscimos, o procedimento é repetido com a metade do tamanho do passo anterior.

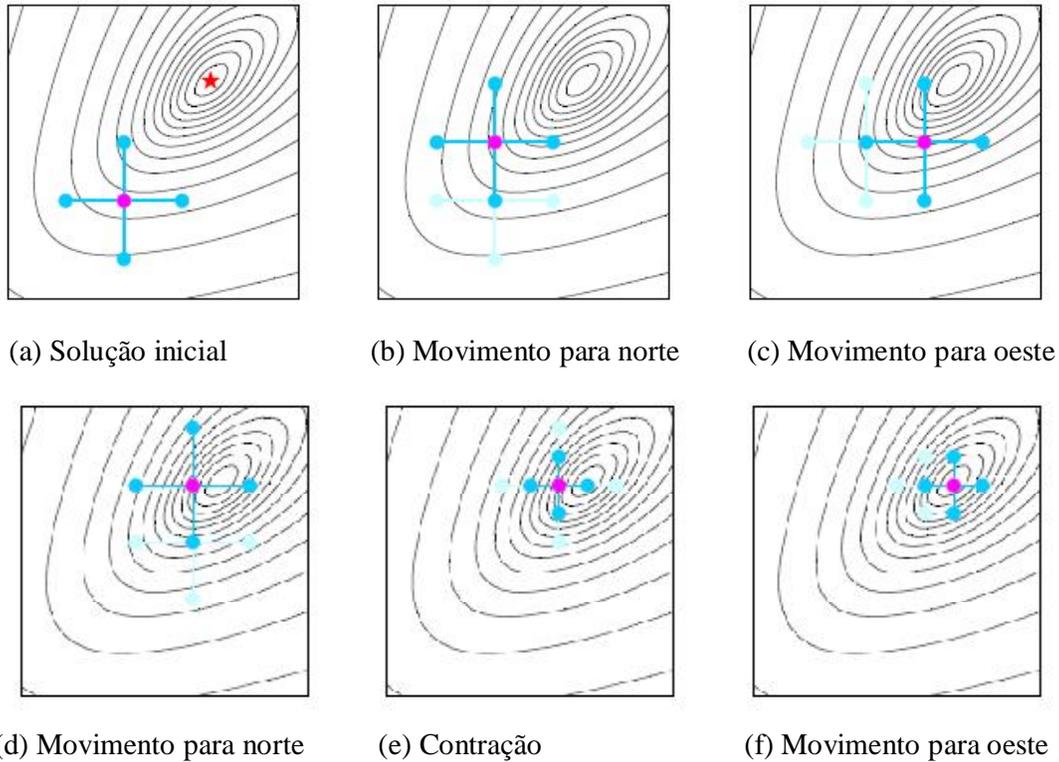


Figura 4.1: Ilustração do algoritmo da bússola.

No que segue,  $y(t) \in \mathfrak{R}^n$  denota o ponto da iteração corrente da sequência gerada pelo método de otimização.

A Figura 4.1 ilustra as cinco primeiras iterações do algoritmo da bússola aplicado a um problema bidimensional. Assim, em cada quadro da Figura 4.1 a posição de  $y(t) \in \mathfrak{R}^2$  é indicada pelo ponto cor de rosa. Na iteração corrente este é o melhor ponto, isto é, o ponto que até então apresentou o maior decréscimo no valor da função objetivo. A Figura 4.1-a mostra que a busca começa no ponto inicial  $y(0)$ , sendo que o ponto ótimo do problema encontra-se representado pela estrela vermelha. Cada uma das seis sub-figuras representam uma iteração de busca do algoritmo da bússola. Os quatro pontos em azul escuro representam os pontos testados na iteração. Tomando-se passos (com um dado comprimento) ao longo de cada uma das quatro direções de busca chega-se aos pontos a serem testados. No começo, o

tamanho de cada passo possui um dado valor inicial  $\alpha(0)$ . Os pontos testados na iteração anterior são mostrados em azul claro para comparação. Note que quando  $y(t)$  se aproxima do ponto ótimo, o algoritmo reduz o tamanho do passo  $\alpha(t)$ . Essa etapa é fundamental para a convergência. Na prática, o algoritmo termina quando o tamanho do passo é menor que uma dada tolerância.

Esse método de busca direta é fácil de descrever e implementar, porém tem algumas limitações, por exemplo, a convergência pode ser lenta.

A fim de melhorar o algoritmo da bússola, dando origem ao MCG, Kolda et al. (2003) usam conhecimentos obtidos anteriormente na elaboração de eficientes métodos de busca linear comumente encontrados na literatura.

Em primeiro lugar, o algoritmo pretendido deve ter uma direção de busca que é uma direção de descida. Em segundo lugar, o método deve evitar más direções de busca, isto é, deve evitar uma direção de busca que é “muito ortogonal” à direção de máxima descida. Para isso, o MCG dispõe de múltiplas direções de busca, especificamente ele é munido de um conjunto gerador de direções de busca que garante que pelo menos uma direção no conjunto gerador satisfaça as condições exigidas.

#### 4.4 O método do conjunto gerador

O algoritmo apresentado nesta seção é um caso particular das formas mais gerais estudadas por Kolda et al. (2003). Desse modo, aqui segue-se a forma simplificada do MCG adotado por Vaz e Vicente (2007), a qual tem mostrado na prática possuir a capacidade de conjugar simplicidade com eficiência.

Considere  $D_{\oplus}$  como sendo o conjunto das  $2n$  direções coordenadas de  $\mathfrak{R}^n$ , definidas pelos vetores coordenados unitários positivos e negativos:

$$D_{\oplus} = \{e_1, e_2, \dots, e_n, -e_1, -e_2, \dots, -e_n\}. \quad (4.6)$$

Seja  $D \in \mathfrak{R}^{n \times 2n}$  a matriz cujas colunas são os vetores que constituem o conjunto mostrado na Eq. (4.6).

Seguindo-se a descrição dada por Audet e Dennis (2003), em cada iteração  $t$ , o MCG considera dois conjuntos de pontos: a grade  $M_t$  e o conjunto  $P_t$  denominado de rol. A grade é dada por

$$M_t = \{y(t) + \alpha(t)Dz; z \in Z_+^{2n}\}, \quad (4.7)$$

onde o parâmetro  $\alpha(t) > 0$  representa o tamanho do passo e  $Z_+$  é o conjunto dos números inteiros não negativos. O rol é o conjunto de pontos obtidos deslocando-se de um passo  $\alpha(t)$ , a partir de  $y(t)$ , nas direções coordenadas definidas em  $D_{\oplus}$ , isto é,

$$P_t = \{y(t) + \alpha(t)d, d \in D_{\oplus}\}. \quad (4.8)$$

Nota-se que  $P_t$  é um subconjunto de  $M_t$ .

Cada etapa de busca do MCG realiza um número finito de avaliações de  $f$  nos pontos da grade  $M_t$ . As avaliações de  $f$  nos pontos do rol  $P_t$  são consideradas somente se a etapa de busca inicial falhar, ou seja, se após um número finito de avaliações de  $f$  não se encontrar um ponto  $y$  em  $M_t$  de modo que  $f(y) < f(y(t))$ .

Se  $f$  é continuamente diferenciável em  $y(t)$ , pode-se mostrar que existe  $d \in D_{\oplus}$  tal que  $f(y(t) + \alpha(t)d) < f(y(t))$ , desde que o tamanho do passo seja suficientemente pequeno.

Assim, se a etapa de busca nos pontos do rol também falha, ao se procurar  $y \in P_t$  com  $f(y) < f(y(t))$ , então o valor  $\alpha(t)$  deve ser reduzido.

Portanto, uma outra etapa fundamental do MCG é a descrição de como  $\alpha(t)$  é modificado. Uma vez que em caso de sucesso pode-se pretender aumentar o valor do passo, deve-se levar em consideração não só o decrescimento como também o crescimento de  $\alpha(t)$ . Tais expansões e contrações usam os fatores  $\phi(t)$  e  $\theta(t)$ , respectivamente, os quais obedecem às seguintes regras:

$$\phi(t) = \bar{\tau}^{\ell_t}, \text{ para algum } \ell_t \in \{0, \dots, \ell_{\max}\}, \text{ se a iteração } t \text{ é bem sucedida,}$$

$$\theta(t) = \bar{\tau}^{m_t}, \text{ para algum } m_t \in \{m_{\max}, \dots, -1\}, \text{ se a iteração } t \text{ não é bem sucedida,}$$

onde  $\bar{\tau} > 1$  é um número racional,  $\ell_{\max}$  é um número inteiro positivo e  $m_{\max}$  é um número inteiro negativo. Esses números são previamente escolhidos e não se alteram com  $t$ . Uma maneira simples é considerar  $\theta(t) = 1/2$ , para toda iteração sem sucesso, e  $\phi(t) = 1$  ou  $\phi(t) = 2$  para as iterações bem sucedidas. Neste trabalho, considera-se  $\theta(t) = 1/2$  e  $\phi(t) = 2$ .

O algoritmo que descreve o método do conjunto gerador usado aqui é sumarizado abaixo.

### Algoritmo MCG.

**Dados.** Um número racional  $\bar{\tau} > 1$ , uma tolerância  $\alpha_{tol} > 0$ , um dado inicial  $y(0) \in \mathfrak{R}^n$  e um tamanho de passo inicial  $\alpha(0) > 0$ .

**Passo 1.** (*Inicialização*) Faça  $t = 0$ ,  $y(t) = y(0)$  e  $\alpha(t) = \alpha(0)$ .

**Passo 2.** (*Busca Inicial*) Avalie  $f$  em um número finito de pontos de  $M_t$ . Se encontrado um ponto  $z(t) \in M_t$  para o qual se tem  $f(z(t)) < f(y(t))$ , então faça  $y(t+1) = z(t)$ ,  $\alpha(t+1) = \phi(t)\alpha(t)$ , declare a iteração como sendo bem sucedida e vá para o Passo 4.

**Passo 3.** (*Busca no Rol*) Se a iteração não é bem sucedida:

- Se existe  $d \in D_{\oplus}$  tal que  $f(y(t) + \alpha(t)d) < f(y(t))$  então
  - (a) faça  $y(t+1) = y(t) + \alpha(t)d$ ,
  - (b) faça  $\alpha(t+1) = \phi(t)\alpha(t)$ .
- Caso contrário, se  $f(y(t) + \alpha(t)d) \geq f(y(t))$  para todo  $d \in D_{\oplus}$  então
  - (c) faça  $y(t+1) = y(t)$ ,
  - (d) faça  $\alpha(t+1) = \theta(t)\alpha(t)$ .

**Passo 4.** Se  $\alpha(t) < \alpha_{tol}$  então pare. Caso contrário, faça  $t = t+1$  e volte para o Passo 2.

Deve ser observado que as etapas de busca inicial e busca no rol podem ser implementadas de diferentes maneiras. De acordo com Vaz e Vicente (2007), a busca inicial pode ser feita em paralelo ou de forma serial seguindo uma dada ordem definida na grade. A busca no rol pode ser a busca oportunista, por exemplo. Neste caso, encerra-se a busca no rol assim que se encontrar  $y(t+1) = y(t) + \alpha(t)d$  satisfazendo  $f(y(t) + \alpha(t)d) < f(y(t))$ , independente de existir um outro ponto em  $P_t$  que apresente decréscimo mais favorável. No

entanto, para um problema de otimização global, uma busca completa no rol parece ser uma estratégia mais razoável.

## 4.5 O algoritmo de enxame de partículas

O algoritmo de enxame de partículas (PSO) se vale de uma população, o enxame de  $s$  partículas, onde  $s$  é o tamanho da população. A cada partícula associa-se um deslocamento, o qual simboliza o movimento da partícula. Seja  $t$  um instante de tempo, que no contexto do algoritmo de otimização representa uma iteração. Assim, a nova posição da  $i$ -ésima partícula no instante  $t+1$  é representada por  $x^i(t+1)$ . Tal posição é calculada adicionando-se à antiga posição  $x^i(t)$ , ocupada no instante  $t$ , o chamado vetor velocidade  $v^i(t+1)$ :

$$x^i(t+1) = x^i(t) + v^i(t+1). \quad (4.9)$$

Seguindo a versão do PSO usada por Vaz e Vicente (2007), para cada partícula  $i$ , os componentes do vetor  $v^i = (v_1^i, \dots, v_n^i)^T \in \mathfrak{R}^n$  são atualizados, para todo  $j$ , por

$$v_j^i(t+1) = \iota(t)v_j^i(t) + \mu\omega_{1j}(t)(y_j^i(t) - x_j^i(t)) + \nu\omega_{2j}(t)(\hat{y}_j(t) - x_j^i(t)). \quad (4.10)$$

Na Eq. (4.10),  $\iota(t)$  é um fator de peso chamado de fator de inércia, os parâmetros  $\mu$  e  $\nu$  são números reais positivos chamados, no contexto heurístico do PSO, de parâmetro cognitivo e parâmetro social, respectivamente. Para todo  $j=1, \dots, n$ , os números  $\omega_{1j}(t)$  e  $\omega_{2j}(t)$  são números aleatórios gerados de maneira uniforme no intervalo  $(0,1)$ . O valor  $y_j^i(t)$  é o componente  $j$  do vetor posição  $y^i(t)$  ocupado pela partícula com o  $i$ -ésimo melhor valor de função objetivo calculado antes. Isto significa que, no instante  $t$ , dentre todas as  $s$  partículas a que ocupa a posição  $y^i(t)$  possui o  $i$ -ésimo menor valor da função objetivo. Finalmente,  $\hat{y}_j(t)$  é o componente  $j$  do vetor posição  $\hat{y}(t)$  ocupado pela partícula que possui o menor valor da função objetivo, dentre as  $s$  partículas. Neste trabalho, os valores dos parâmetros utilizados para o PSO, foram os mesmos utilizados por Vaz e Vicente (2007):  $\mu = 0,5$ ;

$v = 0,5$ ;  $\iota(0) = 0,9$ ;  $\iota(f) = 0,4$ , onde  $\iota(0)$  e  $\iota(f)$  representam, respectivamente, os fatores de inércia inicial e final.

A atualização mostrada na Eq. (4.10) utiliza uma combinação linear estocástica de duas direções, a melhor  $i$ -ésima posição e a melhor posição entre todas. Desse modo, o PSO é um algoritmo estocástico de otimização.

A posição  $\hat{y}(t)$  pode ser descrita como

$$\hat{y}(t) \in \underset{z \in \{y^1(t), \dots, y^s(t)\}}{\operatorname{argmin}} f(z). \quad (4.11)$$

O operador  $\operatorname{argmin}$  usado na descrição acima pode retornar um conjunto com mais de um ponto. Na implementação do PSO esse conjunto é ordenado implicitamente de modo que o seu  $k$ -ésimo elemento é exatamente o  $k$ -ésimo ponto a ser detectado possuindo a propriedade descrita na Eq. (4.11). Assim, quando isso ocorre, na prática escolhe-se  $\hat{y}(t)$  como o primeiro desses pontos, não sendo necessário determinar explicitamente os outros possíveis elementos com essa mesma propriedade.

O critério de parada do PSO cumpre a determinação da norma do vetor  $v^i(t+1)$  ser menor do que uma dada tolerância  $v_{tol}$ , para todo  $i = 1, \dots, s$ .

### Algoritmo PSO.

**Dados.** Um número inteiro positivo  $s$  indicando o tamanho da população e uma tolerância  $v_{tol}$  para o critério de parada.

**Passo 1.** Gere aleatoriamente tanto as posições iniciais das partículas do enxame,  $x^1(0), \dots, x^s(0)$ , como também os vetores descrevendo os deslocamentos iniciais,  $v^1(0), \dots, v^s(0)$ .

**Passo 2.** Faça  $t = 0$ ,  $y^i(t) = x^i(0)$ ,  $\forall i = 1, \dots, s$ ; e  $\hat{y}(t) \in \underset{z \in \{y^1(t), \dots, y^s(t)\}}{\operatorname{argmin}} f(z)$ .

**Passo 3.** Faça  $\hat{y}(t+1) = \hat{y}(t)$

Para  $i = 1, \dots, s$  faça:

- Se  $f(x^i(t)) < f(y^i(t))$  então

(a) faça  $y^i(t+1) = x^i(t)$ .

(b) Se  $f(y^i(t+1)) < f(\hat{y}(t+1))$ , então faça  $\hat{y}(t+1) = y^i(t+1)$ .

- Caso contrário, se  $f(x^i(t)) \geq f(y^i(t))$  então

(c) faça  $y^i(t+1) = y^i(t)$ .

**Passo 4.** Calcule  $v^i(t+1)$  e  $x^i(t+1)$ ,  $\forall i=1, \dots, s$ ; usando as fórmulas (4.9) e (4.10).

**Passo 5.** Se  $\|v^i(t+1)\| < v_{tol}$ ,  $\forall i=1, \dots, s$ ; então pare. Caso contrário, faça  $t = t+1$  e volte para o Passo 3.

## 4.6 O algoritmo híbrido MCG-PSO

A necessidade de hibridizar o MCG reside no fato das suas propriedades teóricas indicarem que esse algoritmo é um método de busca local. Isso significa que o MCG deve, em geral, convergir para um minimizador local que se encontra próximo ao dado inicial. No entanto, alguns experimentos numéricos têm mostrado que o MCG é capaz de encontrar minimizadores globais para uma classe de problemas de interesse prático, veja Meza e Martinez (1994). Esses resultados motivaram a hibridização proposta por Vaz e Vicente (2007) que procura globalizar o MCG para qualquer aplicação.

O método MCG-PSO é um algoritmo híbrido estocástico e populacional que incorpora o PSO na etapa de busca inicial do MCG. Assim, essencialmente, as partículas do PSO fazem o papel dos pontos da grade do MCG e uma iteração do PSO substitui uma busca finita em  $M_t$ . Com isso, a busca local do MCG é substituída pela busca global do PSO, o que conduz a iteração para vizinhanças de minimizadores globais. Nesse novo contexto, a busca no rol continua sendo uma busca local que é realizada somente se uma iteração do PSO não diminui o valor de  $f$  em  $\hat{y}(t)$ , o melhor ponto corrente. Assim, se a busca no rol é bem sucedida, então é sinal que o rol possui um ponto  $\hat{y}(t+1) = \hat{y}(t) + \alpha(t)d$  capaz de causar um decréscimo de  $f$  com relação ao ponto  $\hat{y}(t)$ . Caso contrário o tamanho do passo  $\alpha(t)$  é decrescido. O critério de parada do MCG-PSO procura conjugar o critério do MCG com aquele do PSO.

### Algoritmo MCG-PSO.

**Dados.** Um número inteiro positivo  $s$  indicando o tamanho da população, um número racional  $\bar{\tau} > 0$  e duas tolerâncias  $\alpha_{tol}$  e  $v_{tol}$  para o critério de parada conjugado.

**Passo 1.** Gere aleatoriamente tanto as posições iniciais das partículas do enxame,  $x^1(0), \dots, x^s(0)$ , como também os vetores descrevendo as velocidades iniciais,  $v^1(0), \dots, v^s(0)$ .

**Passo 2.** Faça  $t=0$ ,  $y^i(t) = x^i(0)$ ,  $\forall i=1, \dots, s$ ; e  $\hat{y}(t) \in \underset{z \in \{y^1(t), \dots, y^s(t)\}}{\operatorname{argmin}} f(z)$ .

**Passo 3.** Faça  $FLAG = \text{insucesso}$ .

**Passo 4.** (Uma iteração do PSO)

Faça  $\hat{y}(t+1) = \hat{y}(t)$ .

Para  $i=1, \dots, s$  faça:

- Se  $f(x^i(t)) < f(y^i(t))$  então

(a) faça  $y^i(t+1) = x^i(t)$ .

(b) Se  $f(y^i(t+1)) < f(\hat{y}(t+1))$ , então

\* faça  $\hat{y}(t+1) = y^i(t+1)$ ,

\* faça  $\alpha(t+1) = \phi(t)\alpha(t)$ ,

\* faça  $FLAG = \text{sucesso}$ .

- Se  $f(x^i(t)) \geq f(y^i(t))$  então

(c) faça  $y^i(t+1) = y^i(t)$ .

**Passo 5.** Se  $FLAG = \text{sucesso}$  vá para o Passo 7. Senão vá para o Passo 6.

**Passo 6.** (Busca no Rol para diminuir o valor de  $f$  na melhor partícula do PSO)

- Se existe  $d \in D_{\oplus}$  tal que  $f(\hat{y}(t) + \alpha(t)d) < f(\hat{y}(t))$  então

(e) faça  $\hat{y}(t+1) = \hat{y}(t) + \alpha(t)d$ ,

(f) faça  $\alpha(t+1) = \phi(t)\alpha(t)$ .

- Caso contrário, se  $f(\hat{y}(t) + \alpha(t)d) \geq f(\hat{y}(t))$  para todo  $d \in D_{\oplus}$  então

(g) faça  $\hat{y}(t+1) = \hat{y}(t)$ ,

(h) faça  $\alpha(t+1) = \theta(t)\alpha(t)$ .

**Passo 7.** Calcule  $v^i(t+1)$  e  $x^i(t+1)$ ,  $\forall i=1, \dots, s$ ; usando as fórmulas (4.9) e (4.10).

**Passo 8.** Se  $\alpha(t) < \alpha_{tol}$  e  $\|v^i(t+1)\| < v_{tol}, \forall i = 1, \dots, s$ ; então pare. Caso contrário, faça  $t = t + 1$  e volte para o Passo 3.

## 4.7 A técnica de repulsão de Parsopoulos e Vrahatis

Determinar todos os pontos estacionários da chamada função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs é um problema sem dúvida desafiador. Como enfatizado antes, para realizar essa tarefa a metodologia utilizada aqui (constituída da hibridização do método do Conjunto Gerador com o algoritmo PSO) lança mão de uma técnica de polarização para encontrar mais de um ponto estacionário.

Com o objetivo de tornar a metodologia MCG-PSO-Polarização uma ferramenta ainda mais apropriada para a minimização de uma função de mérito polarizada, no presente trabalho é inserido no algoritmo PSO uma técnica de repulsão desenvolvida e testada por Parsopoulos e Vrahatis (2004).

A técnica de repulsão (usada após a determinação da nova posição do enxame no Passo 4 do algoritmo PSO) garante que uma partícula movendo-se em direção a um dos pontos já encontrados será repelida para longe dele. O pseudocódigo dessa técnica é apresentado a seguir.

### Pseudocódigo da técnica de repulsão

Entradas:  $X^*$ ,  $S$ ,  $r_{ij}$ ,  $p_{ij}$ ,  $i=1, \dots, s$  e  $j=1, \dots, m$ , onde  $X^* = \{x_j^*, j = 1, \dots, m\}$  é o conjunto de pontos já encontrados e  $S = \{x_i, i = 1, \dots, s\}$  é o enxame para a dada iteração,  $r_{ij}$  é o raio da região de repulsão e  $p_{ij}$  é o fator de repulsão.

Para ( $i=1, \dots, s$ ) faça,

Se ( $X^* \neq \emptyset$ ) então,

$$d_{ij} = \|x_i - x_j^*\|, j=1, \dots, m.$$

Para ( $j=1, \dots, m$ ) faça,

Se ( $d_{ij} \leq r_{ij}$ ) então

$$Z_{ij} = \frac{x_i - x_j^*}{d_{ij}}$$

$$x_i = x_i + p_{ij} Z_{ij}$$

Fim do para

Fim do se

Fim do para.

O procedimento descrito acima atua de forma simples. De fato, se um ou mais minimizadores da função de mérito já foram encontrados, então se calcula, para a  $i$ -ésima partícula  $x_i$ ,  $i=1, \dots, s$ , a norma  $\|x_i - x_j^*\|$ , para cada minimizador  $x_j^*$ ,  $j=1, \dots, m$ , com o objetivo de verificar se  $x_i$  está na região de repulsão de  $x_j^*$ , cujo alcance é determinado por um raio pré-estabelecido  $r_{ij}$ . Se a partícula estiver dentro da região de repulsão então ela é repelida para longe de seu centro ( $x_j^*$ ), isto acontece através da adição do vetor  $p_{ij}Z_{ij}$  ao vetor  $x_i$ , onde  $p_{ij}$  denota uma constante pré-estabelecida, a qual determina a força da repulsão. Neste caso,

$Z_{ij}$  é o vetor unitário dado por  $Z_{ij} = \frac{x_i - x_j^*}{\|x_i - x_j^*\|}$ .

De acordo com Parsopoulos e Vrahatis (2004), os valores de  $r_{ij}$  e  $p_{ij}$  são muitas vezes fixados para todas as partículas e para todos os minimizadores já encontrados. Ressalta-se que valores pequenos para  $r_{ij}$  evitam que se excluam minimizadores ainda não encontrados dentro da região de repulsão de um dado minimizador. O valor de  $p_{ij}$  deve ser escolhido grande o suficiente para efetivamente repelir uma partícula para fora da região de repulsão. No presente trabalho, os valores utilizados são  $r_{ij}=3$  e  $p_{ij}=5$ .

## 5 RESULTADOS OBTIDOS COM A NOVA METODOLOGIA

### 5.1 Introdução

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com a metodologia proposta, projetada para obter mais de um ponto estacionário da função distância do teste de estabilidade.

Os resultados apresentados aqui foram obtidos usando-se a equação NRTL para modelar o potencial químico de cada componente. No entanto, outros modelos termodinâmicos podem ser usados sem exigir qualquer modificação fundamental na formulação proposta e no código computacional desenvolvido para testá-la.

São consideradas quatorze misturas, doze delas estudadas anteriormente por Gecegormez e Demirel (2005) e duas por Tessier et al. (2000). Dentre as doze primeiras misturas dez são binárias e as outras são ternárias. As duas últimas misturas analisadas possuem, respectivamente, quatro e cinco componentes. Enfatizamos que todos esses sistemas termodinâmicos são líquidos polares que se encontram em condições ambiente, podendo apresentar uma fase simples ou duas ou mais fases líquidas distintas.

Tais misturas de interesse industrial proporcionam testes de estabilidade que podem exibir vários pontos estacionários, sendo, dessa forma, desafios para qualquer algoritmo de otimização.

### 5.2 Resultados

**Mistura 1.** Inicialmente, considera-se a mistura binária *n*-pentanol / 2,2-dimetilbutano, que se encontra a 25 °C e 1 atm. Aqui, para efeito prático, o *n*-pentanol é escolhido como sendo o componente (1), conseqüentemente o 2,2-dimetilbutano é o componente (2) da mistura. Os parâmetros de interação binária do modelo NRTL são fornecidos por Gecegormez e Demirel (2005), de modo que  $\tau_{12} = 1,0114044$ ,  $\tau_{21} = 2,9413053$ ,  $G_{12} = 0,5527024$  e  $G_{21} = 0,1782906$ .

Tabela 5.1: Resultados para a mistura *n*-pentanol (1) / 2,2-dimetilbutano (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos<br>Estacionários | $d(x_1, x_2)$            | Estado   |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|
| (0,0500, 0,9500)          | (0,0500, 0,9500)        | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,1268, 0,8732)        | 0,0018                   |          |
| (0,1000, 0,9000)          | (0,0692, 0,9308)        | $-6,0473 \times 10^{-5}$ | Instável |
|                           | (0,1500, 0,8500)        | $-9,8214 \times 10^{-5}$ |          |
|                           | (0,1000, 0,9000)        | 0,0000                   |          |
| (0,1500, 0,8500)          | (0,1500, 0,8500)        | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0692, 0,9308)        | $1,8013 \times 10^{-5}$  |          |
|                           | (0,1000, 0,9000)        | $9,7765 \times 10^{-5}$  |          |
| (0,2000, 0,8000)          | (0,2000, 0,8000)        | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0777, 0,9233)        | 0,0038                   |          |

A Tabela 5.1 mostra os resultados obtidos com a estratégia MCG-PSO-Polarização para os testes de estabilidade da mistura *n*-pentanol / 2,2-dimetilbutano, com quatro diferentes composições de alimentação do sistema. Nessa tabela são apresentados todos os pontos calculados e os respectivos valores da função distância em cada um deles. Para dois casos considerados, observa-se que  $d$  apresentou três pontos estacionários. Nota-se também que  $(x_1, x_2)^T = (z_1, z_2)^T$  é sempre um ponto estacionário da função distância, sendo ele o minimizador global em alguns casos. Esse ponto, cujas composições da fase incipiente coincidem com as composições de alimentação do sistema, é denominado de solução trivial. Nele a função  $d$  assume sempre o valor nulo. Estes fatos podem ser comprovados teoricamente observando-se as expressões que definem  $d$  e  $\nabla g$ , como mostrado no capítulo anterior.

**Mistura 2.** A mistura binária *n*-pentanol (1) / 2-metilpentano (2) também se encontra a 25 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária disponibilizados são:  $\tau_{12} = 0,9598699$ ,  $\tau_{21} = 2,9389421$ ,  $G_{12} = 0,5746116$  e  $G_{21} = 0,1833367$ . A Tabela 5.2 mostra que para as composições de alimentação  $z_1 = 0,05$ ,  $0,02$  e  $0,25$  a Mistura 2 é estável e, portanto, se encontra em um estado de fase simples. Por outro lado, para  $z_1 = 0,10$ ,  $0,11$  e  $0,12$  a mistura é instável, devendo exibir duas (ou mais) fases. Em alguns casos simulados, esta mistura apresentou até três pontos estacionários.

Tabela 5.2: Resultados para a mistura *n*-pentanol (1) / 2-metilpentano (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos<br>Estacionários | $d(x_1, x_2)$            | Estado   |
|---------------------------|-------------------------|--------------------------|----------|
| (0,0500, 0,9500)          | (0,0500, 0,9500)        | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,1351, 0,8649)        | 0,0021                   |          |
| (0,1000, 0,9000)          | (0,0688, 0,9312)        | $-5,7673 \times 10^{-5}$ | Instável |
|                           | (0,1657, 0,8343)        | $-2,2122 \times 10^{-4}$ |          |
|                           | (0,1000, 0,9000)        | 0,0000                   |          |
| (0,1100, 0,8900)          | (0,1582, 0,8418)        | $-9,3395 \times 10^{-5}$ | Instável |
|                           | (0,0654, 0,9346)        | $-1,4238 \times 10^{-4}$ |          |
|                           | (0,1100, 0,8900)        | 0,0000                   |          |
| (0,1200, 0,8800)          | (0,0633, 0,9367)        | $-2,3299 \times 10^{-4}$ | Instável |
|                           | (0,1495, 0,8505)        | $-2,2301 \times 10^{-5}$ |          |
|                           | (0,1200, 0,8800)        | 0,0000                   |          |
| (0,2000, 0,8000)          | (0,2000, 0,8000)        | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0792, 0,9212)        | 0,0024                   |          |
| (0,2500, 0,7500)          | (0,2500, 0,7500)        | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0765, 0,9276)        | 0,0128                   |          |

**Mistura 3.** Considera-se a mistura etanol (1) / ciclohexano (2) a  $5^\circ\text{C}$  e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 1,7252352$ ,  $\tau_{21} = 3,1963108$ ,  $G_{12} = 0,4541860$  e  $G_{21} = 0,2317199$ . Os valores de  $d$  na Tabela 5.3 mostram que para as composições de alimentação  $z_1 = 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25, 0,35$  e  $0,40$  a mistura é instável. Enquanto que para  $z_1 = 0,45, 0,50, 0,60, 0,65$  e  $0,75$  ela é estável.

Tabela 5.3: Resultados para a mistura etanol (1) / ciclohexano (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos Estacionários | $d(x_1, x_2)$            | Estado   |
|---------------------------|----------------------|--------------------------|----------|
| (0,0500, 0,9500)          | (0,5979, 0,4021)     | -0,0513                  | Instável |
|                           | (0,0942, 0,9058)     | $6,2615 \times 10^{-4}$  |          |
|                           | (0,0500, 0,9500)     | 0,0000                   |          |
| (0,1000, 0,9000)          | (0,5878, 0,4122)     | -0,0480                  | Instável |
|                           | (0,0475, 0,9525)     | -0,0010                  |          |
|                           | (0,1000, 0,9000)     | 0,0000                   |          |
| (0,1500, 0,8500)          | (0,4879, 0,5121)     | -0,0182                  | Instável |
|                           | (0,0352, 0,9648)     | -0,0071                  |          |
|                           | (0,1500, 0,8500)     | 0,0000                   |          |
| (0,2000, 0,8000)          | (0,0304, 0,9696)     | -0,0143                  | Instável |
|                           | (0,4000, 0,6000)     | -0,0041                  |          |
|                           | (0,2000, 0,8000)     | 0,0000                   |          |
| (0,2500, 0,7500)          | (0,0285, 0,9715)     | -0,0191                  | Instável |
|                           | (0,3314, 0,6686)     | $-2,8350 \times 10^{-4}$ |          |
|                           | (0,2500, 0,7500)     | 0,0000                   |          |
| (0,3500, 0,6500)          | (0,0288, 0,9712)     | -0,0173                  | Instável |
|                           | (0,2351, 0,7649)     | $7,9166 \times 10^{-4}$  |          |
|                           | (0,3500, 0,6500)     | 0,0000                   |          |
| (0,4000, 0,6000)          | (0,0304, 0,9696)     | -0,0102                  | Instável |
|                           | (0,4000, 0,6000)     | 0,0000                   |          |
|                           | (0,2000, 0,8000)     | 0,0041                   |          |
| (0,4500, 0,5500)          | (0,4500, 0,5500)     | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0327, 0,9673)     | $5,4846 \times 10^{-4}$  |          |
|                           | (0,1702, 0,8298)     | 0,0107                   |          |
| (0,6000, 0,4000)          | (0,6000, 0,4000)     | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0506, 0,9494)     | 0,0522                   |          |
|                           | (0,0929, 0,9071)     | 0,0528                   |          |
| (0,6500, 0,3500)          | (0,6500, 0,3500)     | 0,0000                   | Estável  |
|                           | (0,0678, 0,9323)     | 0,0757                   |          |

**Mistura 4.** Considera-se a mistura água (1) / butilglicol (2) a  $5^\circ\text{C}$  e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 1,2005955$ ,  $\tau_{21} = 1,4859846$ ,  $G_{12} = 0,8644289$  e  $G_{21} = 0,8350056$ .

A metodologia proposta foi capaz de detectar a instabilidade desta mistura para todas as composições de alimentação mostradas na Tabela 5.4. Nota-se também que em todas essas composições têm-se três pontos estacionários

Tabela 5.4: Resultados para a mistura água (1) / butilglicol (2).

| <b>Composição</b> ( $z_1, z_2$ ) | <b>Pontos Estacionários</b> | $d(x_1, x_2)$            | <b>Estado</b> |
|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------|
| (0,1500, 0,8500)                 | (0,1500, 0,8500)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,4768, 0,5232)            | 0,0269                   |               |
|                                  | (0,8439, 0,1561)            | -0,0078                  |               |
| (0,2000, 0,8000)                 | (0,2000, 0,8000)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,3656, 0,6344)            | 0,0039                   |               |
|                                  | (0,8709, 0,1291)            | -0,0704                  |               |
| (0,2500, 0,7500)                 | (0,2500, 0,7500)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,2956, 0,7044)            | $8,4999 \times 10^{-5}$  |               |
|                                  | (0,8786, 0,1214)            | -0,0920                  |               |
| (0,3000, 0,7000)                 | (0,3000, 0,7000)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,2463, 0,7537)            | $-1,3869 \times 10^{-4}$ |               |
|                                  | (0,8783, 0,1217)            | -0,0915                  |               |
| (0,3500, 0,6500)                 | (0,3500, 0,6500)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,2096, 0,7904)            | -0,0024                  |               |
|                                  | (0,8733, 0,1267)            | -0,0794                  |               |
| (0,4000, 0,6000)                 | (0,4000, 0,6000)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,1815, 0,8185)            | -0,0088                  |               |
|                                  | (0,8644, 0,1356)            | -0,0622                  |               |
| (0,4500, 0,5500)                 | (0,4500, 0,5500)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,1597, 0,8403)            | -0,0195                  |               |
|                                  | (0,8520, 0,1480)            | -0,0439                  |               |
| (0,5000, 0,5000)                 | (0,5000, 0,5000)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,1426, 0,8574)            | -0,0341                  |               |
|                                  | (0,8358, 0,1642)            | -0,0274                  |               |
| (0,6000, 0,4000)                 | (0,6000, 0,4000)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,1198, 0,8802)            | -0,0684                  |               |
|                                  | (0,7895, 0,2105)            | -0,0054                  |               |
| (0,6500, 0,3500)                 | (0,6500, 0,3500)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,1134, 0,8866)            | -0,0830                  |               |

|                  |                  |                          |          |
|------------------|------------------|--------------------------|----------|
|                  | (0,7568, 0,2432) | $-9,8759 \times 10^{-4}$ |          |
| (0,7500, 0,2500) | (0,7500, 0,2500) | 0,0000                   | Instável |
|                  | (0,1126, 0,8874) | -0,0845                  |          |
|                  | (0,6590, 0,3410) | $6,1269 \times 10^{-4}$  |          |

**Mistura 5.** A mistura água (1) / ácido cítrico (2) está a 25 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 0,9889317$ ,  $\tau_{21} = 13,7521382$ ,  $G_{12} = 0,6887706$  e  $G_{21} = 5,6008823 \times 10^{-3}$ . Os valores calculados pela metodologia MCG-PSO-Polarização são mostrados na Tabela 5.5. Nota-se que a mistura é estável para todas as 13 composições consideradas.

Tabela 5.5: Resultados para a mistura água (1) / ácido cítrico (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos Estacionários              | $d(x_1, x_2)$ | Estado  |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------|---------|
| (0,0500, 0,9500)          | (0,0500, 0,9500)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0103, 0,9897)                  | 0,0095        |         |
| (0,1000, 0,9000)          | (0,1000, 0,9000)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0072, 0,9928)                  | 0,0478        |         |
| (0,1500, 0,8500)          | (0,1500, 0,8500)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0060, 0,9940)                  | 0,0932        |         |
| (0,2000, 0,8000)          | (0,2000, 0,8000)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0053, 0,9947)                  | 0,1412        |         |
| (0,2500, 0,7500)          | (0,2500, 0,7500)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0049, 0,9951)                  | 0,1906        |         |
| (0,3000, 0,7000)          | (0,3000, 0,7000)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0046, 0,9954)                  | 0,2413        |         |
| (0,3500, 0,6500)          | (0,3500, 0,6500)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0043, 0,9957)                  | 0,2933        |         |
|                           | $(3,6096 \times 10^{-7}, 0,9999)$ | 0,2829        |         |
| (0,4000, 0,6000)          | (0,4000, 0,6000)                  | 0,0000        | Estável |
|                           | (0,0041, 0,9959)                  | 0,3469        |         |
|                           | $(4,1728 \times 10^{-7}, 0,9999)$ | 0,3371        |         |
| (0,4500, 0,5500)          | (0,4500, 0,5500)                  | 0,0000        | Estável |

|                  |                                    |        |         |
|------------------|------------------------------------|--------|---------|
|                  | (0,0039, 0,9961)                   | 0,4026 |         |
|                  | (4,7650×10 <sup>-7</sup> , 0,9999) | 0,3934 |         |
| (0,5000, 0,5000) | (0,5000, 0,5000)                   | 0,0000 | Estável |
|                  | (0,0038, 0,9962)                   | 0,4612 |         |
|                  | (5,3984×10 <sup>-7</sup> , 0,9999) | 0,4525 |         |
| (0,6000, 0,4000) | (0,6000, 0,4000)                   | 0,0000 | Estável |
|                  | (0,0035, 0,9965)                   | 0,5923 |         |
|                  | (6,8675×10 <sup>-7</sup> , 0,9999) | 0,5845 |         |
| (0,6500, 0,3500) | (0,6500, 0,3500)                   | 0,0000 | Estável |
|                  | (0,0033, 0,9967)                   | 0,6692 |         |
|                  | (7,7749×10 <sup>-7</sup> , 0,9999) | 0,6618 |         |
| (0,7500, 0,2500) | (0,7500, 0,2500)                   | 0,0000 | Estável |
|                  | (0,0030, 0,9970)                   | 0,8670 |         |
|                  | (1,0331×10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | 0,8605 |         |

**Mistura 6.** A mistura ácido cítrico (1) / 1-butanol (2) encontra-se a 25 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 0,025479457$ ,  $\tau_{21} = 11,2949857$ ,  $G_{12} = 0,9948420$  e  $G_{21} = 0,1010207$ . As condições de estabilidade e os pontos estacionários calculados neste trabalho são mostrados na Tabela 5.6 para diferentes composições de alimentação.

Tabela 5.6: Resultados para a mistura ácido cítrico (1) / 1-butanol (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos Estacionários               | $d(x_1, x_2)$ | Estado   |
|---------------------------|------------------------------------|---------------|----------|
| (0,0500, 0,9500)          | (0,0500, 0,9500)                   | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,9516, 0,0484)                   | -1,9587       |          |
|                           | (7,6633×10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,0827       |          |
| (0,1000, 0,9000)          | (0,1000, 0,9000)                   | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,7586, 0,2414)                   | -0,5434       |          |
|                           | (1,3061×10 <sup>-5</sup> , 0,9999) | -0,2079       |          |
| (0,1500, 0,8500)          | (0,1500, 0,8500)                   | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,5596, 0,4404)                   | -0,1325       |          |
|                           | (6,1423×10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,2995       |          |
| (0,2000, 0,8000)          | (0,2000, 0,8000)                   | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,4270, 0,5730)                   | -0,0240       |          |

|                  |                                      |                           |          |
|------------------|--------------------------------------|---------------------------|----------|
|                  | (4,401 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999)  | -0,3567                   |          |
| (0,2500, 0,7500) | (0,2500, 0,7500)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,3422, 0,6578)                     | -0,0017                   |          |
|                  | (3,854 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999)  | -0,3859                   |          |
| (0,3000, 0,7000) | (0,3000, 0,7000)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,2852, 0,7148)                     | 7,0149 × 10 <sup>-6</sup> |          |
|                  | (3,7532 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,3928                   |          |
| (0,3500, 0,6500) | (0,3500, 0,6500)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,2444, 0,7556)                     | 0,0025                    |          |
|                  | (3,8865 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,3813                   |          |
| (0,4000, 0,6000) | (0,4000, 0,6000)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,2137, 0,7863)                     | 0,0134                    |          |
|                  | (4,1821 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,3537                   |          |
| (0,4500, 0,5500) | (0,4500, 0,5500)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,1895, 0,8105)                     | 0,0359                    |          |
|                  | (4,6205 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,3113                   |          |
| (0,5000, 0,5000) | (0,5000, 0,5000)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,1697, 0,8303)                     | 0,0713                    |          |
|                  | (5,2075 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,2544                   |          |
| (0,6000, 0,4000) | (0,6000, 0,4000)                     | 0,0000                    | Instável |
|                  | (0,1384, 0,8616)                     | 0,1871                    |          |
|                  | (6,9616 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | -0,0944                   |          |
| (0,6500, 0,3500) | (0,6500, 0,3500)                     | 0,0000                    | Estável  |
|                  | (0,1253, 0,8747)                     | 0,2717                    |          |
|                  | (8,2656 × 10 <sup>-6</sup> , 0,9999) | 0,0128                    |          |
| (0,7500, 0,2500) | (0,7500, 0,2500)                     | 0,0000                    | Estável  |
|                  | (0,1019, 0,8981)                     | 0,5162                    |          |
|                  | (1,2527 × 10 <sup>-5</sup> , 0,9999) | 0,3041                    |          |

**Mistura 7.** A mistura ácido cítrico (1) / 2-butanol (2) encontra-se a 25 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = -1,3581754$ ,  $\tau_{21} = 7,4341774$ ,  $G_{12} = 1,3199010$  e  $G_{21} = 0,2188763$ . Os valores calculados pela metodologia proposta são mostrados na Tabela 5.7. Com relação aos casos estudados, nota-se que a mistura só é estável para  $z_1 = 0,50, 0,60, 0,65$  e  $0,75$ , nas demais composições indicadas na Tabela 5.7 o sistema é instável.

Tabela 5.7: Resultados para a mistura ácido cítrico (1) / 2-butanol (2)

| <b>Composição</b> ( $z_1, z_2$ ) | <b>Pontos Estacionários</b> | $d(x_1, x_2)$            | <b>Estado</b> |
|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------|
| (0,0500, 0,9500)                 | (0,0070, 0,9930)            | -0,0097                  | Instável      |
|                                  | (0,7096, 0,2904)            | -0,6614                  |               |
|                                  | (0,0500, 0,9500)            | 0,0000                   |               |
| (0,1000, 0,9000)                 | (0,0027, 0,9973)            | -0,0593                  | Instável      |
|                                  | (0,5705, 0,4295)            | -0,2535                  |               |
|                                  | (0,1000, 0,9000)            | 0,0000                   |               |
| (0,1500, 0,8500)                 | (0,4558, 0,5442)            | -0,0732                  | Instável      |
|                                  | (0,0016, 0,9984)            | -0,1147                  |               |
|                                  | (0,1500, 0,8500)            | 0,0000                   |               |
| (0,2000, 0,8000)                 | (0,3695, 0,6305)            | -0,0129                  | Instável      |
|                                  | (0,0012, 0,9988)            | -0,1570                  |               |
|                                  | (0,2000, 0,8000)            | 0,0000                   |               |
| (0,2500, 0,7500)                 | (0,3044, 0,6956)            | $-4,3191 \times 10^{-4}$ | Instável      |
|                                  | (0,0011, 0,9989)            | -0,1795                  |               |
|                                  | (0,2500, 0,7500)            | 0,0000                   |               |
| (0,3000, 0,7000)                 | (0,0011, 0,9989)            | -0,1800                  | Instável      |
|                                  | (0,2539, 0,7461)            | 0,0003                   |               |
|                                  | (0,3000, 0,7000)            | 0,0000                   |               |
| (0,3500, 0,6500)                 | (0,3500, 0,6500)            | 0,0000                   | Instável      |
|                                  | (0,2136, 0,7864)            | 0,0068                   |               |
|                                  | (0,0011, 0,9989)            | -0,1585                  |               |
| (0,4000, 0,6000)                 | (0,0013, 0,9987)            | -0,1151                  | Instável      |
|                                  | (0,4000, 0,6000)            | 0,0000                   |               |
|                                  | (0,1806, 0,8194)            | 0,0277                   |               |
| (0,4500, 0,5500)                 | (0,0015, 0,9985)            | -0,0503                  | Instável      |
|                                  | (0,1529, 0,8471)            | 0,0673                   |               |
|                                  | (0,4500, 0,5500)            | 0,0000                   |               |
| (0,5000, 0,5000)                 | (0,0019, 0,9981)            | 0,0358                   | Estável       |
|                                  | (0,1291, 0,8709)            | 0,1282                   |               |
|                                  | (0,5000, 0,5000)            | 0,0000                   |               |
| (0,6000, 0,4000)                 | (0,6000, 0,4000)            | 0,0000                   | Estável       |
|                                  | (0,0890, 0,9110)            | 0,3207                   |               |
|                                  | (0,0031, 0,9969)            | 0,2739                   |               |

|                  |                  |        |         |
|------------------|------------------|--------|---------|
| (0,6500, 0,3500) | (0,6500, 0,3500) | 0,0000 | Estável |
|                  | (0,0711, 0,9289) | 0,4569 |         |
|                  | (0,0043, 0,9957) | 0,4291 |         |
| (0,7500, 0,2500) | (0,7500, 0,2500) | 0,0000 | Estável |
|                  | (0,0334, 0,9666) | 0,8323 |         |
|                  | (0,0117, 0,9883) | 0,8308 |         |

**Mistura 8.** A mistura binária água (1) / 1,4-dicianobutano (2) encontra-se a 25 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 4,6707725$ ,  $\tau_{21} = 0,6918617$ ,  $G_{12} = 0,2462934$  e  $G_{21} = 0,8125657$ . Os valores calculados são mostrados na Tabela 5.8. Nota-se que a estabilidade ocorre para  $z_1 = 0,50, 0,10, 0,15$  e  $0,20$ . Nas demais composições consideradas a mistura é instável.

Tabela 5.8: Resultados para a mistura água (1) / 1,4-dicianobutano (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos estacionários | $d(x_1, x_2)$ | Estado   |
|---------------------------|----------------------|---------------|----------|
| (0,1000, 0,9000)          | (0,9822, 0,0178)     | 0,6648        | Estável  |
|                           | (0,9294, 0,0706)     | 0,6703        |          |
|                           | (0,1000, 0,9000)     | 0,0000        |          |
| (0,1500, 0,8500)          | (0,9904, 0,0096)     | 0,3657        | Estável  |
|                           | (0,8787, 0,1213)     | 0,3997        |          |
|                           | (0,1500, 0,8500)     | 0,0000        |          |
| (0,2000, 0,8000)          | (0,9931, 0,0069)     | 0,1780        | Estável  |
|                           | (0,8381, 0,1619)     | 0,2425        |          |
|                           | (0,2000, 0,8000)     | 0,0000        |          |
| (0,3000, 0,7000)          | (0,9952, 0,0048)     | -0,0382       | Instável |
|                           | (0,7638, 0,2362)     | 0,0811        |          |
|                           | (0,3000, 0,7000)     | 0,0000        |          |
| (0,3500, 0,6500)          | (0,3500, 0,6500)     | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,7267, 0,2733)     | 0,0415        |          |
|                           | (0,9957, 0,0043)     | -0,1012       |          |
| (0,4000, 0,6000)          | (0,6882, 0,3118)     | 0,0180        | Instável |
|                           | (0,4000, 0,6000)     | 0,0000        |          |
|                           | (0,9960, 0,0040)     | -0,1449       |          |

|                  |                  |         |          |
|------------------|------------------|---------|----------|
| (0,4500, 0,5500) | (0,9963, 0,0037) | -1,7361 | Instável |
|                  | (0,6475, 0,3525) | 0,0056  |          |
|                  | (0,4500, 0,5500) | 0,0000  |          |
| (0,5000, 0,5000) | (0,9964, 0,0036) | -0,1899 | Instável |
|                  | (0,6037, 0,3963) | 0,0008  |          |
|                  | (0,5000, 0,5000) | 0,0000  |          |
| (0,6000, 0,4000) | (0,6000, 0,4000) | 0,0000  | Instável |
|                  | (0,5041, 0,4959) | -0,0006 |          |
|                  | (0,9964, 0,0036) | -0,1914 |          |
| (0,6500, 0,3500) | (0,6500, 0,3500) | 0,0000  | Instável |
|                  | (0,4470, 0,5530) | -0,0061 |          |
|                  | (0,9963, 0,0037) | -0,1784 |          |
| (0,7500, 0,2500) | (0,7500, 0,2500) | 0,0000  | Instável |
|                  | (0,3187, 0,6813) | -0,0640 |          |
|                  | (0,9954, 0,0046) | -0,1284 |          |

**Mistura 9.** A mistura água (1) / butanonitrilo (2) está a 25 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 4,9011241$ ,  $\tau_{21} = 1,8395856$ ,  $G_{12} = 0,2298480$  e  $G_{21} = 0,5758687$ . A Tabela 5.9 mostra que, de acordo com os cálculos realizados neste trabalho, a estabilidade ocorre para a composição  $z_1 = 0,05$ , tendo-se estado de instabilidade nas demais composições consideradas.

Tabela 5.9: Resultados para a mistura água (1) / butanonitrilo (2).

| Composição ( $z_1, z_2$ ) | Pontos           | $d(x_1, x_2)$ | Estado   |
|---------------------------|------------------|---------------|----------|
|                           | Estacionários    |               |          |
| (0,0500, 0,9500)          | (0,0500, 0,9500) | 0,0000        | Estável  |
|                           | (0,8199, 0,1801) | 0,4452        |          |
|                           | (0,9958, 0,0042) | 0,3478        |          |
| (0,1000, 0,9000)          | (0,1000, 0,9000) | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,9975, 0,0025) | -0,0635       |          |
|                           | (0,6923, 0,3077) | 0,1369        |          |
| (0,1500, 0,8500)          | (0,1500, 0,8500) | 0,0000        | Instável |
|                           | (0,9980, 0,0020) | -0,2230       |          |
|                           | (0,5810, 0,4190) | 0,0421        |          |

|                  |                  |                         |          |
|------------------|------------------|-------------------------|----------|
| (0,2000, 0,8000) | (0,2000, 0,8000) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,9981, 0,0019) | -0,2942                 |          |
|                  | (0,4835, 0,5165) | 0,0107                  |          |
| (0,2500, 0,7500) | (0,2500, 0,7500) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,9982, 0,0018) | -0,3253                 |          |
|                  | (0,4034, 0,5966) | 0,0016                  |          |
| (0,3000, 0,7000) | (0,3000, 0,7000) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,9982, 0,0018) | -0,3359                 |          |
|                  | (0,3407, 0,6593) | $2,9584 \times 10^{-5}$ |          |
| (0,4000, 0,6000) | (0,4000, 0,6000) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,2524, 0,7476) | -0,0014                 |          |
|                  | (0,9982, 0,0018) | -0,3276                 |          |
| (0,4500, 0,5500) | (0,4500, 0,5500) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,9982, 0,0018) | -0,3153                 |          |
|                  | (0,2195, 0,7805) | -0,0056                 |          |
| (0,5000, 0,5000) | (0,5000, 0,5000) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,9981, 0,0019) | -0,2991                 |          |
|                  | (0,1909, 0,8901) | -0,0140                 |          |
| (0,6000, 0,4000) | (0,6000, 0,4000) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,1411, 0,8589) | -0,0524                 |          |
|                  | (0,9979, 0,0021) | -0,2557                 |          |
| (0,6500, 0,3500) | (0,6500, 0,3500) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,1184, 0,8816) | -0,0898                 |          |
|                  | (0,9977, 0,0023) | -0,2278                 |          |
| (0,7500, 0,2500) | (0,7500, 0,2500) | 0,0000                  | Instável |
|                  | (0,0762, 0,9238) | -0,2366                 |          |
|                  | (0,9970, 0,0030) | -0,1575                 |          |

**Mistura 10.** A mistura água (1) / benzonitrilo (2) está a 25 °C e 1 atm . Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 6,7197320$ ,  $\tau_{21} = 2,7710776$ ,  $G_{12} = 0,1331979$  e  $G_{21} = 0,4354727$  . De acordo com a Tabela 5.10, essa mistura é instável para todas as composições testadas, as quais apresentam sempre três pontos estacionários.

Tabela 5.10: Resultados para a mistura água (1) / benzonitrilo (2).

| <b>Composição</b> ( $z_1, z_2$ ) | <b>Pontos Estacionários</b>        | $d(x_1, x_2)$ | <b>Estado</b> |
|----------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|
| (0,0500, 0,9500)                 | (0,0500, 0,9500)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,7514, 0,2486)                   | 0,1205        |               |
|                                  | (0,9997, $3,2783 \times 10^{-4}$ ) | -0,0929       |               |
| (0,1000, 0,9000)                 | (0,1000, 0,9000)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,9997, $2,5340 \times 10^{-4}$ ) | -0,3258       |               |
|                                  | (0,2383, 0,7617)                   | -0,0035       |               |
| (0,2000, 0,8000)                 | (0,2000, 0,8000)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,9997, $2,4742 \times 10^{-4}$ ) | -0,3475       |               |
|                                  | (0,1156, 0,8844)                   | -0,0009       |               |
| (0,2500, 0,7500)                 | (0,2500, 0,7500)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,9997, $2,5538 \times 10^{-4}$ ) | -0,3236       |               |
|                                  | (0,0964, 0,9036)                   | -0,0046       |               |
| (0,3000, 0,7000)                 | (0,3000, 0,7000)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,9997, $2,6360 \times 10^{-4}$ ) | -0,3012       |               |
|                                  | (0,0850, 0,9150)                   | -0,0103       |               |
| (0,4000, 0,6000)                 | (0,4000, 0,6000)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,0735, 0,9265)                   | -0,0224       |               |
|                                  | (0,9997, $2,7615 \times 10^{-4}$ ) | -0,2716       |               |
| (0,4500, 0,5500)                 | (0,4500, 0,5500)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,9997, $2,7996 \times 10^{-4}$ ) | -0,2639       |               |
|                                  | (0,0708, 0,9292)                   | -0,0270       |               |
| (0,5000, 0,5000)                 | (0,5000, 0,5000)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,9997, $2,8257 \times 10^{-4}$ ) | -0,2592       |               |
|                                  | (0,0691, 0,9309)                   | -0,0307       |               |
| (0,6000, 0,4000)                 | (0,6000, 0,4000)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,0661, 0,9339)                   | -0,0391       |               |
|                                  | (0,9997, $2,8762 \times 10^{-4}$ ) | -0,2515       |               |
| (0,6500, 0,3500)                 | (0,6500, 0,3500)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,0632, 0,9368)                   | -0,0493       |               |
|                                  | (0,9997, $2,9306 \times 10^{-4}$ ) | -0,2447       |               |
| (0,7500, 0,2500)                 | (0,7500, 0,2500)                   | 0,0000        | Instável      |
|                                  | (0,0503, 0,9497)                   | -0,1187       |               |
|                                  | (0,9997, $3,2696 \times 10^{-4}$ ) | -0,2141       |               |

**Mistura 11.** Toma-se a mistura ternária acetoneitrilo (1) / benzeno (2) / *n*-heptano (3) a 45 °C e 1 atm. Os parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 0,5661821$ ,  $\tau_{21} = 0,4472257$ ,  $\tau_{23} = 1,4918912$ ,  $\tau_{32} = -0,5982783$ ,  $\tau_{13} = 2,3187177$ ,  $\tau_{31} = 0,6964173$   $G_{12} = 0,2298480$ ,  $G_{21} = 0,5758687$ ,  $G_{23} = 0,6290071$ ,  $G_{32} = 1,2043230$ ,  $G_{13} = 0,7589032$  e  $G_{31} = 0,9204803$ . Os resultados com a metodologia MCG-PSO-Polarização mostram que essa mistura ternária é instável para todas as composições de alimentação consideradas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Resultados para a mistura acetoneitrilo (1) / benzeno (2) / *n*-heptano (3).

| Composição( $z_1, z_2, z_3$ ) | Pontos Estacionários     | $d(x_1, x_2, x_3)$ | Estado   |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------|----------|
| (0,40, 0,05, 0,55)            | (0,4000, 0,0500, 0,5500) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,2215, 0,0481, 0,7304) | -0,0051            |          |
|                               | (0,9114, 0,0236, 0,0650) | -0,1085            |          |
| (0,45, 0,05, 0,50)            | (0,4500, 0,0500, 0,5000) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,1919, 0,0473, 0,7608) | -0,0153            |          |
|                               | (0,9049, 0,0248, 0,0704) | -0,0865            |          |
| (0,60, 0,05, 0,35)            | (0,6000, 0,0500, 0,3500) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,1320, 0,0467, 0,8213) | -0,0808            |          |
|                               | (0,8658, 0,0319, 0,1024) | -0,0224            |          |
| (0,70, 0,05, 0,25)            | (0,7000, 0,0500, 0,2500) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,1118, 0,0493, 0,8390) | -0,1334            |          |
|                               | (0,8114, 0,0412, 0,1474) | -0,0018            |          |
| (0,50, 0,10, 0,40)            | (0,5000, 0,1000, 0,4000) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,1720, 0,0953, 0,7327) | -0,0286            |          |
|                               | (0,8526, 0,0589, 0,0885) | -0,0392            |          |
| (0,55, 0,10, 0,35)            | (0,5500, 0,1000, 0,3500) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,1536, 0,0956, 0,7508) | -0,0477            |          |
|                               | (0,8341, 0,0646, 0,1014) | -0,0220            |          |
| (0,65, 0,10, 0,25)            | (0,6500, 0,1000, 0,2500) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,1309, 0,1006, 0,7685) | -0,0869            |          |
|                               | (0,7736, 0,0823, 0,1442) | -0,0019            |          |
| (0,45, 0,15, 0,40)            | (0,4500, 0,1500, 0,4000) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,2023, 0,1460, 0,6518) | -0,0118            |          |
|                               | (0,8171, 0,0919, 0,0910) | -0,0346            |          |
| (0,50, 0,15, 0,35)            | (0,5000, 0,1500, 0,3500) | 0,0000             | Instável |

|                    |                          |         |          |
|--------------------|--------------------------|---------|----------|
|                    | (0,1805, 0,1465,0,6730)  | -0,0238 |          |
|                    | (0,7976, 0,0995, 0,1029) | -0,0201 |          |
| (0,60, 0,15, 0,25) | (0,6000, 0,1500, 0,2500) | 0,0000  | Instável |
|                    | (0,1548, 0,1538, 0,6914) | -0,0505 |          |
|                    | (0,7311, 0,1246, 0,1443) | -0,0019 |          |
| (0,45, 0,20, 0,35) | (0,4500, 0,2000, 0,3500) | 0,0000  | Instável |
|                    | (0,2154, 0,1989, 0,5857) | -0,0086 |          |
|                    | (0,7528, 0,1387, 0,1085) | -0,0160 |          |
| (0,55, 0,20, 0,25) | (0,5500, 0,2000, 0,2500) | 0,0000  | Instável |
|                    | (0,1863, 0,2085, 0,6051) | -0,0240 |          |
|                    | (0,6805, 0,1700, 0,1495) | -0,0014 |          |

É importante ressaltar que (para todas as composições mostradas na Tabela 5.11) o terceiro ponto estacionário é um resultado desta tese não encontrado pelo método de análise intervalar utilizado por Gecegormez e Demirel (2005).

**Mistura 12.** Considera-se a mistura ternária água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3) a 25 °C e 1 atm, cujos parâmetros de interação binária são:  $\tau_{12} = 0,9889317$ ,  $\tau_{21} = 13,7521382$ ,  $\tau_{23} = -1,3581754$ ,  $\tau_{32} = 7,4341774$ ,  $\tau_{13} = 2,3187177$ ,  $\tau_{31} = 0,5249036$ ,  $G_{12} = 0,6887706$ ,  $G_{21} = 5,6008823 \times 10^{-3}$ ,  $G_{23} = 1,3199010$ ,  $G_{32} = 0,2188763$ ,  $G_{13} = 0,2472300$ ,  $G_{31} = 0,7813714$ .

Para todas as composições tratadas na Tabela 5.12, a metodologia usada aqui indica que essa mistura ternária é instável. O terceiro ponto estacionário apresentado na Tabela 5.12, para as composições (0,10, 0,05, 0,85) e (0,05, 0,10, 0,85), é também um resultado deste trabalho não encontrado pelo método de análise intervalar utilizado por Gecegormez e Demirel (2005).

Tabela 5.12: Resultados para a mistura água (1) / ácido cítrico (2) / 2-butanol (3).

| Composição( $z_1, z_2, z_3$ ) | Pontos Estacionários     | $d(x_1, x_2, x_3)$ | Estado   |
|-------------------------------|--------------------------|--------------------|----------|
| (0,10, 0,05, 0,85)            | (0,1000, 0,0500, 0,8500) | 0,0000             | Instável |
|                               | (0,0698, 0,0108, 0,9195) | -0,0045            |          |

|                    |                          |                          |          |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------|
|                    | (0,0846, 0,4743, 0,4411) | -0,1609                  |          |
| (0,20, 0,05, 0,75) | (0,2000, 0,0500, 0,7500) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,2530, 0,1748, 0,5722) | -0,0059                  |          |
|                    | (0,1752, 0,0276, 0,7972) | -0,00024                 |          |
| (0,05,0,10,0,85)   | (0,0500, 0,1000, 0,8500) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,0219, 0,0034, 0,9747) | -0,0473                  |          |
|                    | (0,0298, 0,4964, 0,4738) | -0,1409                  |          |
| (0,15, 0,10, 0,75) | (0,1500, 0,1000, 0,7500) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,1544, 0,2908, 0,5548) | -0,0173                  |          |
|                    | (0,0835, 0,0071, 0,9094) | -0,0217                  |          |
| (0,20, 0,10, 0,70) | (0,2000, 0,1000, 0,7000) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,2177, 0,1838, 0,5985) | -0,0018                  |          |
|                    | (0,1257, 0,0119, 0,8624) | -0,0103                  |          |
| (0,05, 0,15, 0,80) | (0,0500, 0,1500, 0,8000) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,0362, 0,3989, 0,5649) | -0,0363                  |          |
|                    | (0,0190, 0,0022, 0,9789) | -0,0900                  |          |
| (0,10, 0,15, 0,75) | (0,1000,0,1500,0,7500)   | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,0895,0,3230,0,5875)   | -0,0120                  |          |
|                    | (0,0432,0,0032,0,9536)   | -0,0653                  |          |
| (0,15, 0,15, 0,70) | (0,1500, 0,1500, 0,7000) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,1506, 0,2353, 0,6141) | -0,0016                  |          |
|                    | (0,0733, 0,0051, 0,9216) | -0,0415                  |          |
| (0,05, 0,20, 0,75) | (0,0500, 0,2000, 0,7500) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,0429, 0,3217, 0,6354) | -0,0043                  |          |
|                    | (0,0184, 0,0018, 0,9798) | -0,1192                  |          |
| (0,10, 0,20, 0,70) | (0,1000, 0,2000, 0,7000) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,0965,0,2568,0,6467)   | $-4,2773 \times 10^{-4}$ |          |
|                    | (0,0418,0,0028,0,9554)   | $-8,2501 \times 10^{-2}$ |          |
| (0,20, 0,20, 0,60) | (0,2000, 0,2000, 0,6000) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,1878,0,1126,0,6996)   | 0,0020                   |          |
|                    | (0,1095,0,0093,0,8812)   | -0,0147                  |          |
| (0,10, 0,30, 0,60) | (0,1000, 0,3000, 0,6000) | 0,0000                   | Instável |
|                    | (0,1080,0,1568,0,7352)   | 0,0068                   |          |
|                    | (0,0471,0,0033,0,9495)   | -0,0577                  |          |

**Mistura 13.** Esta mistura tem quatro componentes, *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4) a 25 °C e 1 atm, a qual foi estudada por Tessier et al. (2000). Os parâmetros do modelo NRTL são dados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Os parâmetros do modelo NRTL para a Mistura 13.

| $G_{ij}$    |         |         |          |         |
|-------------|---------|---------|----------|---------|
| $i/j$       | 1       | 2       | 3        | 4       |
| 1           | 1,0     | 0,34320 | 0,93449  | 0,96384 |
| 2           | 1,80967 | 1,0     | 1,02932  | 0,93623 |
| 3           | 0,56132 | 0,59659 | 1,0      | 0,32322 |
| 4           | 0,51986 | 0,22649 | 0,31656  | 1,0     |
| $\tau_{ij}$ |         |         |          |         |
| 1           | 0,0     | 2,16486 | 0,23689  | 0,13060 |
| 2           | -1,2007 | 0,0     | -0,09730 | 0,19154 |
| 3           | 2,01911 | 1,73912 | 0,0      | 4,01932 |
| 4           | 2,31985 | 4,31706 | 4,09334  | 0,0     |

A Tabela 5.14 exibe os resultados obtidos com a aplicação da presente metodologia a essa mistura polar constituída de quatro componentes químicos, para cinco diferentes composições de alimentação. Nota-se que em todos os casos analisados a mistura é instável e apresenta três pontos estacionários detectados pelo método MCG-PSO-Polarização.

Tabela 5.14: Resultados para a mistura *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / água (4)

| Composição ( $z_1, z_2, z_3, z_4$ ) | Pontos Estacionários                                             | $d(x_1, x_2, x_3, x_4)$ | Estado   |
|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------|
| (0,148, 0,052, 0,600, 0,200)        | (0,1480, 0,0520, 0,6000, 0,2000)                                 | 0,0000                  | Instável |
|                                     | (0,0461, 0,0189, 0,9162, 0,0187)                                 | -0,0339                 |          |
|                                     | (0,0181, $6,20 \times 10^{-4}$ , $4,48 \times 10^{-3}$ , 0,9770) | -0,3397                 |          |
| (0,250, 0,250, 0,250, 0,250)        | (0,2500, 0,2500, 0,2500, 0,2500)                                 | 0,0000                  | Estável  |
|                                     | (0,1329, 0,0802, 0,0520, 0,7349)                                 | 0,0653                  |          |
|                                     | (0,0353, 0,0057, 0,0067, 0,9522)                                 | 0,0306                  |          |
| (0,148, 0,052, 0,700, 0,100)        | (0,1480, 0,0520, 0,7000, 0,1000)                                 | 0,0000                  | Instável |
|                                     | (0,0820, 0,0307, 0,8544, 0,0329)                                 | -0,0031                 |          |
|                                     | (0,0240, $7,86 \times 10^{-4}$ , 0,0047, 0,9703)                 | -0,3111                 |          |
| (0,250, 0,150, 0,400, 0,200)        | (0,2500, 0,1500, 0,4000, 0,2000)                                 | 0,0000                  | Instável |
|                                     | (0,1945, 0,0786, 0,1140, 0,6129)                                 | 0,0267                  |          |
|                                     | (0,0367, 0,0030, 0,0074, 0,9527)                                 | -0,0389                 |          |

|                              |                                  |         |          |
|------------------------------|----------------------------------|---------|----------|
| (0,250, 0,150, 0,350, 0,250) | (0,2500, 0,1500, 0,3500, 0,2500) | 0,0000  | Instável |
|                              | (0,2061, 0,0947, 0,1396, 0,5596) | 0,0107  |          |
|                              | (0,0332, 0,0027, 0,0067,0,9574)  | -0,0736 |          |

**Mistura 14.** O último sistema considerado aqui é uma mistura com cinco componentes químicos, constituída de *n*-propanol (1) / *n*-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água(5) a 25 °C e 1 atm . Este sistema foi também estudado por Tessier et al. (2000). Os parâmetros do modelo NRTL são listados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Os parâmetros do modelo NRTL para a Mistura 14.

| $G_{ij}$    |          |         |          |          |          |
|-------------|----------|---------|----------|----------|----------|
| <i>i/j</i>  | 1        | 2       | 3        | 4        | 5        |
| 1           | 1,0      | 0,34320 | 0,93450  | 0,35902  | 0,96384  |
| 2           | 3,91873  | 1,0     | 1,02931  | 1,41931  | 1,06238  |
| 3           | 0,56132  | 0,59670 | 1,0      | 0,57907  | 0,36864  |
| 4           | 1,03030  | 0,70216 | 0,86880  | 1,0      | 1,04035  |
| 5           | 0,51986  | 0,21196 | 0,17857  | 0,55537  | 1,0      |
| $\tau_{ij}$ |          |         |          |          |          |
| 1           | 0,0      | 2,16486 | 0,23686  | 3,78001  | 0,13060  |
| 2           | -1,20070 | 0,0     | -0,09730 | -1,15187 | -0,20374 |
| 3           | 2,01911  | 1,73912 | 0,0      | 1,85228  | 3,73758  |
| 4           | -0,10979 | 1,16315 | 0,47676  | 0,0      | -0,14651 |
| 5           | 2,31985  | 5,22337 | 6,45226  | 2,17820  | 0,0      |

A Tabela 5.16 mostra os resultados obtidos com a metodologia MCG-PSO-Polarização, a qual determinou com absoluto sucesso todos os pontos estacionários, para diferentes composições de alimentação desse sistema considerado um problema desafiador. Note que em um dos casos mostrados na Tabela 5.16 a mistura apresenta cinco pontos estacionários, sendo dessa forma altamente multimodal. Além disso, somente em um desses cinco pontos a função distância exibe o sinal negativo, mostrando a real dificuldade para a efetiva determinação do estado de instabilidade da mistura.

Tabela 5.16: Resultados para a mistura n-propanol (1) / n-butanol (2) / benzeno (3) / etanol (4) / água(5).

| Composição ( $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5$ ) | Pontos Estacionários                                       | $d(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$ | Estado   |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------|----------|
| (0,148, 0,052, 0,50, 0,10, 0,20)         | (0,1480, 0,0520, 0,5000, 0,1000, 0,2000)                   | 0,0000                       | Instável |
|                                          | (0,0698, 0,0226, 0,8108, 0,0515, 0,0452)                   | -0,0043                      |          |
|                                          | (0,0243, $5,4504 \times 10^{-4}$ , 0,0017, 0,0355, 0,9379) | -0,1044                      |          |
| (0,148, 0,052, 0,540, 0,08, 0,18)        | (0,1480, 0,0520, 0,5400, 0,0800, 0,1800)                   | 0,0000                       | Instável |
|                                          | (0,0690, 0,0226, 0,8221, 0,0430, 0,0432)                   | -0,0046                      |          |
|                                          | (0,0231, $4,8103 \times 10^{-4}$ , 0,0014, 0,0289, 0,9461) | -0,1284                      |          |
| (0,148, 0,052, 0,560, 0,08, 0,16)        | (0,1480, 0,0520, 0,5600, 0,0800, 0,1600)                   | 0,0000                       | Instável |
|                                          | (0,0799, 0,0268, 0,794, 0,0485, 0,0504)                    | -0,0024                      |          |
|                                          | (0,0249, $5,5190 \times 10^{-4}$ , 0,0016, 0,0314, 0,9416) | -0,1068                      |          |
| (0,148, 0,052, 0,500, 0,12, 0,18)        | (0,1480, 0,0520, 0,5000, 0,1200, 0,1800)                   | 0,0000                       | Instável |
|                                          | (0,1360, 0,0392, 0,1516, 0,1555, 0,5179)                   | 0,0064                       |          |
|                                          | (0,0295, $8,2508 \times 10^{-4}$ , 0,0027, 0,0493, 0,9177) | -0,0475                      |          |
|                                          | (0,1186, 0,0411, 0,6419, 0,0941, 0,1043)                   | $1,1072 \times 10^{-4}$      |          |
|                                          | (0,1100, 0,0370, 0,6840, 0,0900, 0,0900)                   | 0,0112                       |          |
| (0,148, 0,052, 0,520, 0,10, 0,18)        | (0,1480, 0,0520, 0,5200, 0,1000, 0,1800)                   | 0,0000                       | Instável |
|                                          | (0,0260, $6,1819 \times 10^{-4}$ , 0,0019, 0,0383, 0,9332) | -0,0866                      |          |
|                                          | (0,1630, 0,0564, 0,3970, 0,1160, 0,2670)                   | $-7,0068 \times 10^{-4}$     |          |
|                                          | (0,1620, 0,0532, 0,2710, 0,1280, 0,3850)                   | $-7,1637 \times 10^{-4}$     |          |
|                                          | (0,0796, 0,0263, 0,784, 0,0577, 0,0524)                    | -0,0019                      |          |

## 6 ANÁLISE GEOMÉTRICA DAS SOLUÇÕES

Neste capítulo são analisados os gráficos das funções objetivo dos problemas de otimização formulados para cada mistura binária, sendo selecionadas apenas algumas composições globais de interesse. Dessa forma a complexidade geométrica da função de mérito proposta no presente trabalho (incluindo os pontos estacionários) passa a ser visualizada com o simples emprego de figuras planas. É exibido também o gráfico da energia livre de Gibbs molar e a reta tangente a essa curva na composição global considerada. Assim, pode-se inferir se a mistura é estável ou não, usando-se apenas os aspectos geométricos enfatizados no Capítulo 3.

### 6.1 Mistura 1: n-pentanol/2,2 dimetilbutano

- Composição global (0,1000, 0,9000)

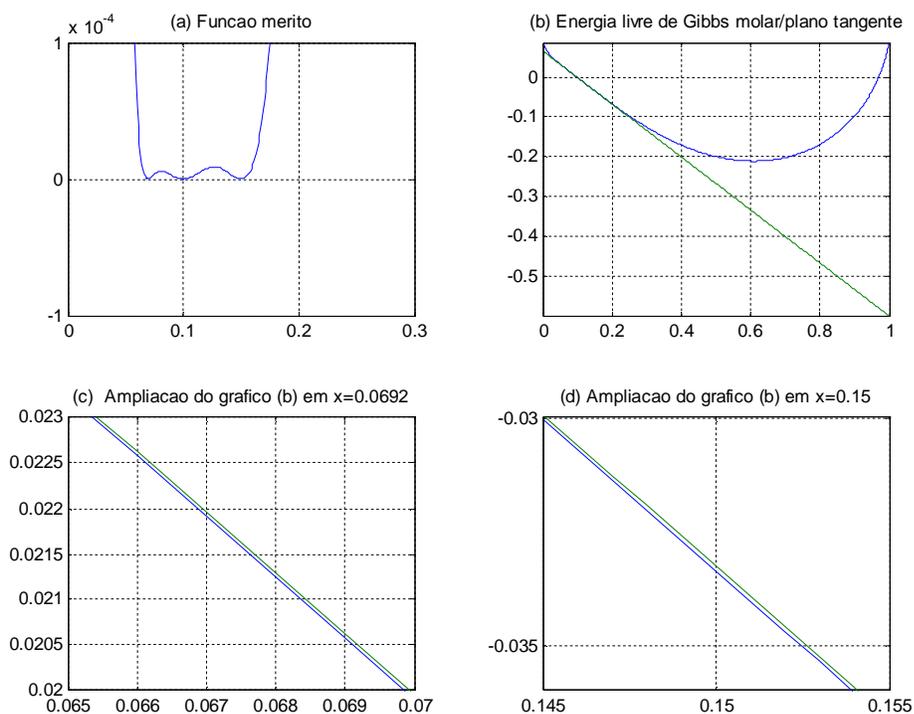


Figura 6.1: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 1 com composição global (0,1000, 0,9000).

- Composição global (0,1500, 0,8500)

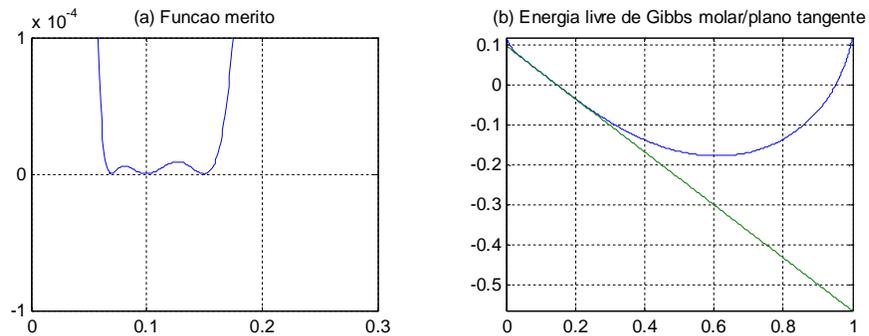


Figura 6.2: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 1 com composição global (0,1500, 0,8500).

Como pode ser observado na Tabela 5.1 do Capítulo 5, considerando  $(z_1, z_2) = (0,1000, 0,9000)$  os pontos estacionários encontrados foram  $(0,1000, 0,9000)$ ,  $(0,1500, 0,8500)$  e  $(0,0692, 0,9308)$ . A partir da Figura 6.1 (a) pode-se notar a geometria da função de mérito e a localização desses pontos estacionários. Pelas Figuras 6.1(c) e 6.1(d) verifica-se que nos pontos estacionários  $(0,0692, 0,9308)$  e  $(0,1500, 0,8500)$  a função distância é negativa, ou seja parte da superfície da energia livre de Gibbs molar está abaixo do plano tangente, portanto a mistura é instável.

Para a composição  $(z_1, z_2) = (0,1500, 0,8500)$  os pontos estacionários também foram  $(0,1500, 0,8500)$ ,  $(0,1000, 0,9000)$  e  $(0,0692, 0,9308)$ , porém, neste caso, a função distância é positiva nesses pontos, portanto a mistura é estável, como mostrado na Figura 6.2.

## 6.2 Mistura 2: n-pentanol/2-metilpentano

- Composição global (0,1000, 0,9000)

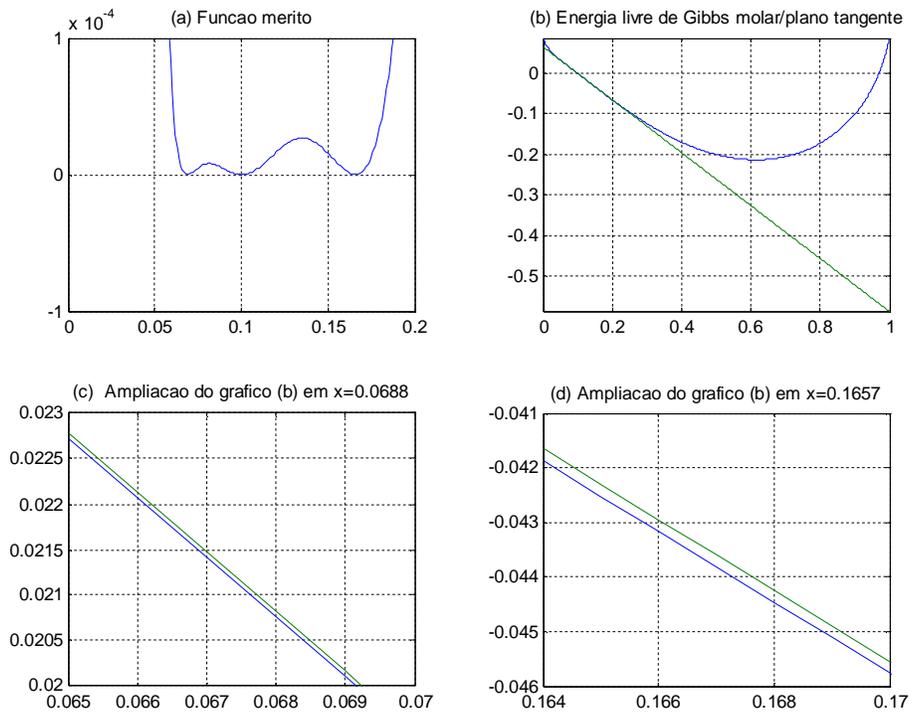


Figura 6.3: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 2 com composição global (0,1000, 0,9000).

Pela Figura 6.3 (a) verifica-se que a função objetivo tem três pontos estacionários. Com a ajuda das Figuras 6.3 (c) e 6.3 (d) pode-se notar que nos pontos estacionários (0,0688,0,9312) e (0,1657,0,8343) a função distância é negativa, portanto a mistura é instável.

### 6.3 Mistura 3: etanol/ciclohexano

- Composição (0,2000, 0,8000)

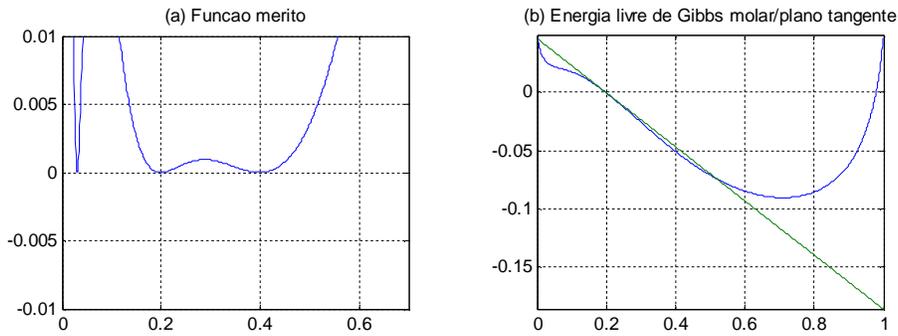


Figura 6.4: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 3 com composição global (0,2000, 0,8000).

- Composição (0,6500, 0,3500)

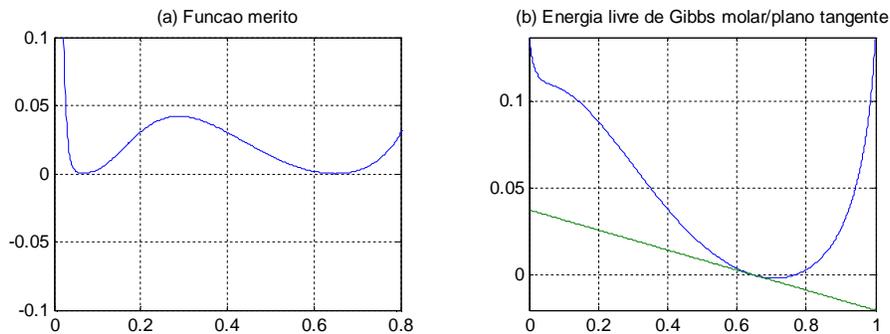


Figura 6.5: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 3 com composição global (0,6500, 0,3500).

Considerando a mistura composta por etanol e ciclohexano com  $(z_1, z_2) = (0,2000, 0,8000)$ , pela Figura 6.4 (a) pode-se observar que existem três pontos estacionários e pela Figura 6.4 (b) pode-se afirmar que a mistura é instável, pois parte da superfície da energia livre de Gibbs molar está abaixo do plano tangente que passa por  $(z_1, z_2)$ . Já pela Figura 6.5 (b) observa-se que todos os pontos da superfície encontram-se acima do plano tangente que passa por  $(z_1, z_2) = (0,6500, 0,3500)$ , conclui-se então que para essa composição global a mistura é estável.

## 6.4 Mistura 4: água / butilglicol

- Composição (0,2000, 0,8000)

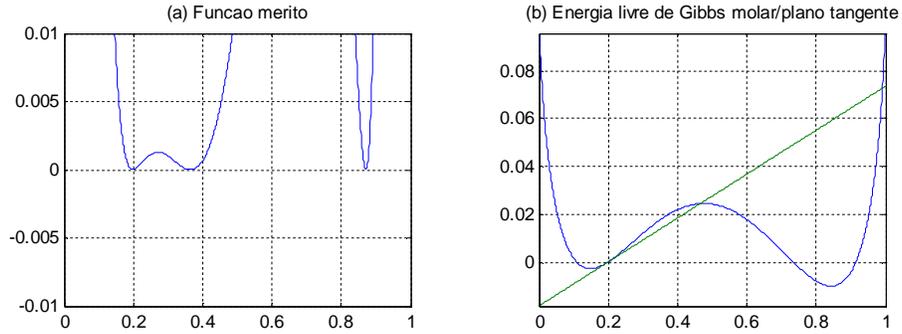


Figura 6.6: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 4 com composição global (0,2000, 0,8000).

Pela Figura 6.6(a) nota-se que a mistura 4, com  $(z_1, z_2) = (0, 2000, 0,8000)$ , tem três pontos estacionários e é instável, como é comprovado pela Figura 6.6 (b).

## 6.5 Mistura 5: água / ácido cítrico

- Composição (0,0500, 0,9500)

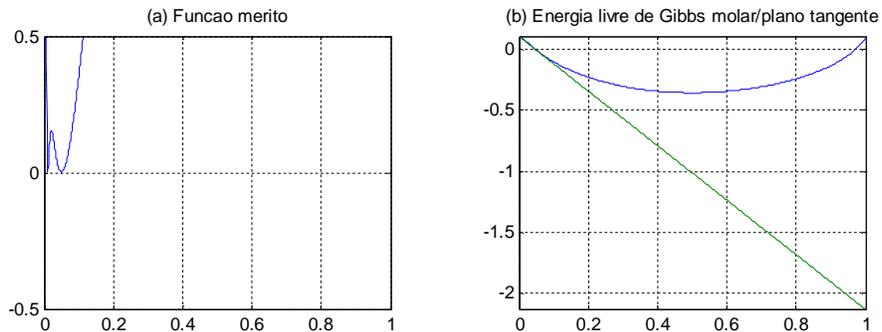


Figura 6.7: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 5 com composição global (0,0500, 0,9500).

Para  $(z_1, z_2) = (0,0500, 0,9500)$  a mistura 5 é estável e tem dois pontos estacionários. De fato, da Tabela 5.5 do Capítulo 5 sabe-se que os pontos estacionários são  $(0,0500, 0,9500)$  e  $(0,0103, 0,9897)$ . Como ilustrado na Figura 6.7 (a), o ponto  $(0,0103, 0,9897)$  está muito próximo da fronteira do domínio da função de mérito, dificultando a resolução numérica do problema de otimização. Neste caso se faz necessária a utilização de estratégias numéricas apropriadas para a localização do referido ponto, como aquelas mencionadas no Capítulo 3.

## 6.6 Mistura 6: ácido cítrico /1- butanol

- Composição  $(0,1000, 0,9000)$

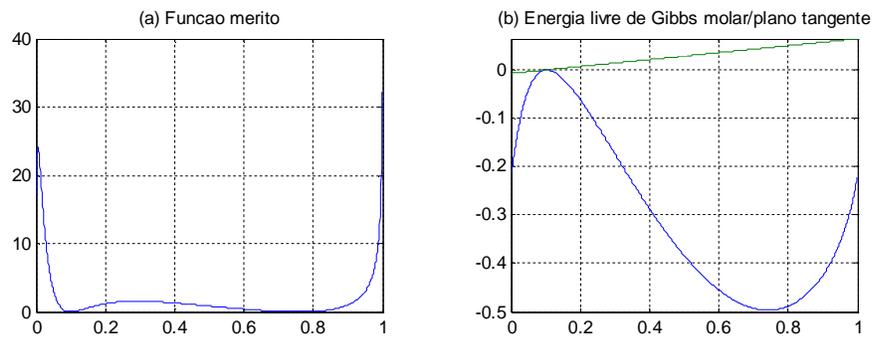


Figura 6.8: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 6 com composição global  $(0,1000, 0,9000)$ .

Pela Figura 6.8, sendo  $(z_1, z_2) = (0,1000, 0,9000)$ , nota-se que a mistura composta por ácido cítrico e 1- butanol é instável e tem dois pontos estacionários.

## 6.7 Mistura 7: ácido cítrico/2-butanol

- Composição  $(0,6000, 0,4000)$

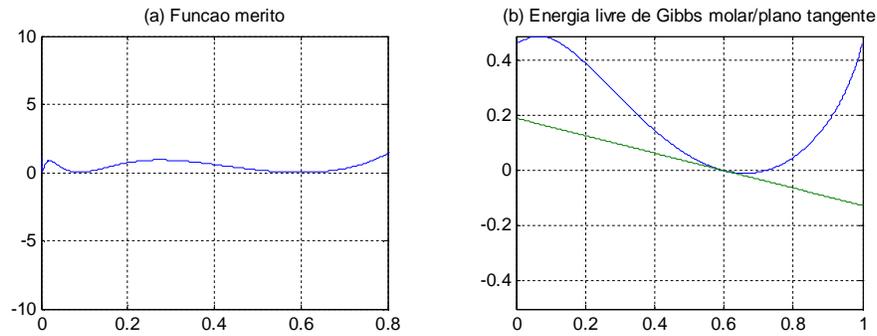


Figura 6.9: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 7 com composição global (0,6000, 0,4000).

De acordo com a Tabela 5.7, a mistura composta por ácido cítrico e 2-butanol com  $(z_1, z_2) = (0,6000, 0,4000)$  apresenta os pontos estacionários  $(0,6000, 0,4000)$ ,  $(0,0890, 0,9110)$  e  $(0,0031, 0,9969)$ . Para o ponto estacionário trivial, a função distância se anula e para os outros a função distância é positiva, como mostra a Figura 6.9 (b).

## 6.8 Mistura 8: água/1,4-dicianobutano

- Composição (0,1500, 0,8500)

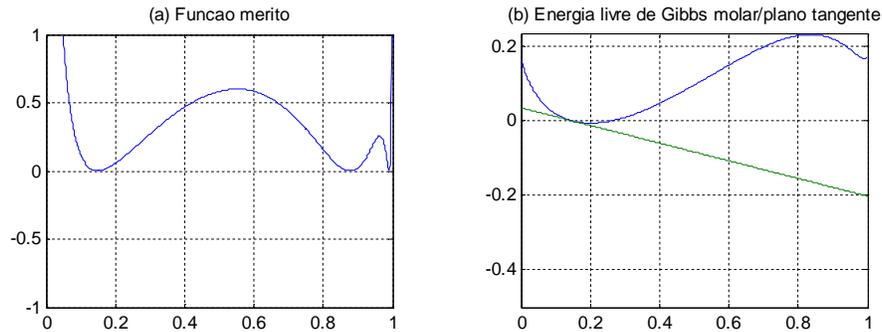


Figura 6.10: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 8 com composição global (0,1500, 0,8500).

- Composição (0,3000, 0,7000)

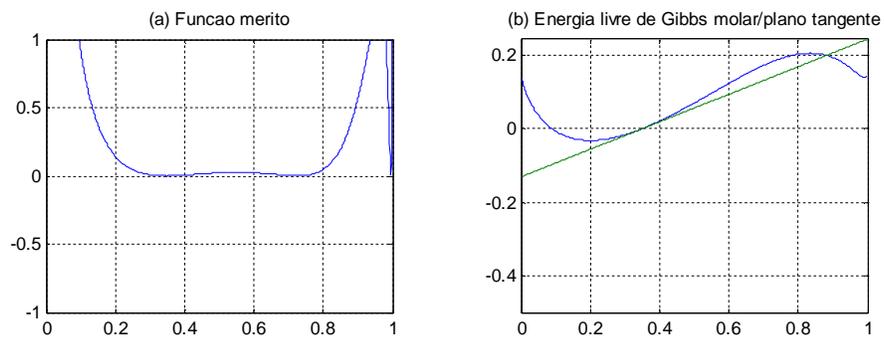


Figura 6.11: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 8 com composição global (0,3000, 0,7000).

Para a mistura 8, pode-se observar através das Figuras 6.10 e 6.11 que com as composições (0,1500,0,8500) e (0,3000,0,7000) a mistura é estável e instável, respectivamente, apresentando (em ambos os casos) três pontos estacionários, estando um deles próximo à fronteira do domínio da função de mérito.

## 6.9 Mistura 9: água/butanonitrilo

- Composição (0,0500, 0,9500)

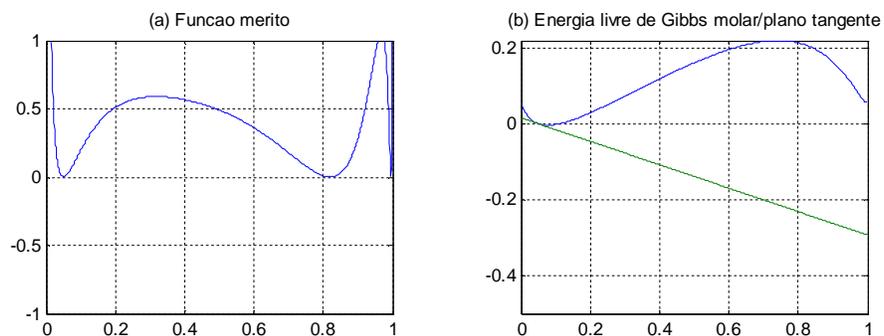


Figura 6.12: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 9 com composição global (0,0500, 0,9500).

- Composição (0,6000, 0,4000)

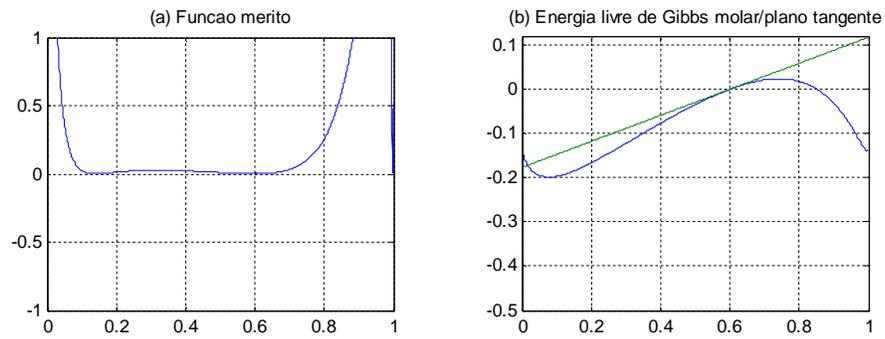


Figura 6.13: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 9 com composição global (0,6000, 0,4000).

As Figuras 6.12 e 6.13 ilustram dois casos em que a mistura de água e butanonitrilo é, respectivamente, estável e instável, apresentando em ambos os casos três pontos estacionários.

### 6.10 Mistura 10: água/benzonitrilo

- Composição (0,1000, 0,9000)

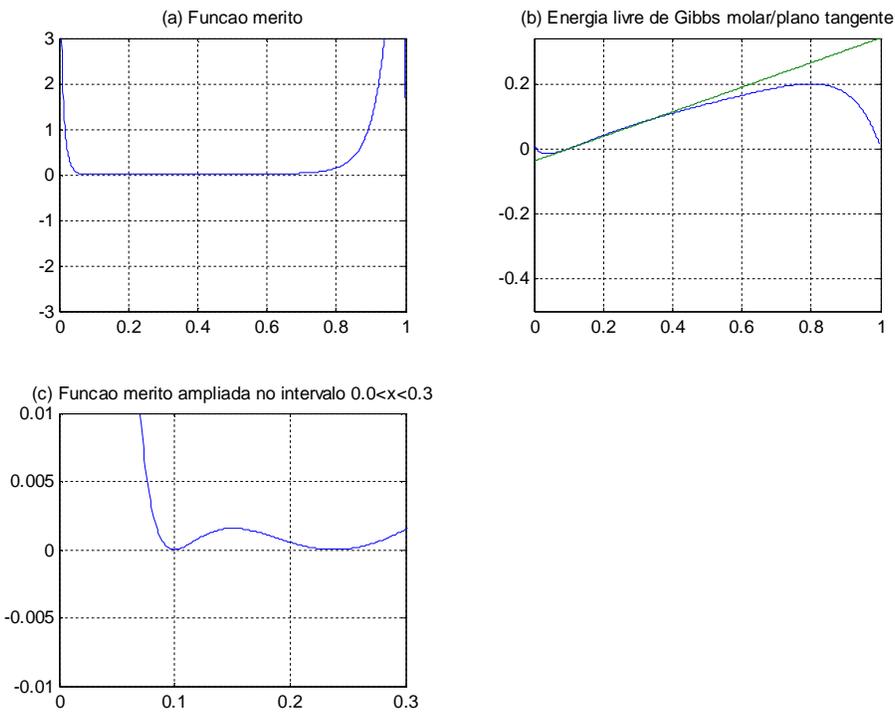


Figura 6.14: Gráfico da função mérito, da energia livre de Gibbs molar e plano tangente para a mistura 10 com composição global (0,1000, 0,9000).

Para esta última mistura binária, sabe-se pela Tabela 5.10 que o sistema é instável para todas as composições globais consideradas, e pela Figura 6.14 (b) pode-se, em particular, notar a instabilidade para a composição (0,1000,0,9000).

## 7 COMPARAÇÕES COM O MÉTODO PSO

Para se analisar a efetiva contribuição do método de busca local usado na hibridização MCG-PSO-Polarização, no presente capítulo a metodologia proposta é comparada com o algoritmo PSO, sem a ajuda da busca local efetuada pelo método do Conjunto Gerador. Mais precisamente, são comparados os resultados numéricos obtidos com os algoritmos MCG-PSO-Polarização e PSO-Polarização, onde o último indica a utilização do método PSO juntamente com a técnica de polarização. Enfatizamos que, em cada caso estudado, os parâmetros comuns e os pontos de inicialização são os mesmos para ambos os métodos.

Para tal finalidade, serão mostrados os tempos de máquina (em segundos), os números de iterações (niter) e os números de avaliações (naeval) da função objetivo, os quais são exigidos por cada metodologia para a determinação de um ponto estacionário. As comparações consideradas aqui se referem às dez misturas binárias e às duas ternárias abordadas no Capítulo 5.

Todos os resultados numéricos utilizados neste capítulo foram obtidos a partir de códigos desenvolvidos em linguagem Matlab, os quais foram rodados em um computador munido de um processador AMD Turion (tm) X2 Dual-Core Mobile RM-74, 4,00 GB de memória RAM, com 2,20 GHz.

A Tabela 7.1 compara os resultados do estudo da mistura binária constituída de *n*-pentanol/2,2 dimetilbutano. Os dois métodos obtiveram os mesmos pontos estacionários. No entanto, observando-se a linha dessa tabela referente à primeira composição de alimentação, nota-se claramente a superioridade da metodologia MCG-PSO-Polarização sobre o método PSO-Polarização. De fato, o algoritmo PSO sem a ajuda da busca local realizada pelo método do Conjunto Gerador utilizou cerca de nove vezes mais avaliações da função objetivo. Este fato reflete-se no tempo de máquina relativamente grande despendido pelo algoritmo PSO, além do número de iterações que aumentou substancialmente. Esse padrão essencialmente se repete para as demais composições de alimentação. A única exceção ocorreu no cálculo do segundo ponto estacionário relativo à terceira alimentação. Nesse caso, o PSO minimizou a função polarizada de forma mais eficiente, com cerca da metade do número de avaliações do MCG-PSO.

Tabela 7.1: Comparações para a mistura *n*-pentanol/2,2 dimetilbutano

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,1268, 0,8732)     | 17,7060         | 505   | 4048  | 1,8720              | 108   | 452   |
| (0,1000, 0,9000) | (0,1500, 0,8500)     | 3,0110          | 374   | 3000  | 1,8090              | 504   | 2078  |
|                  | (0,0692, 0,9308)     | 1,8880          | 249   | 2000  | 0,3740              | 88    | 374   |
| (0,1500, 0,8500) | (0,1000, 0,9000)     | 1,6850          | 267   | 2144  | 0,6080              | 186   | 715   |
|                  | (0,0692, 0,9308)     | 2,0440          | 276   | 2216  | 3,7130              | 675   | 4422  |
| (0,2000, 0,8000) | (0,0777, 0,9233)     | 1,7160          | 265   | 2128  | 0,2490              | 63    | 304   |

Os resultados mostrados na Tabela 7.2, para a mistura *n*-pentanol/2-metilpentano, evidenciam novamente o que foi observado antes, ou seja, ambos os métodos considerados nesta comparação são suficientemente robustos, mas o MCG-PSO-Polarização é mais eficiente. Observa-se também que essa eficiência se mantém mesmo para as funções que foram polarizadas durante a determinação do segundo ponto estacionário. Na quarta composição de alimentação mostrada na Tabela 7.2, o algoritmo PSO utilizou cerca de 50 vezes mais avaliações da função objetivo. Dessa forma tem-se uma grande melhoria no algoritmo MCG-PSO-Polarização decorrente do uso da busca local.

Tabela 7.2: Comparações para a mistura *n*-pentanol/2-metilpentano

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,1351, 0,8649)     | 1,8410          | 252   | 2024  | 1,3260              | 574   | 1446  |
| (0,1000, 0,9000) | (0,1657, 0,8343)     | 2,1370          | 283   | 2272  | 1,4360              | 560   | 1622  |
|                  | (0,0688, 0,9312)     | 2,0440          | 262   | 2104  | 1,6690              | 548   | 1964  |
| (0,1100, 0,8900) | (0,1582, 0,8418)     | 1,8410          | 274   | 2200  | 1,5910              | 562   | 1832  |
|                  | (0,0654, 0,9346)     | 2,1530          | 324   | 2600  | 2,1840              | 531   | 2316  |
| (0,1200, 0,8800) | (0,1495, 0,8505)     | 65,6760         | 10000 | 80008 | 1,1070              | 438   | 1605  |
|                  | (0,0633, 0,9367)     | 70,4810         | 10000 | 80008 | 4,9760              | 1606  | 5847  |
| (0,2000, 0,8000) | (0,0792, 0,9212)     | 2,7770          | 410   | 3288  | 2,0280              | 593   | 2347  |
| (0,2500, 0,7500) | (0,0765, 0,9276)     | 3,3380          | 403   | 3232  | 3,7750              | 667   | 4347  |

A Tabela 7.3 compara os resultados obtidos para a mistura etanol/ciclohexano. Nota-se novamente que o método MCG-PSO-Polarização é o mais eficiente, para todas as composições de alimentação testadas.

Tabela 7.3: Comparações para a mistura etanol/ciclohexano.

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,5979, 0,4021)     | 7,8000          | 1262  | 10104 | 2,3860              | 990   | 2942  |
|                  | (0,0942, 0,9058)     | 3,3390          | 513   | 4112  | 1,1550              | 518   | 1364  |
| (0,1000, 0,9000) | (0,5878, 0,4122)     | 6,0370          | 967   | 7744  | 2,0130              | 774   | 2438  |
|                  | (0,0475, 0,9525)     | 2,7690          | 430   | 3448  | 1,8090              | 520   | 1924  |
| (0,1500, 0,8500) | (0,4880, 0,5120)     | 3,1130          | 469   | 3760  | 1,6680              | 734   | 1766  |
|                  | (0,0352, 0,9648)     | 2,6580          | 407   | 3264  | 0,8650              | 226   | 895   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,4000, 0,6000)     | 2,3260          | 353   | 2832  | 1,5420              | 543   | 1877  |
|                  | (0,0304, 0,9696)     | 2,6000          | 383   | 3072  | 0,7120              | 176   | 720   |
| (0,2500, 0,7500) | (0,3314, 0,6686)     | 3,1300          | 454   | 3640  | 1,7870              | 983   | 1733  |
|                  | (0,0285, 0,9715)     | 3,5870          | 495   | 3968  | 0,7590              | 166   | 685   |
| (0,3500, 0,6500) | (0,2351, 0,7649)     | 2,5250          | 348   | 2792  | 1,6900              | 581   | 2087  |
|                  | (0,0288, 0,9712)     | 3,3970          | 486   | 3896  | 0,6350              | 168   | 692   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,2000, 0,8000)     | 2,4500          | 383   | 3072  | 1,2010              | 546   | 1344  |
|                  | (0,0304, 0,9696)     | 6,2560          | 893   | 7152  | 1,0300              | 178   | 727   |
| (0,4500, 0,5500) | (0,1702, 0,8298)     | 2,8390          | 412   | 3304  | 1,7010              | 540   | 1770  |
|                  | (0,0327, 0,9673)     | 3,4010          | 451   | 3616  | 0,9210              | 196   | 790   |
| (0,5000, 0,5000) | (0,1439, 0,8561)     | 2,8700          | 407   | 3264  | 1,6230              | 586   | 1948  |
|                  | (0,0361, 0,9639)     | 2,5590          | 372   | 2984  | 0,8110              | 238   | 937   |
| (0,6000, 0,4000) | (0,0929, 0,9071)     | 2,8860          | 456   | 3656  | 0,2810              | 67    | 313   |
|                  | (0,0506, 0,9494)     | 3,0420          | 447   | 3584  | 1,1550              | 533   | 1392  |
| (0,6500, 0,3500) | (0,0678, 0,9323)     | 3,2760          | 477   | 3824  | 1,8250              | 697   | 2150  |
| (0,7500, 0,2500) | (0,0675, 0,9325)     | 3,9470          | 577   | 4624  | 1,5600              | 694   | 1651  |

As comparações obtidas com a mistura água / butilglicol são apresentadas na Tabela 7.4. Essa tabela mostra novamente que a busca local realizada pelo método do Conjunto Gerador é uma ferramenta fundamental para aumentar a eficiência do PSO-Polarização no cálculo dos pontos estacionários. No entanto, na quarta composição de alimentação descrita nessa tabela, pode-se observar que, curiosamente, o algoritmo PSO só precisou de apenas uma iteração para determinar um ponto estacionário, enquanto que o método MCG-PSO usou 2663 iterações.

Tabela 7.4: Comparações para a mistura água / butilglicol

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,1500, 0,8500) | (0,4768, 0,5232)     | 4,0240          | 600   | 4808  | 0,2190              | 70    | 311   |
|                  | (0,8439, 0,1561)     | 3,4480          | 449   | 3600  | 0,2030              | 65    | 313   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,3656, 0,6344)     | 3,2130          | 436   | 3496  | 1,7940              | 552   | 1968  |
|                  | (0,8709, 0,1291)     | 3,2600          | 441   | 3536  | 0,5140              | 102   | 457   |
| (0,2500, 0,7500) | (0,2956, 0,7044)     | 2,9640          | 437   | 3504  | 1,3110              | 742   | 1538  |
|                  | (0,8786, 0,1214)     | 4,4770          | 578   | 4632  | 0,3900              | 99    | 448   |
| (0,3000, 0,7000) | (0,2463, 0,7537)     | 0,0470          | 1     | 36    | 7,6390              | 2663  | 9427  |
|                  | (0,8783, 0,1217)     | 15,1350         | 959   | 17280 | 0,6090              | 200   | 813   |
| (0,3500, 0,6500) | (0,2096, 0,7904)     | 2,7620          | 416   | 3336  | 3,1980              | 656   | 3660  |
|                  | (0,8733, 0,1267)     | 3,3390          | 463   | 3712  | 0,6080              | 125   | 535   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,1815, 0,8185)     | 3,6350          | 485   | 3888  | 2,5270              | 576   | 2445  |
|                  | (0,8644, 0,1356)     | 3,7280          | 541   | 4336  | 0,6710              | 110   | 481   |
| (0,4500, 0,5500) | (0,1597, 0,8403)     | 2,5590          | 371   | 2976  | 3,0420              | 806   | 3466  |
|                  | (0,8520, 0,1480)     | 2,8390          | 411   | 3296  | 0,5770              | 127   | 546   |
| (0,5000, 0,5000) | (0,1426, 0,8574)     | 2,7140          | 380   | 3048  | 32,5420             | 15346 | 32293 |
|                  | (0,8358, 0,1642)     | 6,3180          | 881   | 7056  | 0,4210              | 138   | 581   |
| (0,6000, 0,4000) | (0,1198, 0,8802)     | 3,5880          | 520   | 4168  | 3,4940              | 783   | 3710  |
|                  | (0,7895, 0,2105)     | 7,4100          | 1049  | 8400  | 0,8270              | 246   | 962   |
| (0,6500, 0,3500) | (0,1134, 0,8866)     | 3,3070          | 464   | 3720  | 3,6810              | 1288  | 4065  |
|                  | (0,7568, 0,2432)     | 3,0420          | 446   | 3576  | 2,3810              | 691   | 2855  |
| (0,7500, 0,2500) | (0,1126, 0,8874)     | 3,0730          | 443   | 3552  | 2,1530              | 727   | 2397  |
|                  | (0,6590, 0,3410)     | 4,0720          | 578   | 4632  | 1,9040              | 568   | 2081  |

A Tabela 7.5, referente à mistura água / ácido cítrico, reafirma a maior eficiência do método MCG-PSO-Polarização, a qual (neste caso) se destaca também durante o cálculo do segundo ponto estacionário, onde se minimiza uma função polarizada.

Tabela 7.5: Comparações para a mistura água / ácido cítrico.

| Alimentação      | Pontos estacionários                | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|-------------------------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                  |                                     | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,0103, 0,9897)                    | 2,7150          | 414   | 3320  | 0,8580              | 260   | 1071  |
| (0,1000, 0,9000) | (0,0072, 0,9928)                    | 5,3820          | 807   | 6464  | 2,7450              | 829   | 4396  |
| (0,1500, 0,8500) | (0,0060, 0,9940)                    | 3,2600          | 497   | 3984  | 2,4180              | 682   | 3682  |
| (0,2000, 0,8000) | (0,0053, 0,9947)                    | 2,5430          | 396   | 3176  | 2,0750              | 1025  | 2891  |
| (0,2500, 0,7500) | (0,0049, 0,9951)                    | 51,3550         | 8268  | 66152 | 2,6830              | 1310  | 3974  |
| (0,3000, 0,7000) | (0,0046, 0,9954)                    | 14,1180         | 497   | 8964  | 0,7330              | 73    | 362   |
| (0,3500, 0,6500) | (0,0043, 0,9957)                    | 14,5710         | 507   | 9144  | 0,6870              | 74    | 367   |
|                  | ( $3,6100 \times 10^{-7}$ , 0,9999) | 15,1010         | 900   | 16218 | 0,4210              | 80    | 382   |

|                  |                                     |                      |        |        |        |     |     |
|------------------|-------------------------------------|----------------------|--------|--------|--------|-----|-----|
| (0,4000, 0,6000) | (0,0041, 0,9959)                    | 14,6330              | 764    | 13770  | 0,4060 | 71  | 355 |
|                  | ( $4,1728 \times 10^{-7}$ , 0,9999) | $1,4683 \times 10^3$ | 100000 | 180018 | 0,4380 | 85  | 410 |
| (0,4500, 0,5500) | (0,0039, 0,9961)                    | 28,6410              | 1807   | 32544  | 0,4370 | 101 | 477 |
|                  | ( $4,7650 \times 10^{-7}$ , 0,9999) | 12,6680              | 809    | 14580  | 0,3460 | 88  | 421 |
| (0,5000, 0,5000) | (0,0038, 0,9962)                    | 8,5330               | 532    | 9594   | 0,4120 | 85  | 408 |
|                  | ( $5,400 \times 10^{-7}$ , 0,9999)  | 386,6980             | 24240  | 436338 | 0,3950 | 76  | 379 |
| (0,6000, 0,4000) | (0,0035, 0,9965)                    | 10,1400              | 730    | 13158  | 0,3120 | 70  | 358 |
|                  | ( $6,8675 \times 10^{-7}$ , 0,9999) | 8,8920               | 639    | 11520  | 0,2810 | 83  | 396 |
| (0,6500, 0,3500) | ( $7,7749 \times 10^{-7}$ , 0,9999) | 9,5160               | 679    | 12240  | 0,3900 | 80  | 393 |
|                  | (0,0033, 0,9967)                    | 8,9390               | 574    | 10350  | 0,3280 | 87  | 420 |
| (0,7500, 0,2500) | (0,0030, 0,9970)                    | 111,6750             | 8483   | 152712 | 0,4940 | 82  | 400 |
|                  | ( $1,0331 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 7,1680               | 536    | 9666   | 0,6540 | 95  | 440 |

A maior eficiência do método MCG-PSO-Polarização está também bem destacada na Tabela 7.6, que compara os resultados da análise da mistura ácido cítrico /1- butanol.

Tabela 7.6: Comparações para a mistura ácido cítrico /1- butanol.

| Alimentação      | Pontos estacionários                | PSO-Polarização      |        |         | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|-------------------------------------|----------------------|--------|---------|---------------------|-------|-------|
|                  |                                     | Tempo(seg.)          | Niter  | Naval   | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,9516, 0,0484)                    | 3,1820               | 470    | 3768    | 0,6090              | 174   | 727   |
|                  | ( $7,6633 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 26,364               | 4191   | 33536   | 0,6240              | 74    | 363   |
| (0,1000, 0,9000) | (0,7586, 0,2414)                    | 3,447                | 513    | 4112    | 0,2190              | 89    | 392   |
|                  | ( $1,3061 \times 10^{-5}$ , 0,9999) | 2,4180               | 92     | 1674    | 0,6560              | 68    | 341   |
| (0,1500, 0,8500) | (0,5596, 0,4404)                    | 2,8080               | 389    | 3120    | 1,4660              | 649   | 1550  |
|                  | ( $6,1423 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 6,0680               | 135    | 2448    | 0,4830              | 74    | 357   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,4270, 0,5730)                    | 3,1040               | 503    | 4032    | 0,2650              | 63    | 280   |
|                  | ( $4,401 \times 10^{-6}$ , 0,9999)  | 8,7680               | 194    | 3510    | 0,5620              | 81    | 384   |
| (0,2500, 0,7500) | (0,3422, 0,6578)                    | 2,6990               | 433    | 3472    | 2,2780              | 567   | 2895  |
|                  | ( $3,8540 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 18,3450              | 1190   | 21438   | 0,2960              | 83    | 391   |
| (0,3000, 0,7000) | (0,2852, 0,7148)                    | $1,3781 \times 10^3$ | 100000 | 1800018 | 22,5100             | 5650  | 19877 |
|                  | ( $3,7532 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 7,9490               | 509    | 9180    | 0,5930              | 91    | 427   |
| (0,3500, 0,6500) | (0,2444, 0,7556)                    | 3,4000               | 476    | 3816    | 1,7100              | 496   | 1741  |
|                  | ( $3,8865 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 2,5960               | 160    | 2898    | 0,3450              | 74    | 356   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,2137, 0,7863)                    | 3,5170               | 484    | 3880    | 1,1820              | 536   | 1342  |
|                  | ( $4,1821 \times 10^{-6}$ , 0,9999) | 2,1060               | 140    | 2538    | 0,5350              | 79    | 382   |

|                  |                                        |        |     |      |        |     |      |
|------------------|----------------------------------------|--------|-----|------|--------|-----|------|
| (0,4500, 0,5500) | (0,1895, 0,8105)                       | 3,5100 | 575 | 4608 | 1,2480 | 611 | 1553 |
|                  | ( $4,6205 \times 10^{-6}$ ,<br>0,9999) | 4,7960 | 332 | 5994 | 0,3590 | 77  | 372  |
| (0,5000, 0,5000) | (0,1697, 0,8303)                       | 2,6990 | 421 | 3376 | 1,6060 | 596 | 2124 |
|                  | ( $5,2075 \times 10^{-6}$ ,<br>0,9999) | 5,8770 | 410 | 7398 | 0,5460 | 74  | 363  |
| (0,6000, 0,4000) | (0,1384, 0,8616)                       | 2,7300 | 413 | 3312 | 2,0430 | 658 | 2522 |
|                  | ( $6,9616 \times 10^{-6}$ ,<br>0,9999) | 2,1840 | 142 | 2574 | 0,5150 | 72  | 354  |
| (0,6500, 0,3500) | (0,1253, 0,8747)                       | 2,8080 | 458 | 3672 | 0,6400 | 209 | 840  |
|                  | ( $8,2656 \times 10^{-6}$ ,<br>0,9999) | 4,0870 | 288 | 5202 | 0,4360 | 72  | 355  |
| (0,7500, 0,2500) | (0,1019, 0,8981)                       | 3,3700 | 470 | 3768 | 0,9520 | 372 | 1450 |
|                  | ( $1,2527 \times 10^{-5}$ ,<br>0,9999) | 2,3250 | 154 | 2790 | 0,4990 | 70  | 350  |

Os resultados compilados na Tabela 7.7 mostram que o método MCG-PSO-Polarização é, em geral, mais eficiente na análise da mistura ácido cítrico/2-butanol.

Tabela 7.7: Comparações para a mistura ácido cítrico/2-butanol.

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,7096, 0,2904)     | 2,9440          | 425   | 3408  | 0,3300              | 101   | 446   |
|                  | (0,0070, 0,9930)     | 3,6520          | 536   | 4296  | 0,4300              | 77    | 370   |
| (0,1000, 0,9000) | (0,5705, 0,4295)     | 3,5000          | 505   | 4048  | 1,2540              | 602   | 1508  |
|                  | (0,0027, 0,9973)     | 5,2450          | 794   | 6360  | 0,5470              | 79    | 376   |
| (0,1500, 0,8500) | (0,4558, 0,5442)     | 2,6830          | 399   | 3200  | 1,3110              | 517   | 1310  |
|                  | (0,0016, 0,9984)     | 1,3880          | 75    | 1368  | 0,4060              | 70    | 348   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,3695, 0,6305)     | 2,6050          | 416   | 3336  | 1,3570              | 579   | 1362  |
|                  | (0,0012, 0,9988)     | 2,9330          | 176   | 3186  | 0,4680              | 73    | 352   |
| (0,2500, 0,7500) | (0,3044, 0,6956)     | 3,3690          | 432   | 3464  | 3,2300              | 664   | 3556  |
|                  | (0,0011, 0,9989)     | 2,0750          | 123   | 2232  | 0,5150              | 78    | 376   |
| (0,3000, 0,7000) | (0,0011, 0,9989)     | 9,2150          | 570   | 10278 | 0,3300              | 86    | 410   |
|                  | (0,2539, 0,7461)     | 0,0460          | 1     | 36    | 1,4350              | 524   | 1941  |
| (0,3500, 0,6500) | (0,2136, 0,7864)     | 3,6820          | 511   | 4096  | 0,6240              | 341   | 588   |
|                  | (0,0011, 0,9989)     | 1,7000          | 96    | 1746  | 0,4050              | 70    | 348   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,1806, 0,8194)     | 3,2140          | 498   | 3992  | 1,9340              | 622   | 2039  |
|                  | (0,0013, 0,9987)     | 2,0910          | 123   | 2232  | 0,3430              | 64    | 326   |
| (0,4500, 0,5500) | (0,1529, 0,8471)     | 3,6970          | 477   | 3824  | 1,8100              | 520   | 1862  |
|                  | (0,0015, 0,9985)     | 1,5450          | 88    | 1602  | 0,5610              | 68    | 341   |
| (0,5000, 0,5000) | (0,1291, 0,8709)     | 3,2760          | 467   | 3744  | 1,9100              | 746   | 2499  |
|                  | (0,0019, 0,9981)     | 1,9500          | 117   | 2124  | 0,3590              | 73    | 359   |
| (0,6000, 0,4000) | (0,0890, 0,9110)     | 2,6830          | 397   | 3184  | 2,5110              | 774   | 3115  |
|                  | (0,0031, 0,9969)     | 4,4000          | 268   | 4842  | 0,5300              | 68    | 340   |

|                  |                  |        |     |      |        |      |      |
|------------------|------------------|--------|-----|------|--------|------|------|
| (0,6500, 0,3500) | (0,0711, 0,9289) | 3,3390 | 480 | 3848 | 3,4640 | 1010 | 4388 |
|                  | (0,0043, 0,9957) | 3,9460 | 255 | 4608 | 0,5000 | 71   | 349  |
| (0,7500, 0,2500) | (0,0334, 0,9666) | 2,8550 | 441 | 3536 | 0,4210 | 109  | 498  |
|                  | (0,0117, 0,9883) | 3,3540 | 530 | 4248 | 0,4370 | 146  | 642  |

Conforme a Tabela 7.8, o método MCG-PSO-Polarização pode ser considerado uma técnica numérica robusta e eficiente para o cálculo dos pontos estacionários da função objetivo associada à mistura polar água/1,4-dicianobutano. Note que na quarta composição de alimentação considerada nessa tabela, durante o cálculo do segundo ponto estacionário, o algoritmo PSO, sem a busca local decorrente do método do Conjunto Gerador, exigiu um número muito grande de avaliações da função objetivo polarizada. De fato, fez-se necessário um total de 1.800.018 avaliações, enquanto o método MCG-PSO-Polarização usou apenas 428 avaliações.

Tabela 7. 8: Comparações para a mistura água/1,4-dicianobutano.

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização      |        |         | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|----------------------|--------|---------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)          | Niter  | Naval   | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,1000, 0,9000) | (0,9294, 0,0706)     | 3,4320               | 454    | 3640    | 0,3740              | 104   | 433   |
|                  | (0,9822, 0,0178)     | 6,3020               | 917    | 7344    | 0,4990              | 173   | 695   |
| (0,1500, 0,8500) | (0,9904, 0,0096)     | 4,1340               | 523    | 4192    | 2,0750              | 527   | 2627  |
|                  | (0,8787, 0,1213)     | 2,8860               | 414    | 3320    | 0,4210              | 117   | 474   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,8381, 0,1619)     | 4,8820               | 591    | 4736    | 0,3430              | 87    | 360   |
|                  | (0,9931, 0,0069)     | 7,7060               | 1129   | 9040    | 1,5440              | 655   | 1904  |
| (0,3000, 0,7000) | (0,9952, 0,0048)     | 50,7620              | 3602   | 64854   | 0,6080              | 96    | 430   |
|                  | (0,7638, 0,2362)     | $1,4959 \times 10^3$ | 100000 | 1800018 | 0,5310              | 92    | 428   |
| (0,3500, 0,6500) | (0,7267, 0,2733)     | 3,7130               | 507    | 4064    | 1,4820              | 543   | 1335  |
|                  | (0,9957, 0,0043)     | 6,9270               | 963    | 7712    | 0,4680              | 87    | 400   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,6882, 0,3118)     | 3,3700               | 486    | 3896    | 2,0120              | 578   | 2029  |
|                  | (0,9960, 0,0040)     | 2,6990               | 169    | 3060    | 0,6090              | 88    | 403   |
| (0,4500, 0,5500) | (0,6475, 0,3525)     | 3,1510               | 475    | 3808    | 0,3590              | 74    | 337   |
|                  | (0,9963, 0,0037)     | 2,9360               | 183    | 3312    | 0,3900              | 90    | 416   |
| (0,5000, 0,5000) | (0,6037, 0,3963)     | 3,5250               | 467    | 3744    | 2,1370              | 744   | 2529  |
|                  | (0,9964, 0,0036)     | 3,5880               | 218    | 3942    | 0,5300              | 85    | 395   |
| (0,6000, 0,4000) | (0,5041, 0,4959)     | 2,8550               | 398    | 3192    | 0,3280              | 95    | 383   |
|                  | (0,9964, 0,0036)     | 3,2600               | 204    | 3690    | 0,4220              | 106   | 471   |
| (0,6500, 0,3500) | (0,4470, 0,5530)     | 2,6990               | 420    | 3368    | 0,3590              | 75    | 335   |
|                  | (0,9963, 0,0037)     | 2,7920               | 166    | 3006    | 0,3900              | 84    | 394   |
| (0,7500, 0,2500) | (0,3187, 0,6813)     | 2,8860               | 447    | 3584    | 3,0730              | 578   | 3590  |
|                  | (0,9954, 0,0046)     | 2,7760               | 185    | 3348    | 0,5460              | 95    | 435   |

Os resultados descritos na Tabela 7.9 são referentes à mistura água/butanonitrilo. Observa-se que em um dos casos considerados o método PSO-Polarização só obteve o segundo ponto estacionário após um número muito grande de avaliações da função objetivo polarizada. Em tal caso, a técnica de polarização mostrou melhores propriedades quando utilizada juntamente com o esquema híbrido MCG-PSO.

Tabela 7.9: Comparações para a mistura água/butanonitrilo.

| Alimentação      | Pontos estacionários | PSO-Polarização      |        |         | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|----------------------|----------------------|--------|---------|---------------------|-------|-------|
|                  |                      | Tempo(seg.)          | Niter  | Naval   | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,8199, 0,1801)     | 2,7930               | 437    | 3504    | 0,4830              | 88    | 367   |
|                  | (0,9958, 0,0042)     | 7,7540               | 1066   | 8536    | 0,5300              | 188   | 707   |
| (0,1000, 0,9000) | (0,6923, 0,3077)     | 3,3380               | 467    | 3744    | 1,3570              | 540   | 1309  |
|                  | (0,9975, 0,0025)     | 2,6830               | 182    | 3294    | 0,6710              | 109   | 482   |
| (0,1500, 0,8500) | (0,5810, 0,4190)     | 3,9320               | 517    | 4144    | 2,5120              | 619   | 2672  |
|                  | (0,9980, 0,0020)     | 2,3710               | 152    | 2754    | 0,5140              | 81    | 380   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,4835, 0,5165)     | 3,2910               | 436    | 3496    | 1,1390              | 575   | 1416  |
|                  | (0,9981, 0,0019)     | 3,7120               | 252    | 4554    | 0,4050              | 97    | 442   |
| (0,2500, 0,7500) | (0,4034, 0,5966)     | 2,4490               | 373    | 2992    | 0,3900              | 129   | 520   |
|                  | (0,9982, 0,0018)     | 17,0660              | 1168   | 21042   | 0,5780              | 79    | 374   |
| (0,3000, 0,7000) | (0,3407, 0,6593)     | $1,4551 \times 10^3$ | 100000 | 1800018 | 33,7590             | 12981 | 45536 |
|                  | (0,9982, 0,0018)     | 7,2850               | 506    | 9126    | 0,2650              | 86    | 414   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,2524, 0,7476)     | 3,0580               | 457    | 3664    | 1,2170              | 528   | 1403  |
|                  | (0,9982, 0,0018)     | 15,6740              | 1050   | 18918   | 0,4680              | 74    | 359   |
| (0,4500, 0,5500) | (0,2195, 0,7805)     | 2,9170               | 417    | 3320    | 1,6850              | 554   | 1889  |
|                  | (0,9982, 0,0018)     | 3,8530               | 270    | 4878    | 0,7020              | 149   | 623   |
| (0,5000, 0,5000) | (0,1909, 0,8901)     | 2,9330               | 463    | 3712    | 2,5270              | 718   | 3213  |
|                  | (0,9981, 0,0019)     | 40,1850              | 2942   | 52974   | 0,5930              | 80    | 377   |
| (0,6000, 0,4000) | (0,1411, 0,8589)     | 2,9640               | 428    | 3432    | 1,8560              | 521   | 2301  |
|                  | (0,9979, 0,0021)     | 17,4720              | 1230   | 22158   | 0,4210              | 84    | 395   |
| (0,6500, 0,3500) | (0,1184, 0,8816)     | 4,0560               | 585    | 4688    | 1,2790              | 537   | 1337  |
|                  | (0,9977, 0,0023)     | 12,9170              | 879    | 15840   | 0,4520              | 84    | 390   |
| (0,7500, 0,2500) | (0,0762, 0,9238)     | 2,8080               | 430    | 3448    | 0,4520              | 139   | 629   |
|                  | (0,9970, 0,0030)     | 10,4790              | 681    | 12276   | 0,4060              | 74    | 356   |

De acordo com a Tabela 7.10, o método MCG-PSO-Polarização é o mais eficiente na análise da mistura polar água/benzonitrilo.

Tabela 7.10: Comparações para a mistura água/benzonitrilo.

| Alimentação      | Pontos estacionários               | PSO-Polarização        |        |         | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|------------------|------------------------------------|------------------------|--------|---------|---------------------|-------|-------|
|                  |                                    | Tempo(seg.)            | Niter  | Naval   | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,0500, 0,9500) | (0,7514, 0,2486)                   | 7,7220                 | 425    | 3408    | 1,9810              | 633   | 1583  |
|                  | (0,9997, 3,2783×10 <sup>-4</sup> ) | 18,1270                | 1241   | 22356   | 0,2650              | 76    | 368   |
| (0,1000, 0,9000) | (0,2383, 0,7617)                   | 3,6350                 | 504    | 4040    | 0,4210              | 91    | 378   |
|                  | (0,9997, 2,5340×10 <sup>-4</sup> ) | 16,5470                | 1093   | 19692   | 0,4530              | 74    | 357   |
| (0,2000, 0,8000) | (0,1156, 0,8844)                   | 4,0410                 | 540    | 4328    | 0,2650              | 74    | 369   |
|                  | (0,9997, 2,4742×10 <sup>-4</sup> ) | 11,6770                | 685    | 12348   | 0,5460              | 157   | 647   |
| (0,2500, 0,7500) | (0,0964, 0,9036)                   | 4,0870                 | 538    | 4312    | 3,7130              | 564   | 3970  |
|                  | (0,9997, 2,5538×10 <sup>-4</sup> ) | 53,5900                | 3311   | 59616   | 0,3900              | 105   | 471   |
| (0,3000, 0,7000) | (0,0850, 0,9150)                   | 1,4405×10 <sup>3</sup> | 100000 | 1800018 | 1,2870              | 404   | 1527  |
|                  | (0,9997, 2,6360×10 <sup>-4</sup> ) | 7,5660                 | 526    | 9486    | 0,4260              | 102   | 450   |
| (0,4000, 0,6000) | (0,0735, 0,9265)                   | 4,7270                 | 415    | 3328    | 7,9880              | 1231  | 4837  |
|                  | (0,9997, 2,7615×10 <sup>-4</sup> ) | 34,8580                | 1219   | 21960   | 0,6550              | 84    | 393   |
| (0,4500, 0,5500) | (0,0708, 0,9292)                   | 6,4740                 | 471    | 3776    | 6,5370              | 869   | 3964  |
|                  | (0,9997, 2,7996×10 <sup>-4</sup> ) | 14,3360                | 932    | 16794   | 0,5610              | 65    | 326   |
| (0,5000, 0,5000) | (0,0691, 0,9309)                   | 4,0710                 | 512    | 4104    | 1,3420              | 557   | 1393  |
|                  | (0,9997, 2,8257×10 <sup>-4</sup> ) | 20,5970                | 1427   | 25704   | 0,4680              | 80    | 379   |
| (0,6000, 0,4000) | (0,0661, 0,9339)                   | 3,1040                 | 489    | 3920    | 2,9790              | 576   | 3863  |
|                  | (0,9997, 2,8762×10 <sup>-4</sup> ) | 16,2240                | 1170   | 21078   | 4,3210              | 1817  | 6456  |
| (0,6500, 0,3500) | (0,0632, 0,9368)                   | 3,5880                 | 505    | 4080    | 2,1370              | 664   | 2248  |
|                  | (0,9997, 2,9306×10 <sup>-4</sup> ) | 7,8620                 | 525    | 9468    | 0,2960              | 74    | 357   |
| (0,7500, 0,2500) | (0,0503, 0,9497)                   | 8,8140                 | 630    | 11358   | 0,6240              | 168   | 690   |
|                  | (0,9997, 3,2697×10 <sup>-4</sup> ) | 10,2650                | 678    | 12222   | 0,5930              | 103   | 462   |

Como nas análises das misturas binárias apresentadas acima, a Tabela 7.11 mostra que no estudo de estabilidade da mistura ternária acetoneitrilo/benzeno/n-heptano o método MCG-PSO-Polarização é o mais eficiente, mantendo-se suficientemente robusto de modo a determinar mais do que um ponto estacionário.

Tabela 7.11: Comparações para a mistura acetonitrilo/benzeno/n-heptano.

| Alimentação        | Pontos estacionários   | PSO-Polarização |       |       | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|--------------------|------------------------|-----------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                    |                        | Tempo(seg.)     | Niter | Naval | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,40, 0,05, 0,55) | (0,2215,0,0481,0,7304) | 16,3490         | 223   | 5376  | 5,0700              | 253   | 1692  |
|                    | (0,9114,0,0236,0,0650) | 21,8870         | 297   | 7152  | 12,5270             | 282   | 5144  |
| (0,45, 0,05, 0,50) | (0,1919,0,0473,0,7608) | 15,8340         | 228   | 5496  | 11,4970             | 275   | 4398  |
|                    | (0,9049,0,0248,0,0704) | 18,5020         | 239   | 5760  | 9,1890              | 294   | 3173  |
| (0,60, 0,05, 0,35) | (0,1320,0,0467,0,8213) | 15,0080         | 191   | 4608  | 10,3900             | 477   | 3269  |
|                    | (0,8658,0,0319,0,1024) | 37,1280         | 274   | 6600  | 7,3640              | 315   | 2505  |
| (0,70, 0,05, 0,25) | (0,1118,0,0493,0,8390) | 14,4300         | 203   | 4896  | 14,5080             | 293   | 5507  |
|                    | (0,8114,0,0412,0,1474) | 24,3210         | 337   | 8112  | 13,6190             | 307   | 5148  |
| (0,50, 0,10, 0,40) | (0,1720,0,0953,0,7327) | 12,2460         | 172   | 4152  | 13,1510             | 264   | 4938  |
|                    | (0,8526,0,0589,0,0885) | 21,4960         | 283   | 6816  | 10,3110             | 265   | 3757  |
| (0,55, 0,10, 0,35) | (0,1536,0,0956,0,7508) | 20,5140         | 301   | 7248  | 8,2060              | 579   | 2099  |
|                    | (0,8341,0,0646,0,1014) | 21,9810         | 264   | 6360  | 15,9270             | 306   | 6337  |
| (0,65, 0,10, 0,25) | (0,1309,0,1006,0,7685) | 18,5010         | 245   | 5904  | 10,4360             | 213   | 4451  |
|                    | (0,7736,0,0823,0,1442) | 18,8450         | 246   | 5928  | 19,7190             | 371   | 7759  |
| (0,45, 0,15, 0,40) | (0,2023,0,1460,0,6518) | 18,3770         | 245   | 5904  | 10,2960             | 252   | 3736  |
|                    | (0,8171,0,0919,0,0910) | 21,6680         | 288   | 6936  | 10,2960             | 254   | 3795  |
| (0,50, 0,15, 0,35) | (0,1805,0,1465,0,6730) | 29,2500         | 200   | 4824  | 21,9960             | 345   | 7498  |
|                    | (0,7976,0,0995,0,1029) | 48,2660         | 261   | 6288  | 9,9990              | 532   | 2662  |
| (0,60, 0,15, 0,25) | (0,1548,0,1538,0,6914) | 16,8250         | 222   | 5352  | 6,3090              | 215   | 2329  |
|                    | (0,7311,0,1246,0,1443) | 33,1330         | 466   | 11208 | 10,6510             | 359   | 4368  |
| (0,45, 0,20, 0,35) | (0,2154,0,1989,0,5857) | 17,8850         | 217   | 5232  | 14,6130             | 292   | 6291  |
|                    | (0,7528,0,1387,0,1085) | 22,7200         | 276   | 6648  | 13,1620             | 355   | 5725  |
| (0,55, 0,20, 0,25) | (0,1863,0,2085,0,6051) | 17,7090         | 227   | 5472  | 8,0650              | 210   | 3563  |
|                    | (0,6805,0,1700,0,1495) | 21,9840         | 271   | 6528  | 19,3860             | 238   | 5736  |

A Tabela 7.12 ilustra as comparações obtidas com o estudo da mistura ternária água/ácido cítrico/2-butanol. Mais uma vez destaca-se a robustez e a eficiência do método MCG-PSO-Polarização. Nota-se que em mais de uma composição de alimentação considerada nessa tabela o método PSO-Polarização necessitou de um número muito grande de avaliações para minimizar a função objetivo polarizada. Assim, novamente a técnica de polarização trabalhou melhor quando acoplada ao método híbrido com busca local.

Tabela 7.12: Comparações para a mistura água/ácido cítrico/2-butanol.

| Alimentação        | Pontos estacionários   | PSO-Polarização |       |        | MCG-PSO-Polarização |       |       |
|--------------------|------------------------|-----------------|-------|--------|---------------------|-------|-------|
|                    |                        | Tempo(seg.)     | Niter | Naval  | Tempo(seg.)         | Niter | Naval |
| (0,10, 0,05, 0,85) | (0,0846,0,4743,0,4411) | 15,5370         | 222   | 5352   | 22,9160             | 308   | 4885  |
|                    | (0,0698,0,0108,0,9195) | 16,5520         | 212   | 5112   | 9,5630              | 275   | 3289  |
| (0,20, 0,05, 0,75) | (0,2530,0,1748,0,5722) | 16,6290         | 233   | 5616   | 8,6110              | 226   | 3409  |
|                    | (0,1752,0,0276,0,7972) | 26,7540         | 186   | 4488   | 9,5480              | 165   | 2001  |
| (0,05, 0,10, 0,85) | (0,0298,0,4964,0,4738) | 19,6100         | 208   | 5016   | 2,200               | 127   | 1682  |
|                    | (0,0219,0,0034,0,9747) | 88,7800         | 327   | 65600  | 2,1380              | 217   | 820   |
| (0,15, 0,10, 0,75) | (0,1544,0,2908,0,5548) | 14,7730         | 109   | 2640   | 9,7810              | 185   | 2085  |
|                    | (0,0835,0,0071,0,9094) | 944,2850        | 3777  | 755600 | 2,4960              | 229   | 839   |
| (0,20, 0,10, 0,70) | (0,2177,0,1838,0,5985) | 8,4400          | 112   | 2712   | 10,1080             | 264   | 4438  |
|                    | (0,1257,0,0119,0,8624) | 9,2820          | 144   | 3480   | 5,5380              | 306   | 2049  |
| (0,05, 0,15, 0,80) | (0,0363,0,3989,0,5649) | 13,5410         | 189   | 4560   | 8,1900              | 227   | 2903  |
|                    | (0,0190,0,0022,0,9789) | 35,1940         | 536   | 24702  | 5,8180              | 1173  | 2159  |
| (0,10, 0,15, 0,75) | (0,0895,0,3230,0,5875) | 18,7510         | 202   | 4872   | 6,2240              | 132   | 2372  |
|                    | (0,0432,0,0032,0,9536) | 32,6040         | 535   | 24656  | 1,7000              | 162   | 710   |
| (0,15, 0,15, 0,70) | (0,1506,0,2353,0,6141) | 6,4500          | 211   | 5088   | 2,7140              | 117   | 2325  |
|                    | (0,0733,0,0051,0,9216) | 133,6150        | 451   | 90400  | 1,6380              | 150   | 685   |
| (0,05, 0,20, 0,75) | (0,0429,0,3218,0,6353) | 5,8010          | 186   | 4488   | 3,1410              | 179   | 2454  |
|                    | (0,0184,0,0018,0,9798) | 133,6410        | 502   | 100600 | 1,4820              | 137   | 662   |
| (0,10, 0,20, 0,70) | (0,0965,0,2568,0,6467) | 4,8210          | 155   | 3744   | 3,3390              | 110   | 2611  |
|                    | (0,0418,0,0028,0,9554) | 139,1370        | 492   | 98600  | 2,7770              | 171   | 731   |
| (0,20, 0,20, 0,60) | (0,1878,0,1126,0,6996) | 6,5950          | 211   | 5088   | 2,3320              | 141   | 1822  |
|                    | (0,1095,0,0093,0,8812) | 934,2770        | 3707  | 715500 | 11,6840             | 1067  | 7309  |
| (0,10, 0,30, 0,60) | (0,1080,0,1568,0,7352) | 6,0460          | 188   | 4536   | 3,9940              | 151   | 3124  |
|                    | (0,0471,0,0033,0,9495) | 90,4800         | 310   | 62200  | 2,3400              | 227   | 841   |

Os resultados acima indicam que, com relação ao algoritmo PSO, o método híbrido usado aqui encontra os pontos estacionários da função distância com um tempo bem mais reduzido. Este fato decorre do menor número de avaliações da função objetivo, principalmente nas etapas de polarização. Em tais etapas a busca refinada proveniente da exploração local do método do Conjunto Gerador acelera a convergência do processo iterativo, melhorando consideravelmente o desempenho da busca global realizada pelo PSO, mesmo em situações aparentemente difíceis.

## 8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 8.1 Conclusões

Motivado pela sua importância na predição do cálculo do equilíbrio de fases de misturas multifásicas, o presente trabalho abordou o problema da determinação de mais de um ponto estacionário da função  $d$ , a chamada função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs molar. Na sua forma original, esse problema de otimização é um teste de estabilidade termodinâmico que indica o surgimento de duas (ou mais) fases a partir da verificação do sinal de  $d$  no seu minimizador global.

Como observado inicialmente por Michelsen (1982), o conhecimento dos múltiplos pontos estacionários dessa função ajuda a inferir também o número de fases no estado multifásico. Isto pode ser feito determinando-se o número de autovalores negativos da matriz Hessiana da energia de Gibbs molar nos pontos estacionários de  $d$ . Por exemplo, se essa matriz não for positiva semi-definida em mais de dois pontos estacionários de  $d$ , então a mistura costuma apresentar três ou mais fases em equilíbrio. Além disso, esses pontos estacionários são também excelentes dados iniciais para o difícil problema do cálculo do equilíbrio de fases, veja Michelsen (1982) e Henderson et al. (2001), por exemplo.

Para a finalidade descrita acima, a partir do critério do plano tangente de Gibbs, foi desenvolvido um problema de minimização sem restrições cujos minimizadores globais são exatamente os pontos estacionários de  $d$ . Esse problema foi resolvido com o emprego do algoritmo MCG-PSO, um método recentemente introduzido na literatura de otimização global, o qual conjuga a busca local do método do conjunto gerador (MCG) ao longo dos pontos de uma rede gerada pelas buscas globais do algoritmo de enxame de partículas (PSO). Aqui, aliada a esse método híbrido encontra-se a estratégia de polarização. Tal estratégia permite o cálculo de mais de um ponto estacionário através da resolução de uma sequência de problemas auxiliares, cujas funções têm como pólos as soluções previamente determinadas.

Usando-se o modelo NRTL para modelar o potencial químico dos componentes presentes nas misturas, testou-se a estabilidade de dez misturas binárias, duas ternárias, com diferentes composições de alimentação, estudadas inicialmente por Gecegormez e Demirel (2005), uma com quatro e outra com cinco componentes, estudadas por Tessier et al. (2000).

As misturas testadas são, essencialmente, líquidos fortemente polares modelados como soluções não ideais que se encontram a pressão e temperatura ambientes, o que justifica o emprego do modelo NRTL.

Como mostrado no Capítulo 5, os resultados numéricos com a aplicação da metodologia MCG-PSO-Polarização comprovaram a sua robustez e eficiência. De fato, a técnica proposta encontrou todos os pontos estacionários da função distância para todas as misturas estudadas. No caso da mistura com 5 componentes o método foi capaz de calcular cinco pontos estacionários da função distância. Vale ressaltar que para as duas misturas ternárias consideradas foram calculados pontos estacionários que a metodologia de análise intervalar utilizada por Gecegormez e Demirel (2005) não conseguiu detectar.

No Capítulo 7 verificou-se claramente a grande contribuição da associação do PSO com a busca local do Método do Conjunto Gerador, a qual tornou a hibridização mais eficaz, a ponto de calcular os pontos estacionários da função distância em um tempo reduzido com um menor número de avaliações. Assim, pode-se afirmar que a técnica de polarização tem melhores propriedades quando utilizada juntamente com o esquema híbrido MCG-PSO, sendo menos eficiente quando empregada apenas com o algoritmo PSO.

Em suma, conclui-se que a metodologia proposta é uma boa ferramenta para a análise global da estabilidade de fases, onde todos os pontos estacionários da chamada função distância do plano tangente à energia livre de Gibbs são necessários.

## **8.2 Perspectivas futuras**

Como continuação desse trabalho, vários pontos podem ser objetos de estudos futuros. Em particular destacam-se:

- Testes com o emprego de outros modelos termodinâmicos, como, por exemplo, a equação de Wilson e o modelo UNIQUAC, referidos aqui, além da utilização de equações de estados para a análise da estabilidade de fases a alta pressão.
- A determinação de todos os pontos estacionários referentes a misturas de hidrocarbonetos que podem apresentar uma fase sólida decorrente da precipitação de asfaltenos, ou relacionada com a formação de hidratos.

- Utilização da energia de Helmholtz na formulação do problema do teste de estabilidade viabilizado método proposto.

## REFERÊNCIAS

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. AICHE Journal, v. 21, n. 1, p. 116-128, 1975.
- AUDET, C.; DENNIS, J. E. Analysis of generalized pattern searches. SIAM J. Optimization, v. 13, n. 3, p. 889-903, 2003.
- BAKER, L. E.; PIERCE, A.C.; LUKES, K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria. Soc. Pet. Eng. J., v. 22, n. 5, p. 731-724, oct. 1982.
- BALLARD, A. L.; SLOAN JR, D. The next generation of hydrate prediction: part III. Gibbs energy minimization formalism. Fluid Phase Equilibria, v. 218, n. 1, p. 15-31, apr. 2004.
- CALLEN, H. B. Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. 2nd.ed. New York: John Wiley, 1985.
- EBERHART, R.; KENNEDY, J. New optimization using particle swarm theory. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON MICRO MACHINE AND HUMAN SCIENCE, 6., 1995, Nagoya. Proceedings... Piscataway, N J: IEEE, 1995. p. 39-43.
- GECEGORMEZ, H.; DEMIREL, Y. Phase stability analysis using interval Newton methods with NRTL model. Fluid Phase Equilibria, v. 237, n. 1-2, p. 48-58, 2005.
- GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. In: Scientific papers of J. Willard Gibbs, v. I.: thermodynamics. London: Longmans ; Green and Co., 1906.
- HENDERSON, N.; DE OLIVEIRA, J. R.; AMARAL SOUTO, H. P.; PITANGA MARQUES, R. Modeling and analysis of the isothermal flash problem and its calculation with the Simulated Annealing algorithm. Ind. Eng. Chem. Res., v. 40, n. 25, 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, n. 6, p. 1300 - 1314, 2004.
- HENDERSON, N.; SACCO, W. F.; PLATT, G. M. Finding more than one root of nonlinear equations via a polarization technique: an application to double retrograde vaporization. Chemical Engineering Research and Design, v. 88, n.5-6, p. 551-561, 2010.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: IEEE INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEURAL NETWORKS, 1995, Perth. Proceedings... Piscataway, NJ: IEEE Service Center, 1995. p. 1942-1948.
- KOLDA, T. G.; LEWIS, R. M.; TORCZON, V. Optimization by direct search: new perspective on some classical and modern methods. SIAM Review, v. 45, n. 3, p. 385-482, 2003.

LUCIA, A.; DIMAGGIO, P. A.; BELLOWS, M. L.; OCTAVIO L. M. The phase behavior of n-alkane systems. Computers and Chemical Engineering, v. 29, n. 11-12, p. 2363–2379, 2005.

MCDONALD, C. M.; FLOUDAS, C. A. Global optimization for the phase stability problem. AIChE Journal, v. 41, n. 7, p. 1798-1814, 1995.

MEZA, J. C.; MARTINEZ, M. L. On the use of direct search methods for the molecular conformation problem. J. Comput. Chem., v. 15, n. 6, p. 627-632, 1994.

MICHELSEN, M.L. The Isothermal flash problem. Part I - Stability analysis. Fluid Phase Equilibria, v. 9, n.1, p.1-19, 1982.

MICHELSEN, M.L. The Isothermal flash problem. Part II – Phase split calculation. Fluid Phase Equilibria, v. 9, n.1, p. 21-40, 1982.

PAN, H.; FIROOZABADI, A. Complex multiphase equilibria calculations by direct minimization of Gibbs free energy by use of simulated annealing. SPE Reservoir Eval. Eng., v. 1, n. 1, p. 36 –42, feb.1998.

PARSOPOULOS, K.E.; VRAHATIS, M. N. On the computation of all global minimizers through particle swarm optimization. IEEE Transactions on Evolutionary Computation, v. 8, n. 3, p. 211-224, 2004.

PRAUSNITZ, J.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES DE AZEVEDO, E. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. New Jersey: Prentice Hall, 1986.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local composition in thermodynamics excess functions for liquid mixtures. AIChE Journal, v.14, p. 135-144, 1968.

SABER, N.; SHAW J. M. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization. Fluid Phase Equilibria, v. 264, n. 1-2, p.137–146, 2008.

SUN, A. C.; SEIDER, W.D. Homotopy-continuation method for stability analysis in the global minimization of gibbs free energy. Fluid Phase Equilibria, v. 103, n. 2, p. 213-249, 1995.

STADTHERR, M. A.; SCHNEPPER, C.A.; BRENNECKE, J. F. Robust phase stability analysis using interval methods. AIChE Symp. Ser., v. 91, n. 304, p. 356-359, 1995.

TESSIER, S. R.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Reliable phase stability analysis for excess Gibbs energy models. Chem. Eng. Science, v. 55, n. 10, p. 1785-1796, 2000.

TISZA, L. Generalized thermodynamics. Cambridge: MIT Press, 1966.

TRANGENSTEIN, J. Minimization of Gibbs free energy in compositional reservoir simulation. In: SPE RESERVOIR SIMULATION SYMPOSIUM, 8., Dallas, 1985. Proceedings... Dallas: SPE, 1985. SPE Paper 13520.

VAZ, A. I.; VICENTE, L. N. A particle swarm pattern search method for bound constrained global optimization. Journal of Global Optimization, v. 39, n. 2, p. 197-219, 2007.

VIDAL, J. Thermodynamique: application au génie chimique et à l'industrie pétrolière. Paris: Technip, 1997.

WILSON, G. M. Vapor liquid equilibrium. XI. A new expression for free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc., v. 86, n. 2, p. 127-130, 1964.

ZHU, Y.; XU, Z. A reliable prediction of the global phase stability for liquid–liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: application NRTL and UNIQUAC equations. Fluid Phase Equilibria, v. 154, n. 1, p. 55–69, 1999.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)