

08 a 11 de Outubro de 2018  
Instituto Federal Fluminense  
Búzios - RJ

## EVOLUÇÃO DIFERENCIAL APLICADA AO PROBLEMA INVERSO DA EQUAÇÃO DE ANTOINE PARA A ACETONA E O ETANOL

**Ademilton Luiz Rodrigues de Souza**<sup>1</sup> – ademilton.souza@cefet-rj.br

**Daniel Gomes Ribeiro**<sup>1</sup> – daniel.ribeiro@cefet-rj.br

**Igor Meirelles Martins**<sup>1</sup> – igor.mm09@hotmail.com

**Leonardo de Sousa Grigorio**<sup>1</sup> – leonardo.grigorio@cefet-rj.br

**Vitor Salles Bittencourt Muniz**<sup>1</sup> – vitor\_sbm@hotmail.com

<sup>1</sup> Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca, CEFET/RJ – Nova Friburgo, RJ

**Resumo.** Os Algoritmos Evolucionários (AEs) são métodos de otimização não determinísticos amplamente utilizados na literatura, e encontram grande relevância e larga utilização em problemas envolvendo funções não lineares, não diferenciáveis ou multimodais. A Evolução Diferencial (ED) é um algoritmo que possui elementos dos AEs, como o operador de mutação, cruzamento e seleção, mas difere na geração de novos indivíduos. Neste trabalho, utilizou-se o algoritmo da ED na resolução do problema inverso da determinação dos coeficientes da equação de Antoine para a acetona e o etanol. Para tal, foram usados dados de temperatura e pressão disponíveis no Dortmund Data Bank (DDB) e foram realizadas 30 simulações para cada parâmetro da taxa de perturbação ( $F$ ) e da probabilidade de cruzamento ( $CR$ ). As previsões de pressão calculadas utilizando-se os parâmetros obtidos pelo processo estocástico apresentaram maior concordância com os dados experimentais quando comparadas com as previsões obtidas através dos parâmetros consultados na literatura.

**Palavras-chave:** Evolução Diferencial, Equação de Antoine, Pressão de vapor, Otimização.

### 1. INTRODUÇÃO

A otimização se caracteriza como uma busca por parâmetros que sejam capazes de maximizar ou minimizar os valores de uma função. A maioria dos métodos de otimização determinísticos consistem em encontrar soluções ótimas através de uma série de convergência, em que cada ponto é avaliado na função objetivo (Oliveira, 2006). Dependendo das restrições do problema, a solução encontrada é utilizada para determinar outras soluções até que um determinado critério de parada seja atingido.

As técnicas determinísticas apresentam algumas dificuldades para encontrar a solução ótima quando o problema é complexo, não diferenciável ou apresenta diversos mínimos e

máximos locais no espaço de busca (Oliveira, 2006). Uma maneira de contornar esses problemas é utilizando-se métodos estocásticos ou naturais de otimização, nos quais os algoritmos evolucionários (*AEs*) fazem parte (Karaboğa e Ökdem, 2004).

Os *AEs* são algoritmos inspirados na evolução biológica e buscam as melhores soluções através de mutações e cruzamentos entre os indivíduos, em geral entes numéricos, de uma população. Diferentes dos métodos determinísticos que convergem mais rapidamente para uma solução ótima, os *AEs* necessitam de mais avaliações na função objetivo, demandando mais tempo computacional para realizar a otimização (Oliveira, 2006).

Dos diversos *AEs* existentes, o algoritmo da Evolução Diferencial (*ED*) tem se tornado popular nos últimos anos devido a sua boa convergência em funções complexas e a sua fácil implementação (Brest *et al.*, 2006). Uma das possíveis aplicações da *ED* é na otimização da equação de Antoine.

Numa direção diferente dos algoritmos estocásticos de otimização, modelos termodinâmicos são representações matemáticas associadas a fenômenos envolvendo calor e outras formas de energia. Alguns modelos termodinâmicos, como a equação de Antoine, descrevem o comportamento de sistemas em que a pressão exercida pela fase vapor de uma substância está em equilíbrio termodinâmico com o líquido gerador. Devido à sua propriedade física e a sua relação com outras propriedades termodinâmicas, a pressão de vapor é uma grandeza importante presente em diversas funções, como a de Henglein, Antoine e Clausius-Clapeyron, que tentam relacioná-la com a temperatura, porém, nenhuma descreve perfeitamente essa relação (Thomson, 1946). Dessas funções, a eq. de Antoine é a mais recomendada para uso geral, ela é uma função semi-empírica que possui três constantes que dependem da temperatura e da substância e são obtidas de dados experimentais (Thomson, 1946).

No presente trabalho, aplicou-se o algoritmo da *ED* no problema inverso da determinação dos coeficientes da eq. de Antoine para a acetona e o etanol. Os dados experimentais e as constantes de Antoine, usadas na comparação com as soluções encontradas, utilizados neste trabalho, foram retirados do *Dortmund Data Bank*.

## 2. EVOLUÇÃO DIFERENCIAL

A *ED* é um método estocástico de otimização proposto em 1995 por Storn e Price (Storn e Price, 1995). O algoritmo consiste de uma busca paralela, direta e consegue lidar com problemas em que a função é não diferenciável, complexa ou multimodal (Storn e Price, 1997). A *ED* foi feita com o intuito de possuir poucos argumentos e contém características dos *AEs* mas se difere na geração de novos indivíduos.

### 2.1 Inicialização

Antes de ser inicializado o processo de otimização, é necessário passar algumas variáveis para o algoritmo, como o número de gerações ( $G$ ), a probabilidade de cruzamento ( $CR$ ), o tamanho da população ( $p$ ), a taxa de perturbação ( $F$ ) e o intervalo de busca de cada parâmetro. Depois de serem especificados os argumentos, o algoritmo gera  $p$  indivíduos aleatórios, que podem ser interpretados como  $\vec{x}_{i,G}$ , em que  $i = 1, 2, 3, \dots, p$  e  $G$  é a geração atual. Posteriormente, através da mutação e do cruzamento, são criados  $p$  vetores de validação que são avaliados na função objetivo.

## 2.2 Mutação

No algoritmo clássico da *ED*, a mutação é realizada pela soma da diferença ponderada entre dois vetores a um terceiro, como mostrado na seguinte equação:

$$\vec{v}_{i,G} = \vec{x}_{r_1,G} + F * (\vec{x}_{r_2,G} - \vec{x}_{r_3,G}) \quad (1)$$

onde  $\vec{v}_{i,G}$  é o vetor criado na mutação,  $\vec{x}_{r_1,G}$ ,  $\vec{x}_{r_2,G}$ ,  $\vec{x}_{r_3,G}$  são indivíduos escolhidos aleatoriamente e  $F \in [0,2]$ . Os índices  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  são números inteiros, aleatórios em  $[1, \dots, p]$  e devem ser  $r_1 \neq r_2 \neq r_3 \neq i$ .

## 2.3 Cruzamento

Para aumentar a variedade dos indivíduos, o operador de cruzamento é inserido no algoritmo da *ED*. Nesta etapa, são produzidos novos vetores candidatos a solução em que as suas coordenadas são herdadas dos vetores  $\vec{v}_{i,G}$  e  $\vec{x}_{i,G}$ . Para tal, é gerado um número aleatório ( $Y$ ) para cada dimensão do problema. Se este número for menor ou igual a  $CR$ , a componente ( $j$ ) do vetor  $\vec{u}_{i,G}$  recebe o valor da coordenada  $j$  do vetor criado na mutação. Caso contrário, ele herda do indivíduo atual. Assim, o modelo matemático do operador de cruzamento é dado pela Eq. (2).

$$\vec{u}_{ji,G} = \begin{cases} \vec{v}_{ji,G} & \text{se } Y \leq CR \text{ ou } j = rn_i \\ \vec{x}_{ji,G} & \text{se } Y > CR \text{ e } j \neq rn_i \end{cases} \quad (2)$$

Na Eq. (2) acima, temos que  $Y \in [0,1]$ ,  $rn_i$  é um índice escolhido aleatoriamente em  $[1, \dots, D]$  para cada vetor,  $j = 1,2,3, \dots, D$  e  $D$  é o total de dimensões do problema. A igualdade  $j = rn_i$  certifica que o indivíduo  $\vec{u}_{i,G}$  receberá pelo menos um parâmetro do vetor criado na mutação.

## 2.4 Seleção

Após o cruzamento e a mutação, os vetores  $\vec{u}_{i,G}$  e  $\vec{x}_{i,G}$  são avaliados na função objetivo e, no caso de um problema de minimização, o indivíduo que passará para a próxima geração é determinado segundo a Eq. (3).

$$\vec{x}_{i,G} = \begin{cases} \vec{u}_{i,G} & \text{se } f(\vec{u}_{i,G}) \leq f(\vec{x}_{i,G}) \\ \vec{x}_{i,G} & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3)$$

A Eq. (3) garante que apenas os melhores indivíduos serão utilizados nas futuras gerações. Em seguida, o algoritmo avança uma geração e repete os operadores de mutação, cruzamento e seleção até que o critério de parada seja satisfeito.

As definições dos operadores mencionados anteriormente fazem parte da versão conhecida como DE/rand/1/bin do algoritmo da *ED*. Cada versão do algoritmo pode ser escrita no formato DE/x/y/z, sendo que  $x$  especifica a estratégia utilizada na mutação,  $b$  a quantidade da diferença ponderada empregada e  $z$  indica qual o tipo de cruzamento (Storn e Price, 1997). Neste estudo foi utilizada a versão DE/rand/1/bin com critério de parada no número máximo de gerações e o seu passo a passo é apresentado abaixo:

1. Entrada das variáveis  $G$ ,  $CR$ ,  $F$ ,  $p$ , e do espaço de busca dos parâmetros do problema;
2. Gerar a população inicial;
3. Repetir até  $G$  gerações;
4.     Repetir até o tamanho total da população;
5.         Escolher aleatoriamente os vetores  $\vec{x}_{r1}$ ,  $\vec{x}_{r2}$ ,  $\vec{x}_{r3}$  e  $rn_i$ ;
6.         Repetir até  $D$  dimensões;
7.         Gerar aleatoriamente o valor  $Y$ ;
8.         Aplicar a Eq. (2) para encontrar os componentes do vetor  $\vec{u}_{i,G}$ ;
9.         Fim do laço;
10.        Avaliar os vetores  $\vec{u}_{i,G}$  e  $\vec{x}_{i,G}$  na função objetivo;
11.        Fim do laço;
12.        Fim do laço;
13.        Retornar o melhor indivíduo ou a população;
14.        Fim do programa.

### 3. PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE ANTOINE

A eq. de Antoine é uma função semi-empírica que relaciona a pressão de vapor com a temperatura através da Eq. (4), onde  $A$ ,  $B$  e  $C$  são constantes que dependem da substância e da temperatura ( $T$ ). Para  $P$  em mmHg, a temperatura  $T$  deve ser dada em Kelvin.

$$P = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \quad (4)$$

O problema inverso da equação de Antoine consiste em encontrar os coeficientes  $A$ ,  $B$ , e  $C$  que melhor se ajustam a um conjunto de dados. Para tal, utilizou-se a função objetivo de minimização da Eq. (5), em que  $n$  é o número total de medidas experimentais,  $P_{exp}$  é a pressão experimental e  $P_{cal}$  a pressão calculada pela Eq. (4).

$$MIN = \sum_{i=1}^n (P_{exp,i} - P_{cal,i})^2 \quad (5)$$

Neste trabalho, foram utilizados 79 valores de pressão e temperatura para a acetona, em que  $P \in [0,094; 136,626]$  kPa e  $T \in [-63,6; 65,8]$  °C. Para o etanol foram utilizados 98 valores, onde  $P \in [1,5932; 102,22]$  kPa e  $T \in [0, 78; 55]$  °C (Dortmund Data Bank, 2018).

Com o intuito de avaliar a qualidade dos resultados que seriam obtidos pelo algoritmo da *ED*, dividiu-se os dados experimentais de cada substância, aleatoriamente, em dois conjuntos: um de regressão e outro de validação. O primeiro foi utilizado na análise do problema inverso para encontrar as constantes de Antoine da acetona e do etanol. No segundo conjunto, comparou-se as medidas de pressão experimentais com as calculadas pela eq. de Antoine, usando os coeficientes disponíveis no *Dortmund Data Bank* e os encontrados pelo algoritmo. No caso do etanol, os conjuntos tiveram o mesmo tamanho, ou seja, 49 dados para cada. Para a acetona, o grupo de regressão teve 39 valores e o de validação 40.

### 4. RESULTADOS

No presente estudo, as variáveis de entrada implementadas no algoritmo DE/rand/1/bin foram  $G = 500$ ,  $P = 50$ ,  $CR$  e  $F$  não constantes. Para o intervalo do espaço de busca foram

utilizados como referência os coeficientes de Antoine disponíveis no *DDB* com:  $A \in [1,50]$ ,  $B \in [50,5000]$  e  $C \in [50,5000]$ . Essas configurações foram usadas em ambas substâncias.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas, respectivamente, as soluções encontradas pelo algoritmo para as constantes de Antoine para a acetona e o etanol. Cada valor mostrado é o melhor resultado obtido em 30 simulações realizadas para cada par ordenado de  $CR$  e  $F$ . Na última coluna, encontram-se os valores mínimos obtidos quando os coeficientes e os dados de validação são aplicados na Eq. (5).

Tabela 1 – Soluções encontradas para a acetona.

F	CR	A	B	C	MIN (x10 <sup>6</sup> )
0,2	0,10	8,82899	1000,82104	205,20807	20,52924
	0,35	9,61769	1438,37756	255,28066	17,17497
	0,60	9,40583	1312,82397	241,77819	17,42085
	0,85	10,00287	1674,08714	278,42925	18,16890
0,4	0,10	13,14889	4341,91608	476,63867	36,56062
	0,35	9,22568	1213,45965	230,95684	17,43290
	0,60	9,24841	1225,69717	232,30459	17,48685
	0,85	9,05927	1125,57371	221,06956	17,80403
0,6	0,10	10,49590	1979,06475	304,37219	54,80061
	0,35	9,38703	1303,18086	240,84215	17,05882
	0,60	9,24841	1225,69717	232,30459	17,48685
	0,85	9,24841	1225,69714	232,30459	17,48708
0,8	0,10	7,68623	524,922455	138,87307	33,99311
	0,35	8,68450	939,115184	198,63005	19,22642
	0,60	9,24844	1225,71121	232,30616	17,49681
	0,85	9,24841	1225,69719	232,30459	17,48669

Tabela 2 – Soluções encontradas para o etanol.

F	CR	A	B	C	MIN (x10 <sup>6</sup> )
0,2	0,10	10,08830	1493,76534	215,90615	9,48538
	0,35	10,37731	1659,39154	230,92248	9,40261
	0,60	11,33628	2252,65445	277,95109	11,40625
	0,85	9,93661	1418,63583	209,62611	9,82558
0,4	0,10	11,40137	2276,68856	278,09232	12,74605
	0,35	10,38571	1664,34083	231,36193	9,40124
	0,60	10,37480	1658,05688	230,81783	9,40081
	0,85	10,37480	1658,05689	230,81783	9,40082
0,6	0,10	9,51537	1182,31849	183,98241	25,62874
	0,35	10,05180	1478,29880	214,92753	9,42889
	0,60	10,44379	1698,41154	234,32598	9,45906
	0,85	10,37480	1658,05688	230,81783	9,40081
0,8	0,10	12,09972	2739,86780	308,31331	22,32687
	0,35	10,00255	1451,55299	212,44646	9,58775
	0,60	10,33222	1225,71121	232,30616	9,36656
	0,85	10,37480	1225,69719	232,30459	9,40083

Na Tabela 3, apresentam-se as constantes de Antoine descritas pela literatura, as melhores soluções encontradas para cada substância pelo algoritmo DE/rand/1/bin e os valores mínimos obtidos quando os coeficientes e os dados de validação são aplicados na Eq. (5).

Tabela 3 – Coeficientes retirados do *DDB*, das Tabelas 1 e 2 e os seus respectivos valores mínimos.

Substância	A	B	C	MIN ( $\times 10^6$ )	Referência
Acetona	9,25760	1219,97	230,653	39,68890	DDB
	9,38703	1303,18	240,842	17,05882	DE/rand/1/bin
Etanol	10,32907	1642,89	230,300	20,07051	DDB
	10,33222	1225,71	232,306	9,36656	DE/rand/1/bin

Baseando-se nos resultados das Tabelas 1, 2, 3 é possível observar que a maioria das soluções encontradas apresentaram valores mínimos menores se comparados com os mínimos do *DDB*, ou seja, os parâmetros determinados pelo algoritmo se ajustaram melhor no conjunto de dados de validação. Observa-se ainda que os resultados, desconsiderando os com  $CR = 0,10$ , foram pouco influenciados pelos valores de  $F$  e  $CR$ .

Nas Figuras 1 e 2 são mostradas as curvas das pressões calculadas pela eq. de Antoine com os parâmetros da Tabela 3 e as pressões experimentais do conjunto de validação para cada substância.

Em sequência, nas Figuras 3 e 4 são apresentados os erros relativos percentuais entre as pressões experimentais do conjunto de validação e as calculadas pela eq. de Antoine com os coeficientes da Tabela 3.

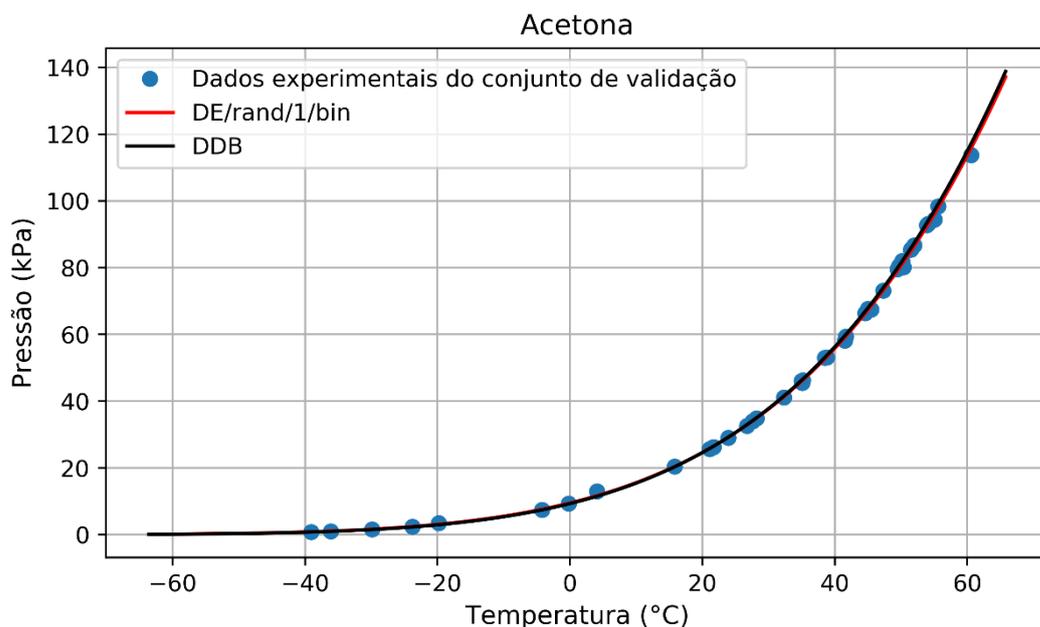


Figura 1 – Pressões experimentais e as calculadas pela eq. de Antoine para o conjunto de validação da acetona.

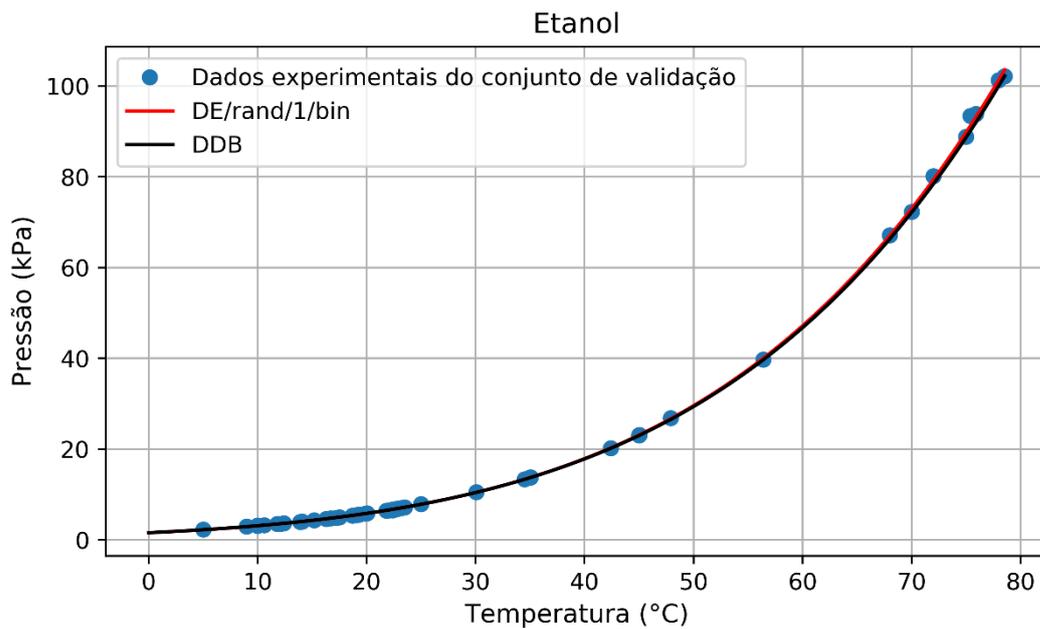


Figura 2 – Pressões experimentais e as calculadas pela eq. de Antoine para o conjunto de validação do etanol.

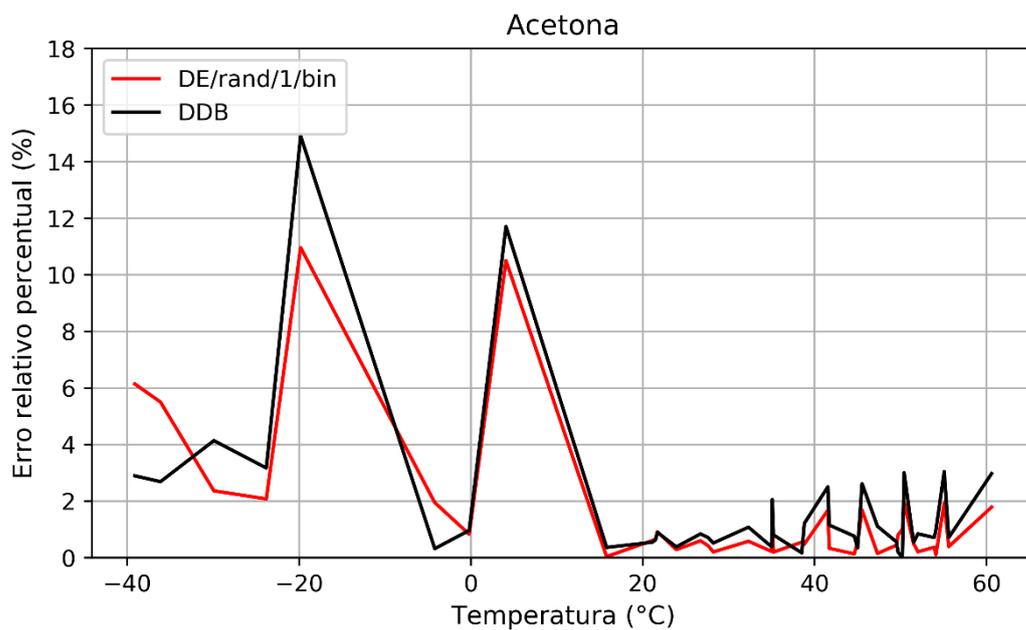


Figura 3 – Erro relativo percentual entre as pressões experimentais e as calculadas pela eq. de Antoine para o conjunto de validação da acetona.

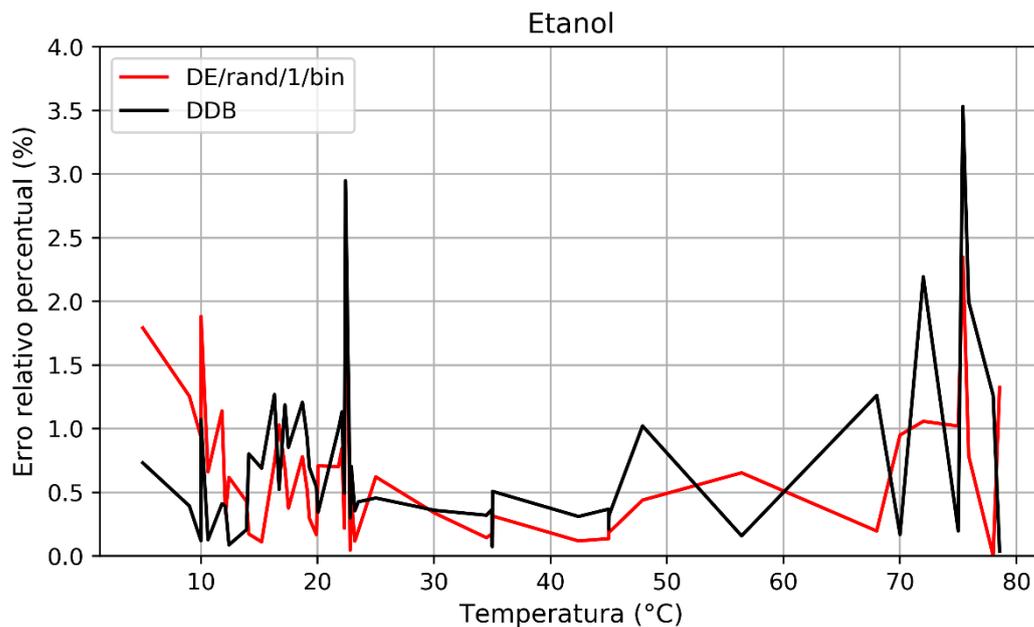


Figura 4 - Erro relativo percentual entre as pressões experimentais e as calculadas pela eq. de Antoine para o conjunto de validação do etanol.

Das Figuras 1 e 2, nota-se que tanto os parâmetros do *DDB*, quanto os encontrados pelo algoritmo apresentaram uma boa interpolação no conjunto de dados experimentais. Entretanto, nas Figuras 3 e 4, verifica-se que os coeficientes do *DDB* resultaram em um erro relativo percentual maior na maioria dos dados.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada a versão *DE/rand/1/bin* do algoritmo da *ED* aplicada ao problema inverso da equação de Antoine para a acetona e o etanol. Como a *ED* é um método estocástico, os resultados finais apresentam certa aleatoriedade e dependem fortemente dos parâmetros do método de otimização e, mesmo colocando os parâmetros mais promissores segundo os testes realizados, pode acontecer do algoritmo não conseguir convergir para uma solução ótima. Devido a isso, foram realizadas diversas simulações para diminuir os efeitos da aleatoriedade do algoritmo. Desse modo, constatou-se que as variáveis *F* e *CR* pouco influenciam os resultados finais quando são feitas inúmeras simulações. Por fim, as soluções encontradas ajustaram-se melhor no conjunto de dados experimentais de validação se comparados com os resultados obtidos pelos coeficientes disponíveis no *DDB*.

Para trabalhos futuros especula-se fazer a análise de novas substâncias e o emprego de outras técnicas estocásticas no problema de otimização, como o algoritmo de colisão de partículas ou até mesmo uma abordagem Bayesiana, onde as informações a priori disponíveis sobre os parâmetros podem ser incorporadas naturalmente na formulação do problema inverso.

## REFERÊNCIAS

- Brest, J., Greiner, S., Boskovic, B., Mernik, M. e Zumer, V. (2006). Self-adapting control parameters in differential evolution: A comparative study on numerical benchmark problems, IEEE transactions on evolutionary computation, 10(6), 646-657.
- Dortmund Data Bank. Disponível em: <http://www.ddbst.com/>. Acesso em 20/06/2018.
- Karaboğa, D. e Ökdem, S. (2004). A simple and global optimization algorithm for engineering problems: differential evolution algorithm, Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences, 12(1), 53-60.
- Oliveira, G. T. D. S. (2006), “*Estudo e aplicações da evolução diferencial*”, Tese de mestrado, UFU, Uberlândia.
- Storn, R., e Price, K. (1995). *Differential evolution - A simple and efficient adaptive scheme for global optimization over continuous spaces* [R]. Berkeley: ICSI.
- Storn, R., e Price, K. (1997). Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces, Journal of global optimization, 11(4), 341-359.
- Thomson, G. W. (1946). The Antoine equation for vapor-pressure data. Chemical reviews, 38(1), 1-39.

## DIFFERENTIAL EVOLUTION APPLIED TO THE INVERSE PROBLEM OF THE ANTOINE EQUATION FOR ACETONE AND ETHANOL

**Abstract.** *The Evolutionary Algorithms (EAs) are non-deterministic optimization methods widely used in the literature, and find great relevance and wide use in problems involving non-linear, non-differentiable or multimodal functions. The Differential Evolution (DE) is an algorithm that has elements of the EAs, like the mutation operator, crossover and selection, but differs in the generation of new individuals. In this work, the DE algorithm was used in the solution of the inverse problem to find the coefficients of the Antoine equation for acetone and ethanol. For such, were used data from temperature and pressure available at Dortmund Data Bank (DDB) and were realized 30 runs for each parameter of the perturbation rate (F) and the probability of crossover (CR). The pressure predictions calculated using the parameters obtained by the stochastic process presented greater agreement with the experimental data when compared with the predictions obtained through the parameters consulted in the literature.*

**Keywords:** *Differential Evolution, Antoine equation, Vapor pressure, Optimization.*