

## DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA CINÉTICA DE REAÇÃO DA AMÔNIA EM NaBr ATRAVÉS DE ALGORITMO GENÉTICO

Bruna Cardozo de Lima<sup>1</sup>, Daniel João Generoso<sup>2</sup> Rogério Gomes de Oliveira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Santa Catarina/Labcitea/bruna.lima@grad.ufsc.br

<sup>2</sup>Instituto Federal de Santa Catarina/Campus Araranguá/danieljoaogeneroso@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Santa Catarina/Campus Araranguá/rogerio.oliveira@ufsc.br

**Resumo:** Um algoritmo genético foi utilizado para encontrar os parâmetros que descrevem a cinética de adsorção e dessorção da amônia em NaBr. Os resultados obtidos com o algoritmo genético foram comparados com aqueles obtidos com um software comercial. Foram utilizados dois tipos de materiais adsorventes compostos: um com fração mássica de grafite expandido (GE) de 40% e 60% de NaBr (ADS01) e o outro com 35% de GE e 65% de NaBr (ADS02). Como variáveis de entrada foram utilizados valores obtidos experimentalmente de vazão mássica de amônia, pressão e temperatura de diferentes locais de um leito adsorativo de NaBr impregnado em grafite expandido. Como resultados para os experimentos realizados com o material ADS01 o erro médio padrão do avanço global da reação obtidos no algoritmo genético foram de  $1,45E-2$  para a adsorção e de  $3,57E-2$  para a dessorção, enquanto no Scientist® o erro médio padrão para a adsorção foi de  $1,44E-2$  e para dessorção de  $3,62E-2$ . Para os experimentos realizados com o material ADS02, no algoritmo genético para a adsorção e dessorção os erros médios padrões obtidos foram  $1,64E-2$  e  $3,96E-2$  respectivamente, enquanto no software Scientist® os erros médios padrões obtidos foram de  $1,78E-2$  para a adsorção e  $4,01E-2$  para a dessorção.

**Palavras-Chave:** Algoritmo Genético, Adsorção, Dessorção.

### 1 INTRODUÇÃO

A modelagem matemática está presente na vida do homem desde os tempos remotos, onde já se utilizavam conhecimentos matemáticos para modelar e resolver situações problemáticas com as quais se deparava, e quando os conhecimentos se mostravam insuficientes, a busca de novos métodos se fazia necessário (COSTA E GHEDIN, 2007, p.1).

Dentre os diversos métodos desenvolvidos até então e que podem ser utilizados para otimizar parâmetros de uma modelagem matemática, tem-se o algoritmo genético (AG). Desenvolvido em meados da década de 70 e fundamentado inicialmente por John Holland, o AG tenta simular o processo de evolução natural, e a metáfora biológica utilizada nesse algoritmo é baseada na teoria da evolução das espécies, de Charles Darwin (MITCHELL, 1995, p.1).

Como o AG vem sendo extensivamente estudado e aplicado em diversas áreas com sucesso, onde os métodos mais tradicionais têm falhado (ELLIOTA et al, 2004, p. 304), e pode ser implementado em qualquer ambiente de programação, ele se torna um método apropriado para otimizar os parâmetros da modelagem matemática da cinética da reação de amônia em NaBr.

O conhecimento da cinética da reação de amônia em NaBr é utilizada no estudo de sistemas de refrigeração por adsorção. Para que seja possível projetar sistemas desse tipo com maior desempenho, é importante modelar matematicamente os

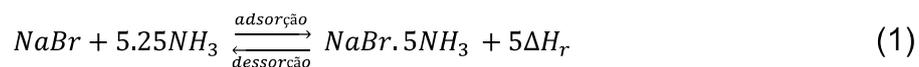
processos de transferência de calor juntamente com os processos de dessorção e adsorção, e simulá-los em diferentes condições de operação e configuração de reator para estabelecer em qual condição a capacidade adsorptiva do material adsorvente será otimizada.

A modelagem matemática da cinética de reação da amônia em NaBr se dá por meio de equações com parâmetros indeterminados que serão encontrados utilizando o AG e depois comparados com os parâmetros encontrados com o software comercial Scientist®. As equações utilizadas representam o avanço local de uma reação, que, com a utilização dos parâmetros encontrados, devem fornecer valores de avanço da reação o mais próximo possível dos valores experimentais.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Parâmetros da cinética de reação da Amônia

A modelagem matemática da cinética da reação da amônia em NaBr foi realizada por meio de equações que representam o avanço local de uma reação e que possuem parâmetros a serem determinados. A cinética da reação de amônia em NaBr, é uma reação gás sólido reversível e no presente experimento, o Brometo de sódio foi utilizado como sal reativo, a Amônia como gás refrigerante e a reação ficou estabelecida conforme descrita abaixo:



Foram identificados os parâmetros cinéticos de dois tipos de adsorventes compostos: um deles com 40% de grafite expandido (GE) e 60 % de NaBr (ADS01) e o outro com 35 % de GE e 65 % de NaBr (ADS02). A presença do grafite no adsorvente não é obrigatória, porém, este foi inserido como uma forma de aumentar a condutividade térmica do adsorvente e evitar a aglomeração do sal.

Tanto para o material ADS01 quanto para o material ADS02 foram realizados três experimentos para a adsorção e quatro experimentos para a dessorção e cada um desses experimentos diferiam em relação à temperatura no reator, que era um dos parâmetros a ser controlado, pois esta interfere nas forças de atração e repulsão entre o adsorvato e o adsorvente (MARIN, et al., 2015, p. 64) e também em relação a pressão de saturação da amônia pois as temperaturas que circulavam em um trocador de calor que

era utilizado no experimento também eram controladas, e este na etapa de adsorção se comportava como evaporador, e na etapa de dessorção como condensador.

A Tabela 1 apresenta as condições experimentais consideradas para os experimentos realizados tanto com o material ADS01 quanto com o material ADS02. Nessa tabela,  $T_L$  representa temperatura do leito adsorativo,  $T_{EV}$  é a temperatura de evaporação e  $T_{COND}$  é a temperatura de condensação.

Tabela 1 - Condições experimentais para os experimentos realizados com ADS01 e ADS02.

ADSORÇÃO			DESSORÇÃO		
CONDIÇÃO EXPERIMENTAL	$T_L$ [°C]	$T_{EV}$ [°C]	CONDIÇÃO EXPERIMENTAL	$T_L$ [°C]	$T_{COND}$ [°C]
Ad01	25	7	Ds01	60	25
Ad02	30	12	Ds02	65	30
Ad03	35	17	Ds03	70	30
			Ds04	70	35

Fonte - Do autor.

As equações que representam o avanço local de uma reação são apresentadas a seguir e a modelagem matemática desses experimentos consiste, portanto, em determinar para cada material adsorvente as constantes dessas equações que descrevem os experimentos nas condições analisadas.

Segundo Huang et al. (2004, p. 194) para a adsorção e dessorção, o avanço local de uma reação  $x$  é calculado pela Eq. (2) e (3) respectivamente:

$$\frac{dx(t,v)}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT(t,v)}\right) [1 - x(t,v)]^M \cdot \frac{P_c - P_{eq}(T(t,v))}{P_{eq}(T(t,v))} \quad (2)$$

$$\frac{dx(t,v)}{dt} = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT(t,v)}\right) [1 - x(t,v)]^M \cdot \frac{P_{eq}(T(t,v)) - P_c}{P_{eq}(T(t,v))} \quad (3)$$

Onde  $x(t,v)$  é o avanço local da reação que varia com o tempo  $t$  e com tamanho do volume de controle  $r$ ,  $K_0$  é o primeiro parâmetro a ser identificado,  $E$  o segundo parâmetro a ser identificado,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T(t,v)$  é temperatura no reator que também varia com o tempo e com o volume de controle,  $M$  o terceiro parâmetro a ser identificado,  $P_c$  é a pressão no reator e  $P_{eq}$  é a pressão de equilíbrio.

As equações apresentadas acima possuem apenas três parâmetros a serem identificados, pois o quarto parâmetro, que se encontra elevando o termo das pressões está estabelecido como um. Na modelagem em questão, esse quarto parâmetro não foi estabelecido como um e sim como um parâmetro  $C$  a ser identificado como forma de melhorar o ajuste.

Como já mencionado anteriormente, as equações apresentadas representam o avanço local de uma reação. Nos experimentos, o que poderia ser obtido de fato era apenas o valor do avanço global da reação através da medida da vazão mássica de amônia no reator, pois os avanços locais obtidos são apenas uma estimativa. Para que se possa comparar o valor calculado do avanço global da reação com o valor experimental, é necessário fazer uma média ponderada dos avanços locais calculados pelas Eqs. (2) e (3) para cada volume de controle.

O avanço global da reação, a ser comparado com o experimental pode ser então representado pela seguinte equação:

$$X(t) = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{V_i}{V_{tot}} x(t, v)_i \quad (4)$$

Onde  $X(t)$  é o avanço global da reação que varia com o tempo  $t$ ,  $V_i$  representa cada volume de controle,  $V_{tot}$  o volume de controle total, e  $x(t, v)$  o avanço local da reação.

## 2.2 Ferramenta de Resolução

O método utilizado para encontrar os parâmetros da cinética da reação de Amônia em NaBr foi algoritmo genético. Para verificar a qualidade dos resultados obtidos com o AG, comparou-se o resultado do mesmo com os resultados obtidos com o software comercial Scientist®. Ambos tinham como variáveis de entrada dados de temperatura e pressão do reator de um leito adsorativo de NaBr impregnado em grafite expandido e de vazão mássica de amônia, obtidos em uma bancada experimental do Laboratório de Ciências Térmicas Aplicada (LABCITEA).

O AG foi elaborado em ambiente MATLAB® por este estar disponível para a Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), mas poderia também ser desenvolvido no ambiente GNU Octave® que não possui nenhum custo, ou em qualquer outro ambiente de programação.

O AG é um código composto por diversas funções que juntas trabalham para encontrar a melhor solução possível para o problema. Dentre as funções que compõem o algoritmo genético, as funções *Crossover* e *Mutação* são sua identidade e proporcionam uma independência ao algoritmo, onde de forma autônoma, o *Crossover* gera novos conjuntos através dos melhores conjuntos de constantes que restaram do processo de análise do erro médio padrão realizado por uma função coadjuvante e a *Mutação* insere novos elementos, ampliando o espaço de busca e formando de novos conjuntos para serem testados como possíveis soluções para o problema.

Devem ser definidas taxas para as funções *Crossover* e *Mutação*, e essas taxas podem ser definidas sem nenhum tipo de critério específico além daquele que afirma que a taxa de *Crossover* deve ser maior que a de *Mutação*, pois o *Crossover* é considerado o operador genético predominante. O que se deve estar ciente, é que, quanto maior o valor das taxas, maior vai ser o número de operações requeridas e então maior o tempo de processamento. Para a modelagem matemática da reação de amônia em NaBr as taxas definidas foram de 50% para o *Crossover* e 30% para a *Mutação*.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para os experimentos com o material ADS01, a Tabela 2 apresenta para a etapa de adsorção e dessorção o conjunto de constantes encontradas pelo algoritmo genético e pelo software Scientist®, bem como o erro médio padrão (EMP) do avanço da reação oferecido por estas:

Tabela 2 - Constantes dessorção e adsorção material ADS01.

PARÂMETRO	ALGORITMO GENÉTICO		SCIENTIST®	
	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO
$K_0$	3,30E-03	-0,2052	3,40E-03	-0,41
$E$	3283,15	4069,1	3400	5200
$M$	1,21	2,15	1,2	2,4
$C$	0,36	2,83	0,37	2,92
$EMP$	1,45E-02	3,57E-02	1,44E-02	3,62E-02

Fonte: Do autor.

Para os experimentos que foram realizados com o material ADS02, o conjunto de constantes encontradas pelo Scientist® e pelo algoritmo genético juntamente com o erro médio padrão obtido, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Constantes dessorção e adsorção material ADS02.

PARÂMETRO	ALGORITMO GENÉTICO		SCIENTIST®	
	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO	ADSORÇÃO	DESSORÇÃO
$K_0$	17,10	-2,06E+5	17,1	-2,00E+5
$E$	3,94E+3	42576	4,20E+3	42281
$M$	2,6	1,90	2,5	2,00
$C$	4,00	2,95	4,00	2,93
$EMP$	1,64E-2	3,96E-2	1,78E-2	4,01E-2

Fonte: Do autor.

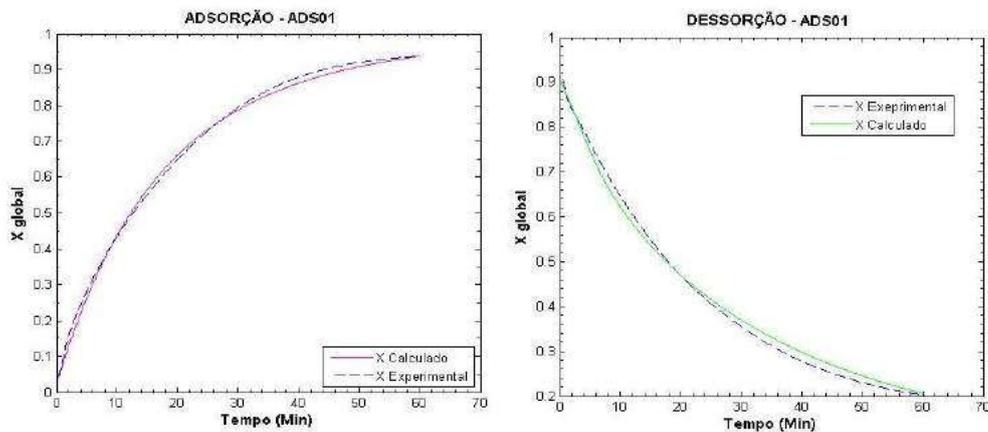
Uma dificuldade encontrada para encontrar os parâmetros foi a determinação do espaço de busca. O espaço de busca deve ser coerente para que seja possível obter um conjunto de constantes que ofereça um baixo erro médio padrão. O algoritmo genético tem como característica otimizar resultados dentro de um limite pré-estabelecido,

portanto, se esse limite pré-estabelecido estiver totalmente fora do limite onde se possa encontrar as constantes ideais, estas não poderão ser utilizadas como o conjunto que descreve os experimentos.

Desta forma, foi necessário ter uma ideia de um espaço de busca que já poderia oferecer um erro razoável e trabalhar com o algoritmo e com o Scientist® em cima deste para se chegar cada vez mais perto de um conjunto de constantes aceitável, se baseando no erro médio padrão oferecido por estas.

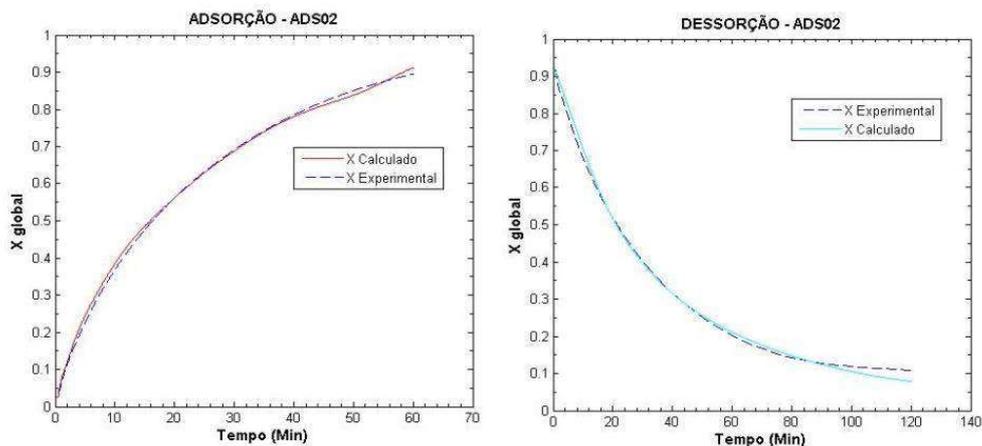
Para as etapas de adsorção e dessorção nos experimentos realizados com o material ADS01 e com o material ADS02, as figuras abaixo são representativas do experimento que apresentou o menor erro médio padrão para cada etapa:

Figura 01 - Conversão global de ADS01, adsorção Ad01 e dessorção Ds02.



Fonte: Do autor.

Figura 02 - Conversão global de ADS02, adsorção Ad03 e dessorção Ds04.



Fonte: Do autor.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O algoritmo genético, em comparação ao *software* comercial Scientist®, além de ter apresentado um bom desempenho alcançando na maioria das vezes os menores erros padrões do avanço da reação, como apresentado nas tabelas 2 e 3, também apresentou significativas vantagens.

Dentre as vantagens observadas vale destacar que o algoritmo trabalhou com todos os dados obtidos experimentalmente, conseguindo analisar como os conjuntos considerados se comportavam em cada um deles, enquanto o *software* comercial possuía uma limitação no número de dados a serem inseridos, fazendo com que a modelagem fosse realizada, geralmente, apenas com 50% destes. Essa limitação do *software* possivelmente influenciou nos resultados, e apesar de não ter influenciado de maneira muito brusca nos obtidos neste artigo, pode ser mostrar muito ruim para casos onde há um número muito maior de dados do que os considerados aqui, que ficaram em torno de 901 dados para os experimentos de 60 min e 1800 dados para 120 min de experimento.

Outra vantagem a ser destacada, é que o algoritmo é um código que pode ser desenvolvido gratuitamente em qualquer ambiente programável e é susceptível a mudanças, se adaptando a qualquer problema, enquanto para a utilização do *software* há um custo e este trabalha de acordo com seus métodos pré-definidos, de forma que é preciso se adaptar à sua maneira de trabalho.

## REFERÊNCIAS.

COSTA, H.R. e GHEDIN, E.; Epistemologia do Ensino de Matemática, Universidade Luterana do Brasil, 4º Congresso Internacional de Ensino de Matemática, Rio Grande do Sul: Universidade Luterana do Brasil de Canoas (RS), p. 01-08, 2007.

ELLIOTTA, L.; INGHAMA, D.B.; KYNEB, A.G.; MERAB, N.S.; POURKASHANIANC, M.; WILSOND, C.W.; Genetic algorithms for optimisation of chemical kinetics reaction mechanisms, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 30, p. 297–328, 2004.

HUANG, H. J.; WU, G-B; YANG, J.; DAI; Y.-C.; YUAN, W.-K.; LU, H.-B.; Modeling of gas–solid chemisorption in chemical heat pumps, Separation and Purification Technology, Vol. 34, p. 191-200, 2004.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N; OLIVEIRA, S.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L.; Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g, ENGEVISTA, Rio de Janeiro, V. 17, p. 59-68, 2015.

MITCHELL, M.; Genetic Algorithms: An Overview, Complexity, Santa Fe Institute, p. 31-39, 1995.