



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

Sidnei Panegassi Júnior

**Estudo comparativo de modelos de modelagem por regressão simbólica via  
programação genética do fator de efetividade transiente em catalisadores  
porosos para cinética de primeira ordem**

Lorena

2020

Sidnei Panegassi Júnior

**Estudo comparativo de modelos de modelagem por regressão simbólica via  
programação genética do fator de efetividade transiente em catalisadores  
porosos para cinética de primeira ordem**

Versão Original

Monografia de conclusão de curso de graduação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, como exigência parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Félix Monteiro Pereira

Lorena

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Júnior, Sidnei Panegassi

Estudo comparativo de modelos de modelagem por regressão simbólica via programação genética do fator de efetividade transiente em catalisadores porosos para cinética de primeira ordem / Sidnei Panegassi Júnior; orientador Félix Monteiro Pereira. - Lorena, 2020.

62 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2020

1. Regressão simbólica. 2. Algoritmo evolutivo. 3. Catalisadores porosos. 4. Fator de efetividade. I. Título. II. Pereira, Félix Monteiro, orient.

## RESUMO

JUNIOR, S.P. **Estudo comparativo de modelos de modelagem por regressão simbólica via programação genética do fator de efetividade transiente em catalisadores porosos para cinética de primeira ordem.** 2020. 62 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo – Lorena, 2020.

O projeto de reatores contendo catalisadores porosos envolve a necessidade da solução do problema de valor de contorno resultante da modelagem matemática do fenômeno de difusão-reação em catalisadores porosos para obter-se o fator de efetividade. Este trabalho teve como proposta a resolução do problema de valor de contorno para o fenômeno de difusão-reação em catalisadores porosos para a cinética de primeira ordem utilizando o software *Wolfram Mathematica* para obtenção dos dados teóricos. Após a obtenção dos dados teóricos realizou-se a regressão simbólica utilizando o software *Eureqa Formulize*, considerando diferentes funções-objetivo na regressão simbólica, que utilizou algoritmo evolutivo para obtenção dos melhores modelos matemáticos para representar o conjunto de dados inseridos inicialmente. O desenvolvimento do trabalho visou comparar os modelos matemáticos obtidos através da regressão simbólica para encontrar as funções objetivo que fornecem modelos com menor erro e menor complexidade. Para comparar os modelos foi utilizado uma função de deseabilidade global, que quanto menor o valor de deseabilidade melhor é o modelo. Considerando as 3 geometrias, a métrica *Squared error* (AIC) apresentou valores de deseabilidade inferiores a 1 para todas as geometrias e os melhores valores de média para o valor de deseabilidade. Considerando as geometrias individualmente, a métrica *Absolute error* apresentou o melhor modelo para a geometria retangular, a métrica *R<sup>2</sup> goodness of fit* apresentou o melhor modelo para a geometria cilíndrica, a métrica *Correlation coefficient* apresentou o melhor modelo para a geometria esférica. As equações para o fator de efetividade obtidas podem ser úteis para as etapas de projeto e operação de reatores heterogêneos.

**Palavras Chaves:** Regressão simbólica, algoritmo evolutivo, catalisadores porosos, fator de efetividade

## ABSTRACT

JUNIOR, S.P. Comparative study of models of symbolic regression modeling via genetic programming of the transient effectiveness factor in porous catalysts for first-order kinetics. 2020. 62 p. Monograph – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo – Lorena, 2020.

The design of reactors containing porous catalysts involves the need to solve the boundary value problem resulting from the mathematical modeling of the diffusion-reaction phenomenon in porous catalysts to obtain the effectiveness factor. This work proposed to solve the boundary value problem for the diffusion-reaction phenomenon in porous catalysts for first-order kinetics using the *Wolfram Mathematica* software to obtain theoretical data. After obtaining the theoretical data, symbolic regression was performed using the *Eureqa Formulize* software, considering different objective functions in symbolic regression, which used an evolutionary algorithm to obtain the best mathematical models to represent the set of data initially entered. The development of the work aimed to compare the mathematical models obtained through symbolic regression to find the objective functions that provide models with less error and less complexity. To compare the models, a global desirability function was used, which the lower the desirability value, the better the model. Considering the 3 geometries, the *Squared error* (AIC) metric presented desirability values below 1 for all geometries and the best average values for the desirability value. Considering the geometries individually, *Absolute error* metric presented the best model for rectangular geometry, *R<sup>2</sup> goodness of fit* metric presented the best model for cylindrical geometry, *Correlation coefficient* metric presented the best model for spherical geometry. The equations for the effectiveness factor obtained can be useful for the design and operation stages of heterogeneous reactors.

**Keywords:** Symbolic regression, evolutionary algorithm, porous catalysts, effectiveness factor

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Influência da presença de catalisador em uma reação química .....	14
Figura 2 - Representação das geometrias clássicas .....	16
Figura 3 – Aba de inserção de dados do software Eureqa Formulize .....	20
Figura 4 – Aba de resultados do Eureqa Formulize.....	21
Figura 5 – Métricas disponíveis no Eureqa Formulize.....	21
Figura 6 - Fluxograma de ações para desenvolvimento do trabalho .....	26
Figura 7 – Aba de especificações do Eureqa Nutonian para a construção do modelo .....	28
Figura 8 - Gráfico de ajuste da Equação 24.....	34
Figura 9 – Gráfico de ajuste da Equação 25.....	34
Figura 10 - Gráfico de ajuste da Equação 26 .....	35
Figura 11 – Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 24.....	37
Figura 12 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 25.....	38
Figura 13 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 26.....	38
Figura 14 - Gráfico de ajuste da Equação 27 .....	45
Figura 15 - Gráfico de ajuste da Equação 28 .....	45
Figura 16 - Gráfico de ajuste da Equação 29 .....	46
Figura 17 - Gráfico de ajuste da Equação 30 .....	46
Figura 18 - Gráfico de ajuste da Equação 31 .....	47
Figura 19 - Gráfico de ajuste da Equação 32 .....	47
Figura 20 - Gráfico de ajuste da Equação 33 .....	48
Figura 21 - Gráfico de ajuste da Equação 34 .....	48
Figura 22 - Gráfico de ajuste da Equação 35 .....	49
Figura 23 - Gráfico de ajuste da Equação 36 .....	49
Figura 24 - Gráfico de ajuste da Equação 37 .....	50
Figura 25 - Gráfico de ajuste da Equação 38 .....	50
Figura 26 - Gráfico de ajuste da Equação 39 .....	51
Figura 27 - Gráfico de ajuste da Equação 40 .....	51
Figura 28 - Gráfico de ajuste da Equação 41 .....	52
Figura 29 - Gráfico de ajuste da Equação 42 .....	52
Figura 30 - Gráfico de ajuste da Equação 43 .....	53
Figura 31 - Gráfico de ajuste da Equação 44 .....	53
Figura 32 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 27 .....	54
Figura 33 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 28.....	54
Figura 34 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 29.....	55
Figura 35 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 30.....	55
Figura 36 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 31 .....	56
Figura 37 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 32 .....	56
Figura 38 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 33 .....	57
Figura 39 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 34 .....	57
Figura 40 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 35 .....	58
Figura 41 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 36.....	58

Figura 42 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 37.....	59
Figura 43 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 38.....	59
Figura 44 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 39.....	60
Figura 45 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 40.....	60
Figura 46 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 41.....	61
Figura 47 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 42.....	61
Figura 48 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 43.....	62
Figura 49 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 44.....	62

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1- Representação dos parâmetros adotados em cada simulação.....27

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Desejabilidades individuais para os coeficientes de determinação .....	35
Tabela 2 – Valores de desejabilidade com relação ao número de parâmetros .....	36
Tabela 3 – Valores de desejabilidade para as médias dos erros relativos percentuais .....	39
Tabela 4 – Valores de desejabilidade para a quantidade de regiões de $\tau$ contendo erros relativos percentuais superiores a 2%.....	39
Tabela 5 – Valores de desejabilidade global .....	40

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1 Objetivos .....	12
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>14</b>
2.1 Catalisadores .....	14
2.1.1 Catalisadores Porosos .....	15
2.2 Modelagem matemática .....	15
2.3 <i>Wolfram Mathematica</i> .....	18
2.3.1 Função <i>ParametricNDSolve</i> .....	18
2.4 <i>Eureqa Formulize</i> .....	19
2.5 Desejabilidade .....	23
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>
<b>APÊNDICE A – Gráficos de ajuste das equações.....</b>	<b>45</b>
<b>APÊNDICE B - Gráficos do comportamento do erro percentual relativo das equações.....</b>	<b>54</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A globalização traz como consequência o aumento da competitividade entre as empresas no mercado global, tornando cada vez mais necessário o desenvolvimento de estratégias para torná-las mais competitivas e consequentemente permitir a sua presença e lucratividade no mercado (DARIBAYA; SERIKOVAA; UKAEGBU, 2019, p. 903).

Com base nesse cenário se torna indispensável a evolução e inovação das empresas químicas, forçando-as à busca por melhorias em seus processos existentes e o desenvolvimento de novos processos (DARIBAYA; SERIKOVAA; UKAEGBU, 2019, p. 903).

O desenvolvimento de novos processos químicos e melhoria dos existentes tem como objetivos a manufatura de novos produtos, melhoria da qualidade dos produtos já existentes, minimização do impacto ambiental e a redução dos custos (BEN et al., 2017, p. 38) e (DINDI et al., 2018, p. 62).

Os processos químicos incluem a transformação de matérias primas em produtos no interior de reatores, por meio de reações químicas. O modelo de reator e as condições de operação são resultados da análise entre as vantagens e desvantagens apresentadas pelas configurações possíveis, visando a maior eficiência do processo e o menor impacto do mesmo (BEN et al., 2017, DINDI et al., 2018, p. 62).

Processos industriais de tratamento de efluentes e de produção de produtos químicos, combustíveis, e outros insumos empregam reatores contendo catalisadores porosos (BEN et al., 2017, p. 38) e (DINDI et al., 2018, p. 62).

Com a finalidade de se ter um processo competitivo, a modelagem e simulação dos reatores é fundamental para as etapas do projeto, otimização e controle do processo de conversão como um todo. A modelagem e simulação reduz a possibilidade de possíveis erros e incertezas no desenvolvimento do processo industrial (YUAN-QIANG, 2018).

Na modelagem e simulação de reatores químicos contendo catalisadores porosos considera-se as condições operacionais como ideais, onde se tem mistura

perfeita, temperatura e pressões constantes, e considera-se também o fenômeno de difusão-reação no interior da partícula do catalisador poroso (FOGLER, 2016).

O progresso das pesquisas realizadas na área de inteligência artificial possibilitou o desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de modelos matemáticos, baseada na regressão simbólica via programação genética (KHALID et al., 2017, p. 193, LU; REN; WANG, 2015).

A regressão simbólica consiste em um modelo de análise de regressão que busca os melhores modelos matemáticos que representem um determinado conjunto de dados, tendo como objetivos a melhor qualidade do ajuste e a simplicidade dos modelos obtidos (WASIK et al., 2015).

A comparação dos modelos obtidos no presente trabalho, a partir de diferentes modelos de regressão simbólica, possibilita a identificação do melhor modelo de regressão simbólica a ser utilizado. O modelo obtido pode ser utilizado na modelagem e simulação de processos contendo reatores com catalisadores porosos. A identificação do melhor modelo de regressão simbólica pode ser utilizada como referência para novos projetos onde se torna viável a aplicação da regressão simbólica para encontrar modelos matemáticos que representem os dados.

## **1.1 Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise comparativa dos modelos matemáticos obtidos utilizando regressão simbólica com diferentes métricas ou funções-objetivo de dados obtidos a partir da solução do problema de contorno do fenômeno de difusão-reação para o fator de efetividade transiente de catalisadores porosos de cinética de primeira ordem. Para dar cumprimento ao objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Obter os dados e fatores de efetividade transiente através da solução do problema de contorno do fenômeno de difusão-reação para catalisadores porosos de cinética de primeira ordem;
- Obter modelos explícitos capazes de representar o fator de efetividade transiente por regressão simbólica dos dados obtidos;

- Analisar e comparar os modelos explícitos obtidos para identificar a melhor função-objetivo na regressão simbólica para obter modelos mais simples e mais precisos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para melhor entendimento da problemática envolvida neste trabalho, foi realizada uma revisão da literatura abordando a descrição do que seria um catalisador, passando pela modelagem matemática do fenômeno de difusão-reação no interior de partículas catalíticas porosas e, também a descrição sobre os softwares empregados na execução do presente trabalho (*Wolfram Mathematica* e *Eureqa Formulize*).

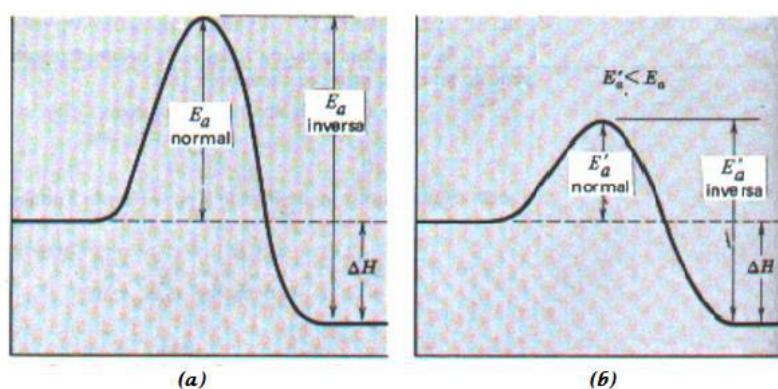
### 2.1 Catalisadores

Catalisadores consistem em substâncias que afetam a velocidade de uma reação química positivamente, ou seja, aumenta a velocidade da reação química. Os catalisadores não são produzidos e nem consumidos durante a reação química, eles são inseridos no início da reação, aumentando a velocidade de reação e no final da reação são recuperados, sem sofrerem nenhuma alteração (ATKINS; JONES, 2012).

Os catalisadores possuem a capacidade de fornecer um novo mecanismo de reação, que possui uma energia de ativação menor do que a do mecanismo normal de reação, desta forma, aumentando a velocidade de reação pelo motivo da nova energia de ativação necessária para ocorrência da reação ser menor do que a energia de ativação anteriormente necessária (BRADY; HUMISTON, 1986).

A Figura 1 ilustra a influência do catalisador em uma reação química.

Figura 1 – Influência da presença de catalisador em uma reação química



Fonte: Adaptado de Brady e Humiston (1986).

A parte (a) da Figura 1 representa o mecanismo de reação sem a presença de catalisador, onde a energia de ativação necessária é representada por  $E_a$ , a parte (b) representa o mecanismo de reação com a presença do catalisador, onde a energia de ativação necessária é representada por  $E_{a'}$ .

Na Figura 1 observa-se que  $E_a > E_{a'}$ , ou seja, a reação com a presença de catalisador é mais rápida do que a reação sem a presença de catalisador, por necessitar de uma menor energia de ativação para a ocorrência da reação química (BRADY; HUMISTON, 1986).

### **2.1.1 Catalisadores Porosos**

As reações catalíticas são classificadas em reações catalíticas homogêneas, onde a reação ocorre em uma única fase, ou seja, o catalisador, os reagentes e produtos estão na mesma fase, ou podem ser classificadas em reações catalíticas heterogêneas, onde se tem mais de uma fase, ou seja, o catalisador não está na mesma fase que os reagentes e produtos (FOGLER, 2016).

As reações catalíticas heterogêneas normalmente envolvem um catalisador na fase sólida com os reagentes e produtos na fase líquida ou gasosa (ATKINS; JONES, 2012).

Os catalisadores porosos são sólidos que possuem poros em sua estrutura, onde os reagentes são adsorvidos nos sítios ativos, ocorrendo a reação. Quanto maior a quantidade de poros presentes no catalisador, maior será a presença de sítios ativos (ROSA, 2005).

### **2.2 Modelagem matemática**

O fenômeno de difusão-reação envolve o processo de transferência de massa, onde ocorre o transporte de reagentes do meio fluido do reator para a

superfície da partícula catalítica e, posteriormente, a difusão dos reagentes que estão na superfície catalítica para o interior do catalisador, no sitio catalítico onde ocorre a reação, e então ocorre a difusão do produto para o meio fluido do reator (FOGLER, 2016).

A Equação 1 representa uma reação simbólica de primeira ordem, que será utilizada como referência para o balanço material demonstrado em seguida.



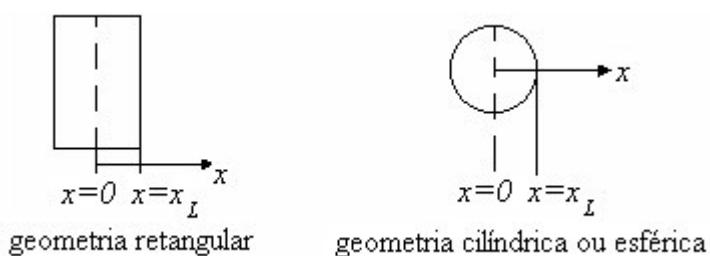
Considerando-se condições ideais, regime transiente, condições isotérmicas e cinética de primeira ordem, temos que o balanço de massa para o reagente A no interior de partículas catalíticas com geometrias clássicas pode ser representado pela Equação 2 (PEREIRA, 2008).

$$\frac{\partial C}{\partial T} = D_{ef} \left[ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{(\alpha-1)}{x} \frac{\partial C}{\partial x} \right] - kC \quad (2)$$

O coeficiente de difusão do reagente A no interior da partícula é representado por  $D_{ef}$ , a coordenada espacial é representada por  $X$ , a constante cinética da reação é representada por  $k$ , a concentração do reagente A em um ponto no interior da partícula descrito pela coordenada especial é representada por  $C$ , o tempo é representado por  $T$  e o fator geométrico da partícula é representado por  $\alpha$ . (PEREIRA, 2008)

Para as geometrias clássicas tem-se que  $\alpha = 1$  representa a geometria retangular,  $\alpha = 2$  representa a geometria cilíndrica e  $\alpha = 3$  representa a geometria esférica. A Figura 2 apresenta as representações gráficas das geometrias clássicas (PEREIRA, 2008).

Figura 2 - Representação das geometrias clássicas



Fonte: Pereira (2008).

Com a finalidade de facilitar os cálculos pode-se reescrever a equação 2 em termos de parâmetros adimensionais, obtendo a Equação 3.

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{(\alpha-1)}{x} \frac{\partial c}{\partial x} - \alpha^2 \emptyset^2 c \quad (3)$$

Os termos adimensionais são representados através das Equações 4 a 7. (PEREIRA,2008)

$$x = \frac{X}{X_L} \quad (4)$$

$$c = \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

$$\emptyset^2 = \frac{k X_L^2}{\alpha^2 D_{ef} C_0} \quad (6)$$

$$\tau = \frac{D_{ef} T}{X_L^2} \quad (7)$$

A equação adimensional apresenta as seguintes condições inicial e de contorno para a sua resolução:

Para  $t = 0$ :

$$c = g(x) \quad (8)$$

Onde  $g(x)$ , representada pela Equação 9, representa a condição inicial na qual na maior parte do interior do catalisador a concentração de reagente é igual a zero, enquanto na sua superfície essa concentração (condição de contorno) é igual a 1:

$$g(x) = e^{-10000(1-x^2)} \quad (9)$$

Para  $x = a$ , onde  $a$  é uma condição de contorno móvel (fronteira móvel) que representa a região no interior do catalisador na qual a concentração de reagente é igual a zero (denominada por núcleo morto), a condição de contorno é a de fluxo difusivo igual a zero, representado pela Equação 10.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

Para  $x = 1$  considera-se que a concentração de reagente na superfície do catalisador seja igual à do meio fluido, como mostra a Equação 11.

$$c = 1 \quad (11)$$

O quociente entre a velocidade de reação no interior da partícula e a velocidade que seria obtida nas condições externas à partícula é representado pelo fator de efetividade ( $\eta$ ) que é calculado através da Equação 12 (OLIVEIRA, 1999).

$$\eta = \alpha \int_a^1 c x^{\alpha-1} dx \quad (12)$$

## 2.3 *Wolfram Mathematica*

O *Wolfram Mathematica* foi desenvolvido pela *Wolfram Research*, que consiste em uma empresa de softwares para computação, web e nuvem. O software foi lançado em 1988, ao longo do tempo sofreu diversas atualizações com a finalidade de melhorias e também para acompanhar a evolução do conhecimento e atender as necessidades do mercado (ALPHA, 2019a).

O software contém um repertório de aproximadamente 5000 funções que são destinadas a solução de diversos problemas, em uma vasta gama de áreas, sendo destinado para computação técnica em pesquisa e desenvolvimento e educação. O software é muito utilizado tanto no campo privado empresarial como também por instituições de ensino com foco na educação e pesquisa (ALPHA, 2019b).

### 2.3.1 Função *ParametricNDSolve*

O *Wolfram Mathematica* contém a função *ParametricNDSolve*, que é destinada à resolução de equações diferenciais paramétricas (ALPHA, 2014).

A sua aplicação depende da definição prévia dos parâmetros da equação diferencial que deseja obter a solução, para então enunciar a função *ParametricNDSolve* junto com a equação diferencial e os parâmetros previamente definidos (ALPHA, 2014).

## 2.4 *Eureqa Formulize*

O *Eureqa Formulize* foi desenvolvido no Laboratório de Síntese Computacional da Universidade de Cornell pelo Dr. Hod Lipson (EDWARDS, 2009).

O *Eureqa Formulize* tem a finalidade de aplicar regressão simbólica via programação genética para obter modelos matemáticos, de diferentes complexidades e precisões, que representem um conjunto de dados, podendo ser um conjunto pequeno como também um conjunto com milhares de dados (KEIM, 2009).

O software tem o seu funcionamento com base em algoritmos genéticos que começam pesquisando relações entre um conjunto de dados, que parecem ter uma relação entre si, e então propõe equações matemáticas que descrevem a relação entre os dados. Inicialmente os modelos propostos não apresentam uma boa relação, porém com base nos modelos iniciais o algoritmo busca ajustá-los e testar novamente a relação, repetindo esse ciclo até encontrar as melhores equações que representem de forma precisa o conjunto de dados (KEIM, 2009).

O *Eureqa Formulize* apresenta uma melhor performance, em encontrar o modelo mais preciso para descrever o comportamento dos dados, quando a base de dados é grande o suficiente para representar a origem dos dados (DUBCÁKOVÁ 2010).

O software é amplamente utilizado em uma gama de áreas, sendo aplicável onde se torna necessário a compreensão e busca de modelos matemáticos para representar fenômenos que são capazes de serem mensurados em dados (COMPANY, 2019a).

A Figura 3 mostra a aba do *Eureqa Formulize* onde são inseridos os dados para serem processados. Os dados nela inseridos são apenas para exemplificar.

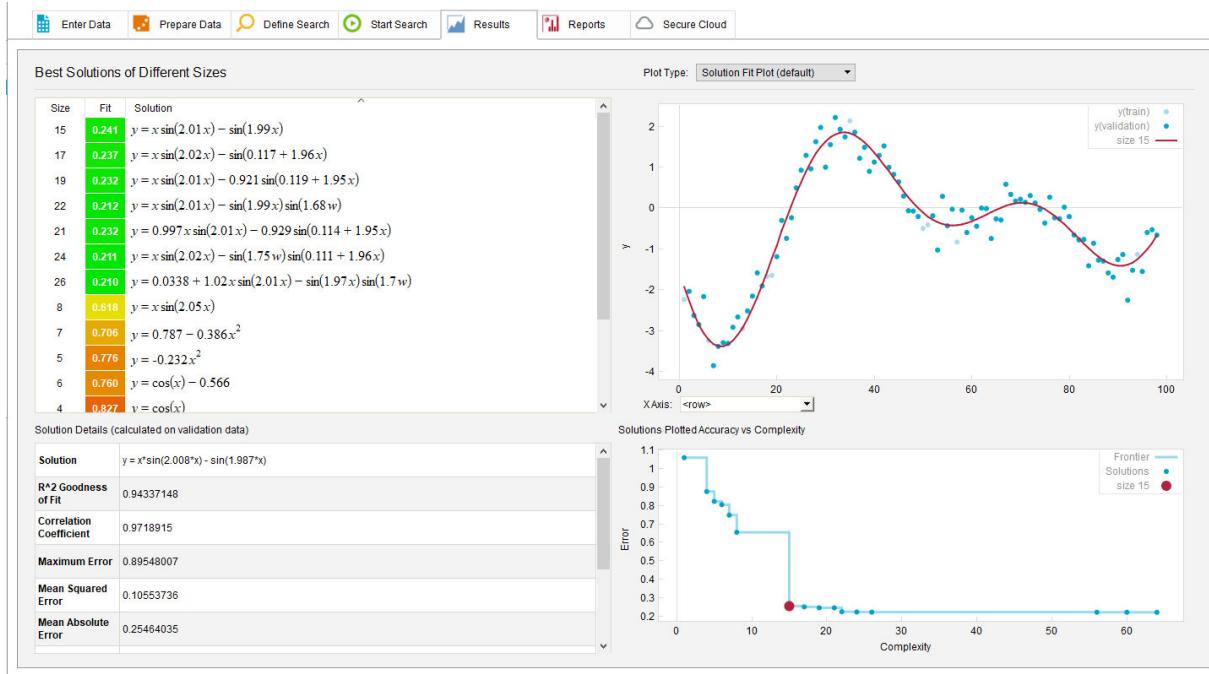
Figura 3 – Aba de inserção de dados do software *Eureqa Formulize*

	A	B	C	D
info	This is a default example data variable.	This is a default example data variable.	This is a default example data variable.	
name	x	y	w	
1	-2.878041	-2.2394861	0.54539882	
2	-2.8207904	-2.0397598	0.6212493	
3	-2.7592952	-2.6309724	0.99187531	
4	-2.6963685	-2.8518024	0.99536299	
5	-2.6385082	-2.166931	0.10841832	
6	-2.5797204	-3.2425239	0.99787334	
7	-2.5180719	-3.8557676	0.26962392	
8	-2.4656775	-3.3860766	0.99990075	
9	-2.4017367	-3.294823	0.92069043	
10	-2.3390774	-3.3140675	0.99471347	
11	-2.2795385	-2.9171638	0.4880037	
12	-2.2186483	-2.6663871	0.34968925	
13	-2.1623016	-2.9524565	0.99380841	
14	-2.0998788	-2.5182995	0.74889674	
15	-2.0389799	-2.1563921	0.54107673	
16	-1.9810136	-1.5863988	0.22080717	
17	-1.9193948	-1.9073096	0.98932403	
18	-1.8607397	-1.6726193	0.90046518	
19	-1.7970327	-1.6467396	0.35753414	
20	-1.742626	-1.1911957	0.58360865	
21	-1.6748463	-0.30394286	0.61788021	
22	-1.6193431	-0.74253257	0.29521149	
23	-1.5583775	-0.23921057	0.52176714	
24	-1.4070152	0.40004005	0.85006015	

Fonte: Próprio autor.

A Figura 4 mostra a aba de resultados do *Eureqa Formulize*, onde os modelos matemáticos são apresentados, junto com o coeficiente de relação e erro máximo, entre os dados inseridos e o modelo proposto, e a complexidade do modelo.

Figura 4 – Aba de resultados do *Eureqa Formulize*

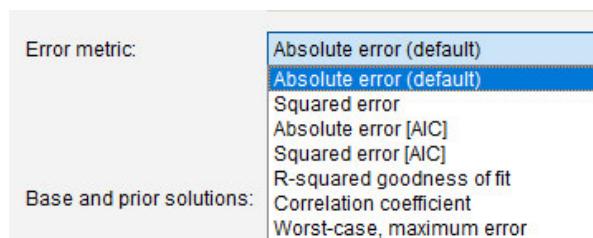


Fonte: Próprio autor.

O software Eureqa Formulize disponibiliza diferentes funções-objetivo para a realização da regressão simbólica que são baseados na métrica de erro escolhida. A convergência da regressão baseará a obtenção e otimização dos modelos obtidos de acordo com a métrica de erro escolhida.

A Figura 5 apresenta algumas métricas (ou funções objetivo) disponíveis no *Eureqa Formulize*.

Figura 5 – Métricas disponíveis no *Eureqa Formulize*



Fonte: Próprio autor.

A métrica do erro absoluto (*Absolute error*) consiste na minimização da função objetivo (*FO*) que consiste no somatório das diferenças ( $N$  pontos avaliados), em módulo, entre o valor estimado pelo modelo ( $\eta_{regressão}$ ) e o valor esperado ( $\eta_{teórico}$ ),

considerando cada ponto utilizado como dado para a regressão (i), como mostra a Equação 13 (COMPANY, 2019b).

$$FO = \sum_{i=1}^N |\eta_{teórico} - \eta_{regressão}|_i / N \quad (13)$$

A métrica do erro quadrático (*Squared error*) consiste na minimização da *FO* mostrada na Equação 14 (COMPANY, 2019b).

$$FO = \sum_{i=1}^N (\eta_{teórico} - \eta_{regressão})_i^2 / N \quad (14)$$

A métrica de Akaike (AIC) com base no erro absoluto, *Absolute error (AIC)*, consiste na minimização da *FO* na Equação 15, onde K é o número de parâmetros (ou constantes) estimados no modelo (GOMES et al., 2019; COMPANY, 2019b).

$$FO = N \ln \left( \sum_{i=1}^N \frac{|\eta_{teórico} - \eta_{regressão}|_i}{N} \right) + 2K \quad (15)$$

A métrica de Akaike (AIC) com base no erro quadrático, *Squared error (AIC)*, consiste na minimização da *FO* na Equação 16 (GOMES et al., 2019; COMPANY, 2019b).

$$FO = N \ln \left( \sum_{i=1}^N \frac{(\eta_{teórico} - \eta_{regressão})_i^2}{N} \right) + 2K \quad (16)$$

A métrica baseada no coeficiente de determinação (*R-squared goodness off fit*) consiste na maximização da *FO* na Equação 17, onde  $\bar{\eta}_{teórico}$  é a média entre os valores esperados (COMPANY, 2019b).

$$FO = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\eta_{teórico} - \eta_{regressão})_i^2}{\sum_{i=1}^N (\eta_{teórico} - \bar{\eta}_{teórico})_i^2} \quad (17)$$

A métrica baseada no coeficiente de correlação (*Correlation coefficient*) consiste na maximização da *FO* na Equação 18, onde  $\bar{\eta}_{regressão}$  é a média entre os valores obtidos na regressão (BENESTY et al. 2009; COMPANY, 2019b).

$$FO = \frac{\sum_{i=1}^N ((\eta_{teórico} - \bar{\eta}_{teórico})(\eta_{regressão} - \bar{\eta}_{regressão}))_i}{\sum_{i=1}^N ((\eta_{teórico} - \bar{\eta}_{teórico})_i^2 (\eta_{regressão} - \bar{\eta}_{regressão})_i^2)} \quad (18)$$

A métrica baseada no erro máximo (*Worst case maximum error*) consiste na minimização da FO na Equação 19, onde a função  $\max_{1 \leq i \leq N}$  é usada para selecionar o valor máximo de erro em um conjunto de  $N$  erros absolutos (COMPANY, 2019b).

$$FO = \max_{1 \leq i \leq N} (|\eta_{teórico} - \eta_{regressão}|_i) \quad (19)$$

Uma comparação entre os métodos pode ser realizada a partir do erro relativo percentual, calculado pela equação 20.

$$\epsilon = \left| \frac{\eta_{regressão} - \eta_{teórico}}{\eta_{teórico}} \right| * 100\% \quad (20)$$

A Equação 20, apesar de ser eficiente para comparar percentualmente os erros, ao ser utilizada para comparar equações obtidas a partir da minimização de métricas calculadas a partir do erro absoluto (ou seja em função da diferença em módulo:  $|\eta_{regressão} - \eta_{teórico}|$ ), como é o caso de todas as métricas utilizadas nesse trabalho, tende a amplificar os erros para baixos valores de  $\eta_{teórico}$ , presente no divisor da Equação 20.

As oscilações presentes no modelo estão diretamente associadas com o comportamento dos erros, uma vez que uma oscilação no modelo acarreta uma oscilação na função do erro.

## 2.5 Desejabilidade

As funções de desejabilidade (ou *desirability*) são utilizadas quando há problemas envolvendo múltiplas respostas e visam aglutinar essas múltiplas respostas em uma única função desejabilidade global (GOMES et al., 2019).

A escolha da melhor métrica utilizada na obtenção de modelos por regressão simbólica depende de características (ou respostas) como qualidade de ajuste, distribuição e valores de resíduos, complexidade da equação, número de parâmetros no modelo, entre outros. Modelos complexos e com muitos parâmetros tendem a possuir melhores ajustes, entretanto com maior tendência a possuir ruído, o que torna a escolha de uma melhor métrica um problema com múltiplas respostas conflitantes (GOMES et al., 2019).

Ch'ng et al. (2005) propõem a construção de cada desejabilidade individual,  $d_j(y_j)$ , Equação 21, onde:  $j$  varia de 1 ao número de respostas avaliadas ( $p$ );  $y$  é o valor numérico da resposta;  $L$  é o valor mínimo considerado para a resposta e  $U$  é o valor máximo considerado para a resposta (GOMES et al., 2019).

$$d_j(y_j) = \frac{2^{y_j - (U_j + L_j)}}{(U_j - L_j)} + 1 \quad (21)$$

As desejabilidades individuais são utilizadas para compor uma função de desejabilidade global a ser minimizada, variando entre zero e dois, definida pela Equação 22, sendo que  $T_j$  representa o valor desejado para resposta e  $e_j$  é o fator de ponderação (ou peso) da resposta (GOMES et al., 2019).

$$D = \frac{\sum_{j=1}^p e_j |d_j(y_j) - d_j(T_j)|}{p} \quad (22)$$

Neste trabalho foram utilizados dados obtidos a partir da solução numérica da equação diferencial resultante do balanço material no interior de partículas catalíticas porosas obtidas a partir do software *Wolfram Mathematica*. Os dados foram inseridos no software *Eureqa Formulize* a fim de avaliar as métricas empregadas para a obtenção, por regressão simbólica via algoritmos genéticos de equações matemáticas empíricas para o fator de efetividade, que podem ser utilizadas no projeto de reatores heterogêneos.

O detalhamento do método utilizado no desenvolvimento deste trabalho está apresentado no próximo capítulo.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Para desenvolvimento deste trabalho, foi utilizado o método de pesquisa quantitativo denominado por modelagem. Segundo Biembengut (2014), o método de modelagem é empregado em um projeto quando deseja-se ampliar o conhecimento sobre algo com a finalidade de solucionar alguma situação-problema cujos dados disponíveis ou não são suficientes para se utilizar de um modelo existente, ou ainda, recriar ou produzir algo.

Com base na descrição do método Biembengut (2014), o tipo de modelo empregado baseia-se no uso de técnicas matemáticas e computacionais para descrever o fenômeno de difusão-reação em catalisadores porosos para cinética de primeira ordem (situação-problema), visando a substituição da resolução de um problema complexo envolvendo a solução numérica de uma equação diferencial parcial (modelo existente) pela utilização de equações explícitas obtidas por meio de regressão simbólica (produção de um novo modelo).

O fenômeno de difusão-reação de um catalisador poroso pode ser representado matematicamente por uma equação diferencial parcial que pode ser resolvida utilizando o método de linhas.

O problema foi resolvido para as principais geometrias de catalisadores, retangular, cilíndrica e esférica por meio da função *ParametricNDSolve* do software *Wolfram Mathematica*.

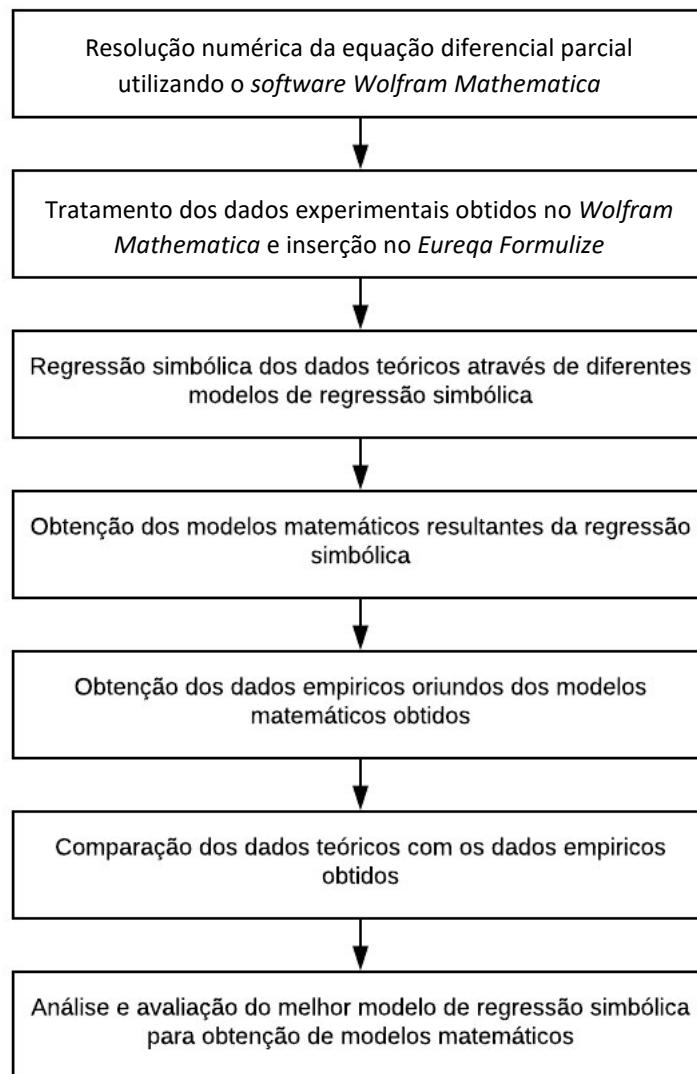
Foram consideradas diferentes condições de difusão-reação com a finalidade de obter os coeficientes de efetividade transiente referente ao perfil da concentração de reagente.

Os fatores de efetividade transiente do catalisador poroso obtidos para as diferentes condições de difusão-reação foram inseridos no software *Eureqa Formulize* a fim de avaliar diferentes métricas na regressão simbólica, resultando em diferentes modelos matemáticos, que podem ser generalizados pela Equação 23.

$$\eta = f(\emptyset, \tau) \quad (23)$$

A Figura 6 representa o fluxograma de ações que foram realizadas para o desenvolvimento do trabalho e obtenção dos resultados.

Figura 6 - Fluxograma de ações para desenvolvimento do trabalho



Fonte: Próprio autor.

Como mostrado na Figura 6, foi desenvolvido um algoritmo computacional no software *Wolfram Mathematica* para a resolução do problema envolvendo equação diferencial parcial do fenômeno de difusão-reação em catalisadores porosos para a cinética de primeira ordem em regime transitório.

O programa desenvolvido considera a forma geométrica das matrizes sólidas ( $\alpha$ ) e diferentes condições ( $\phi, \tau$ ), para obter os coeficientes de efetividade transitória referente ao perfil de concentração de reagente.

Para obter os fatores de efetividade foram realizadas simulações para cada geometria com vários valores de  $\tau$  e  $\phi$ .

O parâmetro  $\alpha$  adotado foi referente a cada geometria clássica ( $\alpha=1$  para retangular,  $\alpha=2$  para cilíndrica e  $\alpha=3$  para esférica). Para cada geometria simulou-se com diferentes valores de  $\tau$ . Para cada  $\alpha$  e  $\tau$  adotado, simulou-se o módulo de Thiele ( $\phi$ ) com valor inicial de 0,1 até o valor final de 10, com acréscimo ou passo de 0,1 (0,1; 0,2; 0,3 ... 10).

Quadro 1- Representação dos parâmetros adotados em cada simulação

Para cada $\alpha$ (1, 2, 3)	
$\tau$	$\phi$
0,001	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,01	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,02	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,03	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,04	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,05	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,06	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,07	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,08	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,09	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,1	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,2	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,3	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,4	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,5	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,6	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,7	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,8	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
0,9	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
1	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
2	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1
3	0,1 até 10 com acréscimo de 0,1

Fonte: Próprio autor

Na etapa de tratamento de dados, os resultados obtidos foram compilados em uma planilha do software *Microsoft Excel*, onde foram separados de acordo com a geometria ( $\alpha$ ).

Para cada geometria, os dados de fator de efetividade teóricos obtidos no *Wolfram Mathematica*, foram inseridos no software *Eureqa Formulize* para realizar a regressão simbólica utilizando as métricas: *Absolute error* (Equação 13); *Squared Error* (Equação 14); *Absolute error* (AIC), Equação 15; *Squared error* (AIC), Equação

16; *R-squared goodness of fit* (Equação 17); *Correlation Coefficient* (Equação 18); e *Worst case max. error* (Equação 19).

A Figura 7 representa a aba do Eureqa Nutonian onde foram definidas as especificações utilizadas na busca dos modelos, incluindo a generalização o modelo de busca generalizado (Equação 23), a métrica de erro (uma das apresentadas no parágrafo anterior), e os blocos de funções considerados na composição do modelo a ser construído na regressão simbólica via algoritmo genético.

Figura 7 – Aba de especificações do Eureqa Nutonian para a construção do modelo

The Target Expression:

Search for a formula  $f()$  that satisfies the equation:  
 $eff = f(fit, tau)$

See Examples

Primary Options:

Formula building-blocks:	Name	Complexity	Currently
<b>Basic</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Constant	1	c_, x_, + ,
	<input type="checkbox"/> Integer Constant	1	
	<input checked="" type="checkbox"/> Input Variable	1	
	<input checked="" type="checkbox"/> Addition	1	
	<input checked="" type="checkbox"/> Subtraction	1	
	<input checked="" type="checkbox"/> Multiplication	1	
	<input checked="" type="checkbox"/> Division	2	
	<input type="checkbox"/> Negation	1	
<b>Trigonometry</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Sine	3	
	<input checked="" type="checkbox"/> Cosine	3	
	<input type="checkbox"/> Tangent	4	
<b>Exponential</b>	<input checked="" type="checkbox"/> Exponential	4	
	<input type="checkbox"/> Natural Logarithm	4	
	<input type="checkbox"/> Factorial	4	
	<input checked="" type="checkbox"/> Power	5	
	<input checked="" type="checkbox"/> Square Root	4	
	<input type="checkbox"/> Logistic Function	4	
<b>Squashing</b>	<input type="checkbox"/>		

Error metric: Absolute error [AIC]

Row Weight: <none>

Data Splitting: Treat all data points equally (default)

Base and prior solutions:

Fonte: Próprio autor.

Os modelos matemáticos obtidos por regressão simbólica foram analisados segundo os critérios de desejabilidade (Equações 21 e 22): qualidade do ajuste ( $y_1$ ) em termos de  $R^2$ , variável a ser maximizada; número de parâmetros do modelo ( $y_2$ ), variável a ser minimizada; erro percentual médio ( $y_3$ ), a ser minimizada; oscilações no modelo com base no número de regiões de  $\tau$  (22 valores de  $\tau$  apresentados no Quadro 1) com erro percentual maior que 2% ( $y_4$ ).

O próximo capítulo apresenta os resultados obtidos utilizando o método proposto neste trabalho de conclusão de curso.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como esperado, a função *ParametricNDSolve* do software *Wolfram Mathematica* foi capaz de resolver numericamente a equação diferencial para a obtenção do fator de efetividade, podendo os dados obtidos serem utilizados para a regressão simbólica, realizada no presente trabalho, a fim de avaliar a influência das métricas sobre a qualidade do modelo obtido.

Os melhores modelos obtidos na regressão simbólica realizada no Eureqa, com 5 horas de execução para cada métrica e geometria consideradas, foram:

- Equação 24, geometria retangular, métrica *Absolute error* (AIC), coeficiente de correlação ( $y_1$ ) 0,999995 e 4 parâmetros ( $y_2$ );

$$\eta = \frac{\tanh\left(\phi \sqrt{\left(\tanh(1.27\tau) \cos\left(\tanh(2.24\tanh(1.27\tau))^{(4.4\tau)} \operatorname{asinh}(\tanh(\tanh(1.27\tau)) \operatorname{asinh}(\cosh(2.05\phi)))\right)\right)}\right)}{\phi} \quad (24)$$

- Equação 25, geometria cilíndrica, métrica *Absolute error* (AIC), coeficiente de correlação 0,999937, 8 parâmetros;

$$\eta = 9.1 * 10^{-5}\phi + 0.986 \tanh\left(\frac{\tanh\left(0.0144+\tau+\sqrt{\left(5.14\tau\phi^2(2.05\phi)\right)^{\left(\phi\tau+\tau\left(\phi+\frac{0.0399}{\tau}\right)\right)}}\right)}{0.131+\phi}\right) - 0.000347 \quad (25)$$

- Equação 26, geometria esférica, métrica *Absolute error* (AIC), coeficiente de correlação 0,999623, 8 parâmetros;

$$\eta = 1.09 + 4.94\phi + \frac{-4.11*10^{-5}}{\tau} - 1.09^{\left(1.09+4.94\phi+\frac{-4.11*10^{-5}}{\tau}-\operatorname{asinh}(\phi)\right)} 0.048^{\left(0.197\phi+\tau 6.87\operatorname{asinh}(\phi)+\sqrt{\tau}\right)} - 0.94\operatorname{asinh}(\phi) - 0.104\phi \operatorname{asinh}(\phi) \quad (26)$$

- Equação 27, geometria retangular, métrica *Absolute error*, coeficiente de correlação 0,999981, 2 parâmetros;

$$\eta = \frac{\tanh\left(\phi \sqrt{(\sin(\tanh(\tau)))} + \operatorname{asinh}\left(\operatorname{asinh}\left(\operatorname{asinh}\left(0.129\phi \sqrt{\left(\tanh\left(\tanh\left(\tanh(\sin(\tanh(\tau)))\right)\right) e^{\phi \sin(\phi \sin(\tanh(\tau)) + 2.56\tanh(\tau)^2 + \tanh(\tau) - \phi \tanh(\tau)^2)}\right)\right)\right)\right)}\right)}{\phi} \quad (27)$$

- Equação 28, geometria cilíndrica, métrica *Absolute error*, coeficiente de correlação 0,998883, 5 parâmetros;

$$\eta = 0.984 \tanh\left(\frac{0.0106 + \phi \tanh(\tau - 0.00156) + \tanh(\tau - 0.00156)}{0.15 + 0.00156\phi^2 + \phi \tanh(\tau - 0.00156) + \phi^2 \tanh(\tau - 0.00156) + \tanh(\tau - 0.00156) \tanh(0.15\phi) \tanh(0.0106 + \phi \tanh(\tau - 0.00156) + \tanh(\phi - 0.00156) - \tanh(\phi^2) - 0.0153)}\right) \quad (28)$$

- Equação 29, geometria esférica, métrica *Absolute error*, coeficiente de correlação 0,999333, 8 parâmetros;

$$\eta = 0.00268 + 1.01 \tanh\left(\frac{\operatorname{asinh}\left(\operatorname{asinh}\left(\operatorname{asinh}\left(\operatorname{asinh}(0.246\tau)\right)\right)\right) - 0.0152}{0.0217 + 0.173\tau + 0.00749\phi + \tau\phi^3} + \tanh\left(\tanh\left(\frac{0.939}{\phi}\right)\right)\right) \quad (29)$$

- Equação 30, geometria retangular, métrica *Correlation Coefficient*, coeficiente de correlação 0,999961, 5 parâmetros;

$$\eta = 0.0235 \tau + 2.5 \sqrt{\left(\operatorname{atanh}\left(\operatorname{atanh}\left(\frac{\tau}{4.85 + 3.21\tau \operatorname{asinh}(\tau) + 3.21\tau\phi^2 + \tau\phi^2 \operatorname{asinh}(\tau\phi^2)}\right)\right)\right)} - 0.00325 \tau \operatorname{asinh}(\phi) \operatorname{asinh}(\tau) \quad (30)$$

- Equação 31, geometria cilíndrica, métrica *Correlation Coefficient*, coeficiente de correlação 0,999954, 9 parâmetros;

$$\eta = (0.907 + 0.0228\tau)^{(0.907+0.0228\tau)} \sqrt{\left(\frac{\tau}{0.19 + (0.76\tau)^{1.24} + \phi^2\tau^{1.03} - 0.0413 \operatorname{asinh}\left(0.601\tau\left(\frac{17.6}{\phi}\right)^{\phi}\right)}\right)} \quad (31)$$

- Equação 32, geometria esférica, métrica *Correlation Coefficient*, coeficiente de correlação 0,999987, 6 parâmetros;

$$\eta = \tanh\left(\frac{0.986 \tanh\left(\sqrt{(0.404\tau + \tau^2 + 4.14\phi\tau + \phi^2 \sinh(11.5\tau) + 21.2\phi^4\tau^2)}\right)}{0.201 + \phi}\right) \quad (32)$$

- Equação 33, geometria retangular, métrica *R-squared Goodnes of fit*, coeficiente de correlação 0,999940, 7 parâmetros;

$$\eta = 0.000718 + 0.000327\phi + 1.05\tanh\left(\frac{\tanh(0.439\phi\tau + \phi\sqrt{(\sin(\tau))})}{\phi}\right) - 0.00872\tanh(\tau^2 e^{0.7\phi} - 5.25\sin(\tau)^2) \quad (33)$$

- Equação 34, geometria cilíndrica, métrica *R-squared Goodnes of fit*, coeficiente de correlação 0,999972, 6 parâmetros;

$$\eta = 0.0853 + \frac{0.862\tanh(\phi\sqrt{(\tanh(3.82\tau))})}{\phi} - 0.001\phi - 0.0637\tanh\left(\frac{0.00734}{\tau} + \phi\tanh(\tau\cosh(\tanh(3.82\tau)))\right) + \phi^2\tanh(\tau\cosh(\tanh(3.82\tau))) - \tanh(\tau\cosh(\tanh(3.82\tau))) \quad (34)$$

- Equação 35, geometria esférica, métrica *R-squared Goodnes of fit*, coeficiente de correlação 0,999524, 8 parâmetros;

$$\eta = 0.223 + \frac{-0.000194}{\tau + 0.463\phi} + 0.919 e^{\frac{-0.0569}{40.9\phi^2\tau^2 + \tanh(0.019 + \tau + 0.463\phi)}} - 0.696\phi - 0.013\phi \quad (35)$$

- Equação 36, geometria retangular, métrica *Squared Error*, coeficiente de correlação 0,999450, 7 parâmetros;

$$\eta = 0.0972 + \frac{-4.91 \times 10^{-5}}{\tau} + \frac{\tau}{0.279 + \tau\cosh(asinh(\phi + \frac{-0.0583}{\tau} - 0.24))} - 0.00315\phi - 0.00315\tau - 0.0687\tanh(\phi\tau - \sin(\tau)) \quad (36)$$

- Equação 37, geometria cilíndrica, métrica *Squared Error*, coeficiente de correlação 0,999983, 8 parâmetros;

$$\eta = 0.00438 + 0.952 \sqrt{\left(\frac{\tau}{0.2 + 0.896\tau + \tau\phi^2 - 0.201\tanh(2.09\tau + 1.89\tau\phi^2)}\right)} - 0.00176\tanh(2.09\tau + 1.89\tau\phi^2) \quad (37)$$

- Equação 38, geometria esférica, métrica *Squared Error*, coeficiente de correlação 0,999737, 8 parâmetros;

$$\eta = 0.094 + 0.000398\phi^2 + \frac{1.16\tau + 0.563\phi\tau}{0.0582 + 1.22\tau + \tau\phi^2 + \phi\tau(0.256\tanh(\phi\tau))^{0.256}} - 0.00991\phi \quad (38)$$

- Equação 39, geometria retangular, métrica *Squared Error (AIC)*, coeficiente de correlação 0,999955, 8 parâmetros;

$$\eta = 1.03 \sqrt{\left(\frac{\tau}{0.808 + 0.458\tau\sinh(\tau) + \tau\phi^2\tanh(0.398 + 0.493\phi\sqrt{(\sin((0.695)^{1.07}))})}\right)} - 0.00242 \quad (39)$$

- Equação 40, geometria cilíndrica, métrica *Squared Error (AIC)*, coeficiente de correlação 0,999949, 6 parâmetros;

$$\eta = 0.00918 + 0.982 \tanh \left( \frac{\sqrt{\left( \tanh \left( \text{asinh} \left( 1.63\phi \tau + 3.66\tau \phi^2 + \tau^2 \sqrt{(1.63\phi)} \right) \right) \right)}}{0.121+\phi} \right) - 0.0083 \tanh(1.63\phi \tau + 3.66\tau \phi^2) \quad (40)$$

- Equação 41, geometria esférica, métrica *Squared Error* (AIC), coeficiente de correlação 0,999916, 9 parâmetros;

$$\eta = 0.277 + 0.0273 \tanh(\phi)^2 + 0.729 \tanh \left( \frac{\tanh(\sqrt{(16.3\tau\phi)^2})}{\phi} \right) - 0.00139\phi - 0.277 * 0.00539 \left( \frac{0.0953 \tanh(16.3\phi\tau)}{\phi} \right) \quad (41)$$

- Equação 42, geometria retangular, métrica *Worst-case, maximum error*, coeficiente de correlação 0,999909, 6 parâmetros;

$$\eta = \frac{1.08 \tanh \left( 1.08\phi \sqrt{(\tanh(\tanh(\tau)))} \right)}{\phi} - 0.00552 - 0.00334 \tau \sin \left( \frac{3.56}{\tau^{1.67}\phi} \right) - 0.0122 \phi \tau \tanh(\tanh(\tau)) \sin \left( \frac{3.56}{\tau^{1.67}\phi} \right) \quad (42)$$

- Equação 43, geometria cilíndrica, métrica *Worst-case, maximum error*, coeficiente de correlação 0,999976, 6 parâmetros;

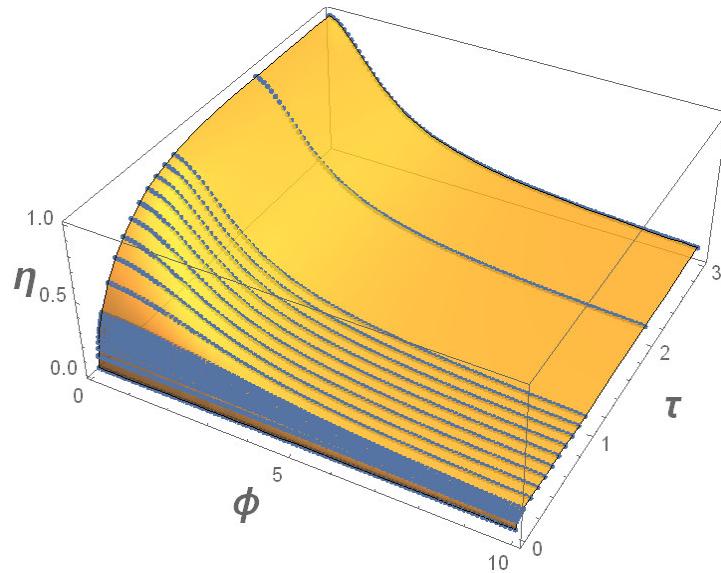
$$\eta = 0.0018 + \tanh \left( \text{asinh} \left( \frac{0.958 \tanh(2.3\phi\sqrt{\tau}) + 6.18\tau^2 \sinh(0.0103+\phi) - 0.000498}{\phi} \right) \right) \quad (43)$$

- Equação 44, geometria esférica, métrica *Worst-case, maximum error*, coeficiente de correlação 0,998664, 7 parâmetros;

$$\eta = 0.00918 + 0.0266\phi + 1.06 \sqrt{\left( \frac{\tanh(5.79\tau+\phi \tanh(\tanh(\tanh(\text{asinh}(14.2\tau)-0.00918))))}{e^\phi} \right)} - 0.00187\phi^2 \quad (44)$$

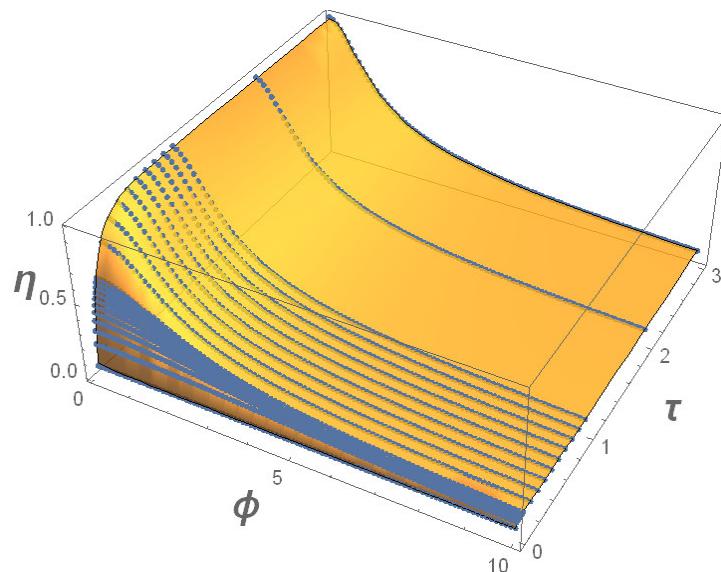
Considerando os valores de coeficiente de correlação próximos de 1 obtidos, pode-se concluir que todas as métricas obtiveram bons ajustes, sendo todos visualmente similares. As Figuras 8, 9 e 10 apresentam os gráficos de ajuste para as geometrias retangular (Equação 24), cilíndrica (Equação 25) e esférica (Equação 26), respectivamente.

Figura 8 - Gráfico de ajuste da Equação 24



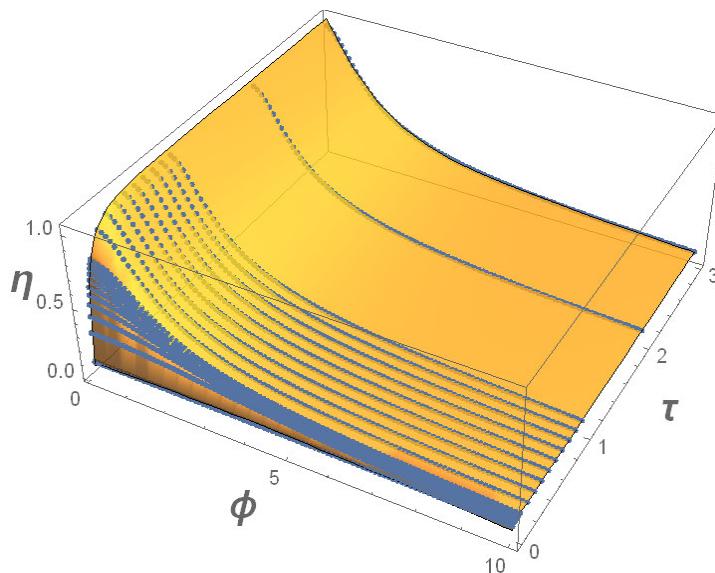
Fonte: Próprio autor.

Figura 9 – Gráfico de ajuste da Equação 25



Fonte: Próprio autor.

Figura 10 - Gráfico de ajuste da Equação 26



Fonte: Próprio autor.

Os gráficos de ajuste para as demais equações, com relação a geometria do catalisador, são visualmente idênticos aos das Figuras 8-10 e estão apresentados no Anexo A. Nesses gráficos de ajuste, as superfícies em laranja correspondem ao modelo obtido por regressão simbólica via algoritmo genético e os pontos azuis correspondem aos valores estimados numericamente no software *Wolfram Mathematica*.

A Tabela 1 apresenta os valores das funções deseabilidade individual,  $d_1(y_1)$  para os coeficientes de determinação ( $R^2$ ,  $y_1$ ) para os modelos obtidos por regressão simbólica para cada métrica de erro para as três geometrias clássicas de catalisador, no cálculo da deseabilidade forma considerados, com base nos valores máximo e mínimo obtidos foram considerados os valores  $U_1 = T_1 = 0,999995$  e  $L_1 = 0,998664$  na Equação 21.

Tabela 1 – Desejabilidades individuais para os coeficientes de determinação

Métrica	Geometria do catalisador			Média	Mediana
	Retangular	Cilíndrica	Esférica		
<i>Absolute error</i>	1,979	0,329	1,005	1,104	1,005
<i>Squared error</i>	1,181	1,982	1,612	1,592	1,612
<i>Absolute error (AIC)</i>	2	1,913	1,441	1,785	1,913
<i>Squared error (AIC)</i>	1,934	1,931	1,881	1,917	1,931
<i>R<sup>2</sup> goodness of fit</i>	1,917	1,965	1,292	1,725	1,917
<i>Correlation coefficient</i>	1,945	1,938	1,988	1,958	1,945
<i>Worst case max error</i>	1,871	1,971	0	1,281	1,871

Fonte: Próprio autor

Para a geometria retangular, na Tabela 1, observa-se que todas as métricas, com exceção da *Squared error* foram capazes de obter valores de deseabilidade próximas do máximo,  $d_1(T_1) = 2$ , sendo o melhor valor obtido para a métrica Absolute error (AIC).

Para a geometria cilíndrica, com exceção da *Absolute error*, todas as métricas obtiveram valores de deseabilidade próximas do máximo, sendo a métrica *Squared error* a que obteve o maior valor.

Para a geometria esférica observa-se que as maiores deseabilidades foram obtidas, respectivamente, para as métricas *Correlation coefficient* e *Squared error* (AIC).

Ao levar em consideração os valores da média e da mediana entre as geometrias, observa-se que, as métricas que foram capazes de obter os melhores resultados para todas as geometrias foram *Correlation coefficient* e *Squared error* (AIC).

Além da qualidade do ajuste, outro parâmetro importante a ser analisado é o número de parâmetros (valores numéricos diferentes apresentados nas equações) dos modelos obtidos uma vez que, quanto maior o número de parâmetros, mais os erros se distribuem em seus valores, o que aumenta a probabilidade da ocorrência de ruídos nos modelos. Apesar de todos os modelos terem graus de liberdade (número de pontos experimentais menos o número de parâmetros), deve-se sempre privilegiar modelos com menor tendência a ruídos.

A Tabela 2 apresenta os valores de deseabilidade para o número de parâmetros ( $y_2$ ), sendo  $U_2 = 9$  e  $L_2 = T_2 = 2$  na Equação 21.

Tabela 2 – Valores de deseabilidade com relação ao número de parâmetros

Métrica	Geometria do catalisador			Média	Mediana
	retangular	cilíndrica	esférica		
<i>Absolute error</i>	0	0,857	1,714	0,857	0,857
<i>Squared error</i>	1,429	1,714	1,714	1,619	1,714
<i>Absolute error (AIC)</i>	0,571	1,714	1,714	1,333	1,714
<i>Squared error (AIC)</i>	1,714	1,143	2	1,619	1,714
<i>R<sup>2</sup> goodness of fit</i>	1,429	1,143	1,714	1,429	1,429
<i>Correlation coefficient</i>	0,857	2	1,143	1,333	1,143
<i>Worst case max. error</i>	1,143	1,143	1,429	1,238	1,143

Fonte: Próprio autor

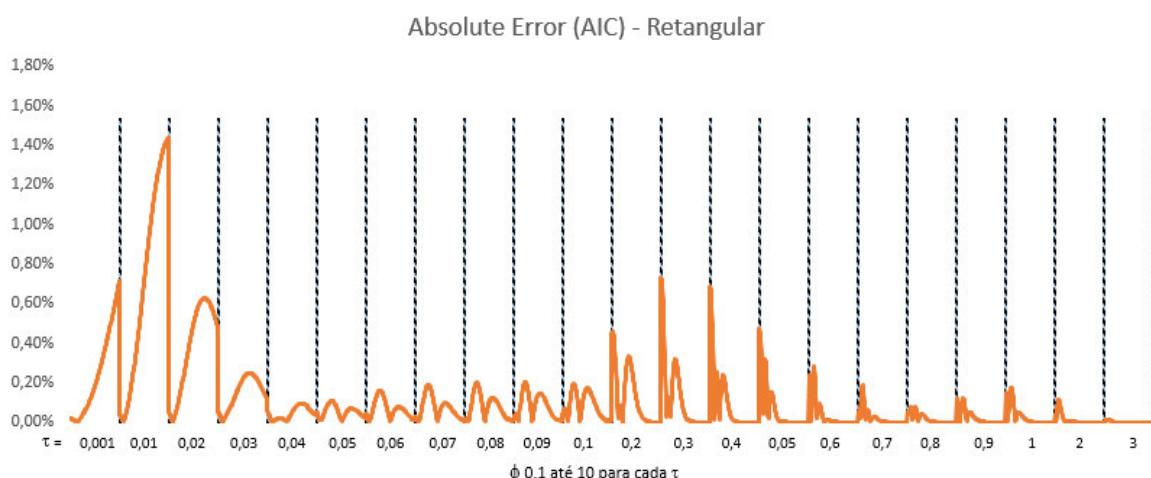
Os resultados apresentados na Tabela 2 mostram que a métrica *Absolute error* obtidos modelos com menor número de parâmetros para as geometrias retangular e cilíndrica além de ter menor média e mediana, entre as geometrias, para a desejabilidade. Para a geometria esférica o melhor valor de desejabilidade foi obtido para a métrica *Correlation Coefficient*.

Considerando que os valores de  $R^2$  foram próximos de 1 para todas as métricas e que os graus de liberdade para todas as métricas são consideravelmente elevados, foi proposta a utilização de mais uma métrica de ajuste com base na média do erro percentual relativo (Equação 20) de cada geometria e, para aferir possíveis ruídos no modelo, foi considerado o número de regiões de tempo adicional (as 22 regiões no Quadro 1), que apresentam erro percentual relativo superiores a 2 %.

O erro percentual relativo tende a possuir maiores valores para baixos valores de eficiência, que ocorrem para baixos valores de tempo adimensional e/ou elevados valores de módulo de Thiele, pois, nessas condições, a concentração de reagentes tende a ser muito baixas. Isso ocorre pois nenhuma das métricas utilizadas considera o erro relativo.

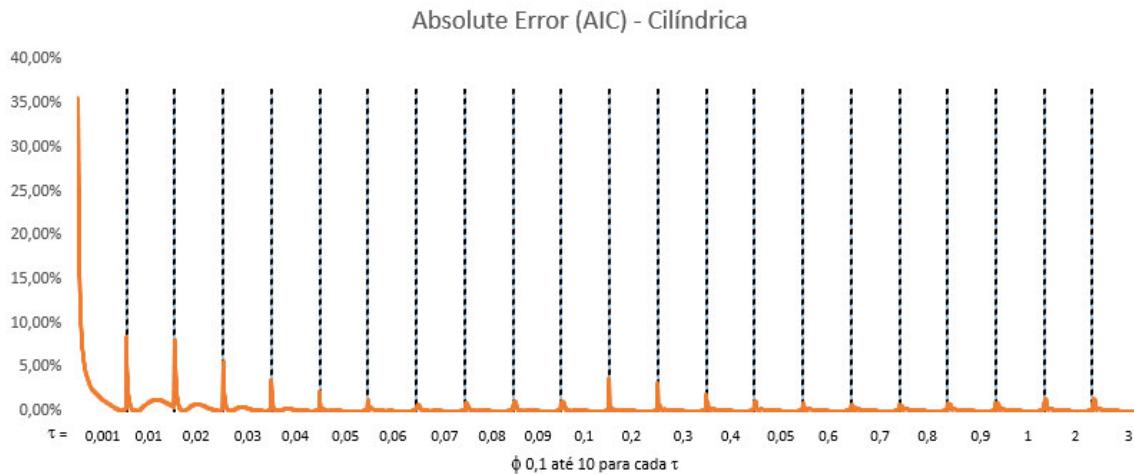
Esse fato pode ser observado nas Figuras 11, 12 e 13, que apresentam o comportamento dos erros relativos percentuais em função do tempo adimensional ( $\tau$ ) e do módulo de Thiele ( $\phi$ ), respectivamente para as Equações 24 (retangular), 25 (cilíndrica) e 26 (esférica).

Figura 11 – Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 24



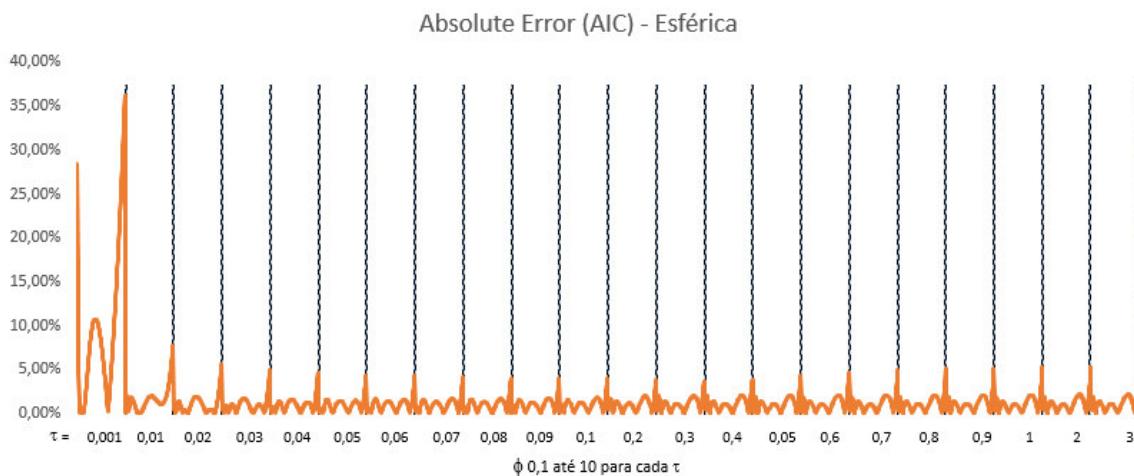
Fonte: Próprio autor.

Figura 12 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 25



Fonte: Próprio autor

Figura 13 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 26



Fonte: Próprio autor.

O comportamento do erro relativo para as demais equações pode ser visto no Anexo B.

Apesar de alguns valores de erro  $\epsilon$  atingirem em alguns pontos valores elevados de erro relativo (chegando a um máximo em torno 60%, vide Anexo B), como esses valores ocorrem apenas para condições extremas ( $\tau$  baixos e/ou  $\phi$  elevado para os quais os valores de  $\eta_{teórico}$  são próximos de zero). Esses erros, na prática pouco afetam o projeto e operação de reatores heterogêneos uma vez que essas condições de baixíssimos valores de efetividade são evitadas na prática, pois o processo se torna tecnicamente inviável devido à baixíssima conversão de reagentes em produtos.

Com base nos valores médios dos erros relativos percentuais ( $y_3$ ) para cada geometria foram calculadas as desejabilidades na Tabela 3. Com base nos valores máximo e mínimo obtidos foram considerados os valores  $U_3 = 3,2249$  e  $L_3 = T_3 = 0,0094$  na Equação 21.

Tabela 3 – Valores de desejabilidade para as médias dos erros relativos percentuais

Métrica	Geometria do catalisador			Média	Mediana
	retangular	cilíndrica	esférica		
Absolute error	0	0,769	0,860	0,543	0,769
Squared error	2	0,172	0,570	0,914	0,570
Absolute error (AIC)	0,065	0,187	0,934	0,395	0,187
Squared error (AIC)	0,370	0,272	0,413	0,352	0,370
R <sup>2</sup> goodness of fit	0,347	0,300	1,066	0,571	0,347
Correlation coefficient	0,378	1,263	0,262	0,634	0,378
Worst case max. error	0,975	0,670	1,636	1,094	0,975

Fonte: Próprio autor

Os resultados da Tabela 3 mostram que as métricas *Absolute error* e *Absolute error* (AIC) apresentaram menores valores para a desejabilidade para a geometria retangular. As métricas *Squared error* e *Absolute error* (AIC) apresentaram menores valores de desejabilidade para a geometria cilíndrica e, para a geometria esférica, a métrica *Correlation coefficient* apresentou o menor valor de desejabilidade.

As métricas *Absolute error* (AIC) e *Squared error* (AIC) obtiveram os menores valores de desejabilidade para as três geometrias.

A Tabela 4 apresenta a desejabilidade com relação à quantidade de regiões de  $\tau$  (22 regiões, apresentadas no Quadro 1) contendo erros relativos percentuais superiores a 2% ( $y_4$ ) para cada métrica de erro e para cada geometria, sendo considerados os valores  $U_4 = 22$  e  $L_4 = T_4 = 0$  na Equação 21.

Tabela 4 – Valores de desejabilidade para a quantidade de regiões de  $\tau$  contendo erros relativos percentuais superiores a 2%

Métrica	Geometria do catalisador			Média	Mediana
	retangular	cilíndrica	esférica		
Absolute error	0	1,273	2	1,091	1,273
Squared error	2	0	1,636	1,212	1,636
Absolute error (AIC)	0	0,636	2	0,879	0,636
Squared error (AIC)	0,273	0,545	0,273	0,364	0,273
R <sup>2</sup> goodness of fit	0,545	0,091	2	0,879	0,545
Correlation coefficient	0,364	2	0,091	0,818	0,364
Worst case max. error	0,636	2	2	1,545	2

Fonte: Próprio autor

A Tabela 4 mostra que os modelos contendo os menores valores de desejabilidade para a quantidade de regiões com erros relativos percentuais inferiores a 2% foram Absolute error e Absolute error (AIC) para a geometria retangular, Squared Error para a geometria cilíndrica e Correlation coefficient para a esférica. Considerando a média e a mediana para o ajuste das três geometrias, a métrica Squared Error (AIC) obteve os menores valores.

Para avaliar globalmente, em termos de ajuste e ruído, as métricas, foi considerada a minimização da desejabilidade global, Equação 22, considerando pesos iguais para todas as variáveis ( $e_i = 1$  para todas as  $y_i$ ).

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para a desejabilidade global.

Tabela 5 – Valores de desejabilidade global

Métrica	Geometria do catalisador			Média	Mediana
	retangular	cilíndrica	esférica		
<i>Absolute error</i>	0.005	1.143	1.392	0.847	1.143
<i>Squared error</i>	1.562	0.476	1.077	1.038	1.077
<i>Absolute error (AIC)</i>	0.159	0.656	1.302	0.706	0,656
<i>Squared error (AIC)</i>	0.606	0.507	0.701	0.605	0,606
<i>R<sup>2</sup> goodness of fit</i>	0.601	0.392	1.372	0.788	0,601
<i>Correlation coefficient</i>	0.414	1.331	0.377	0.707	0,414
<i>Worst case max. error</i>	0.721	0.961	1.766	1.149	0,961

Fonte: Próprio autor

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que para a geometria retangular o melhor modelo foi aquele obtido pela métrica *Absolute error*, representado pela Equação 27, para a geometria cilíndrica o melhor modelo foi aquele obtido pela métrica *R<sup>2</sup> goodness of fit*, Equação 34 e para a geometria esférica o melhor modelo foi aquele obtido pela métrica *Correlation coefficient*, Equação 32.

Caso seja elaborado outro estudo, por exemplo com outras cinéticas, este trabalho indica o uso da métrica *Squared error (AIC)* por ser a única a apresentar valores desejabilidade inferiores a 1 para todas as geometrias e, também, os melhores valores de média (entre as geometrias) para o valor de desejabilidade.

## 5. CONCLUSÃO

Com a obtenção dos dados teóricos utilizando o algoritmo desenvolvido no Wolfram Mathematica e a realização da regressão simbólica com diferentes métricas de erro dos dados teóricos utilizando o software Eureqa foi possível obter diferentes modelos matemáticos para analisar e comparar. Os resultados obtidos pelo desenvolvimento do trabalho permitiram concluir que:

- A métrica de erro *Squared Error* (AIC) foi a que apresentou o melhor desempenho considerando as 3 geometrias utilizadas;
- A métrica de erro *Absolute Error* obteve o melhor modelo para a geometria retangular;
- A métrica de erro *R<sup>2</sup> goodness of fit* obteve o melhor modelo para a geometria cilíndrica;
- A métrica de erro *Correlation Coefficient* apresentou o melhor modelo para a geometria esférica.

As equações obtidas para o fator de efetividade no presente trabalho de conclusão de curso são úteis para as etapas de o projeto e operação de reatores heterogêneos.

## REFERÊNCIAS

- ALPHA, Wolfram. **ParametricNDSolve**. [S. I.], 2014. Disponível em: <<https://reference.wolfram.com/language/ref/ParametricNDSolve.html>>. Acesso em: 9 set. 2019.
- ALPHA, Wolfram. **Sobre a Wolfram Research**. [S. I.], 2019a. Disponível em: <<https://www.wolfram.com/company/background.html?source=nav>>. Acesso em: 9 set. 2019.
- ALPHA, Wolfram. **WOLFRAM MATHEMATICA**: Sistema definitivo para computação técnica moderna. [S. I.], 2019b. Disponível em: <<https://www.wolfram.com/mathematica/index.pt-br.html>>. Acesso em: 9 set. 2019.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. Princípios de química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 5. ed. Nova Iorque: Bookman, 2012. 922 p.
- BEN, Weiwei et al. Occurrence, removal and risk of organic micropollutants in wastewater treatment plants across China: Comparison of wastewater treatment processes. **Water Research**, China, p. 38-46, 26 nov. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135417309855?via%3Dihub>>. Acesso em: 9 set. 2019.
- BENESTY, J.; CHEN, J.; HUANG, Y.; COHEN, I. Pearson correlation coefficient. In: **Noise reduction in speech processing**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. p. 1-4.
- BIEMBENGUT, M. S. Modelagem Matemática & Resolução de Problemas, Projetos e Etnomatemática: Pontos Confluentes. **Revista de Educação em Ciência e Tecnologia**, v.7, n.2, p.197-219, 2014
- BRADY, James E.; HUMISTON, Gerard E. **Química Geral**. 2. ed. [S. I.]: Livros Técnicos e Científicos, 1986. 656 p. v. 2.
- COMPANY, Nutonian. **Eureqa Desktop General Reference**. [S. I.], 2019b. Disponível em: <<http://formulize.nutanian.com/documentation/eureqa/general-reference/error-metrics/>>. Acesso em: 28 set. 2019.
- CH'NG, C. K.; QUAH, S. H.; LOW, H. C.. A new approach for multiple-response optimization. **Quality Engineering**, v. 17 (4), 2005.
- COMPANY, Nutonian Datarobot. **Eureqa®: The A.I.-Powered Modeling Engine**: Eureqa automates the process of model building and interpretation, enabling you to extract answers from your data 90% faster. [S. I.], 2019a. Disponível em: <<https://www.nutanian.com/products/eureqa/>>. Acesso em: 20 set. 2019.
- DARIBAYA, Amanzhol; SERIKOVA, Aidana; UKAEGBU, Ikechi A. Industry 4.0: Kazakhstani Industrialization Needs a Global Perspective. **Procedia Computer Science**, Belgium, p. 903-908, 2 maio 2019. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877050919305897>>. Acesso em: 11 nov. 2020.

DINDI, Abdallah *et al.* A process for combined CO<sub>2</sub> utilization and treatment of desalination reject brine. **Desalination**, Abu Dhabi, United Arab Emirates, p. 62-74, 21 maio 2018. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0011916418307161?via%3Dihub>>. Acesso em: 9 set. 2019.

DUBCÁKOVÁ, Renáta. Eureqa: software review. *Genetic Programming and Evolvable Machines*, Ostrava, Czech Republic, p. 173-178, 17 set. 2010. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10710-010-9124-z>>. Acesso em: 19 set. 2019.

EDWARDS, Lin. **Eureqa, the robot scientist (w/ Video)**. [S. I.], 7 dez. 2009. Disponível em: <<https://phys.org/news/2009-12-eureqa-robot-scientist-video.html>>. Acesso em: 11 nov. 2020.

FOGLER, H. Scott. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 5. ed. [S. I.]: Prentice Hall, 2016. 957 p.

GOMES, F. M., PEREIRA, F. M., SILVA, A. F., SILVA, M. B. Multiple response optimization: Analysis of genetic programming for symbolic regression and assessment of desirability functions. **Knowledge-Based Systems**, v. 179, p. 21-33, 2019.

KEIM, Brandon. **Download Your Own Robot Scientist**. [S. I.], 12 mar. 2009. Disponível em: <<https://www.wired.com/2009/12/download-robot-scientist/>>. Acesso em: 11 nov. 2020.

KHALID, Mohammad Hassan *et al.* Computational intelligence models to predict porosity of tablets using minimum features. **Drug Design, Development and Therapy**, Poland, p. 193-202, 12 jan. 2017. Disponível em: <<https://www.dovepress.com/computational-intelligence-models-to-predict-porosity-of-tablets-using-peer-reviewed-article-DDDT>>. Acesso em: 9 set. 2019.

LU, Qiang; REN, Jun; WANG, Zhiguang. Using Genetic Programming with Prior Formula Knowledge to Solve Symbolic Regression Problem. **Computational Intelligence and Neuroscience**, China, 5 out. 2015. Disponível em: <<https://www.hindawi.com/journals/cin/2016/1021378/>>. Acesso em: 17 set. 2019.

OLIVEIRA, S.C. Evaluation of effectiveness factor of immobilized enzymes using Runge-Kutta-Gill method: how to solve mathematical undetermination at particle center point?Inferring Mathematical Equations Using Crowdsourcing. **Bioprocess Engineering**, Lorena, São Paulo, Brasil, p. 185-187, 1999. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s004490050579>>. Acesso em: 8 set. 2020.

PEREIRA, Félix Monteiro. **Modelagem e simulação do núcleo morto em partículas catalíticas contendo enzimas imobilizadas e suas consequências no projeto e operação de reatores enzimáticos.** 2008. Dissertação de Doutorado (Doutorado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, Brasil, 2008. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97131/tde-27092012-105256/pt-br.php>>. Acesso em: 6 nov. 2020.

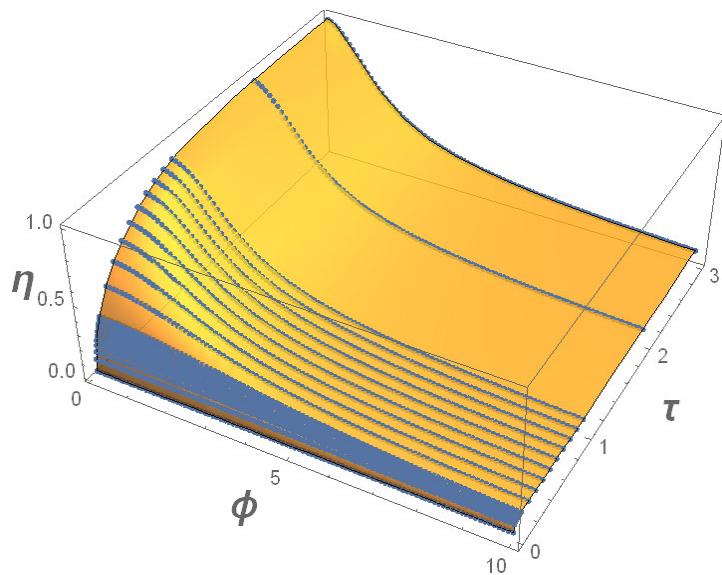
ROSA, Ana Paula Vitorino. **MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DO NÚCLEO MORTO EM CATALISADORES POROSOS PARA REAÇÕES DE ORDENS FRACIONÁRIAS.** 2005. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (Mestrado em Engenharia Química.) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, Brasil, 2005. Disponível em: <<http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/antigas/2005/EQD05002.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2020.

WASIK, Szymon; FRATCZAK, Filip; KRZYSKOW, Jakub; WULNIKOWSKI, Jaroslaw. Inferring Mathematical Equations Using Crowdsourcing. **Inferring Mathematical Equations Using Crowdsourcing**, Poznan, Poland, 29 dez. 2015. Disponível em: <<https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0145557>>. Acesso em: 6 set. 2019.

YUAN-QIANG, Lian. T-S Fuzzy Prediction on Competitive Structure Model and Evaluation System of Emerging Industry Innovation Alliance. **Cognitive Systems Research**, China, 28 jun. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1389041718302109?via%3Dihub>>. Acesso em: 10 set. 2019.

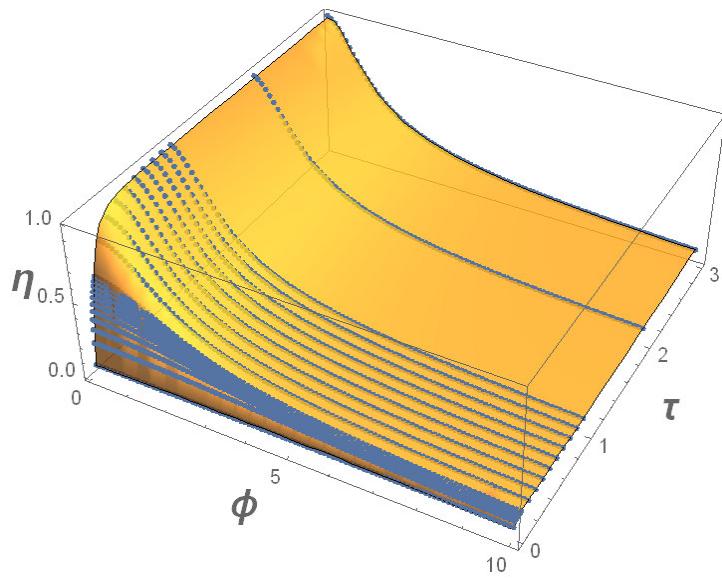
**APÊNDICE A – Gráficos de ajuste das equações**

Figura 14 - Gráfico de ajuste da Equação 27



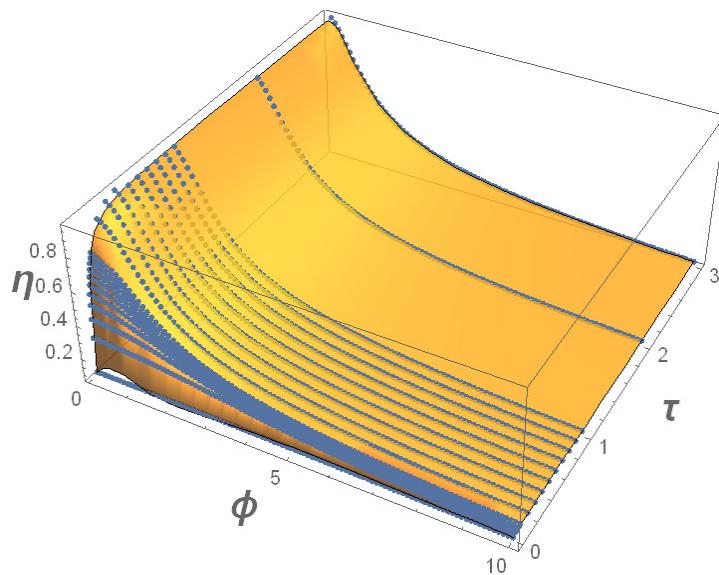
Fonte: Autor próprio

Figura 15 - Gráfico de ajuste da Equação 28



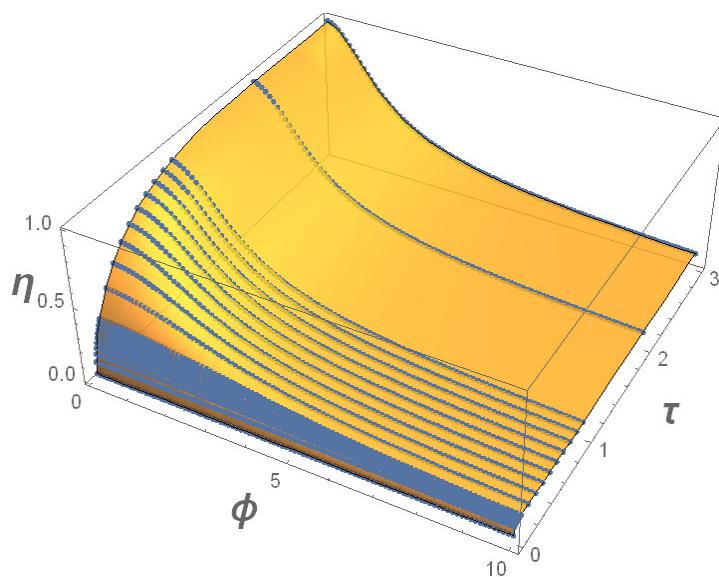
Fonte: Autor próprio

Figura 16 - Gráfico de ajuste da Equação 29



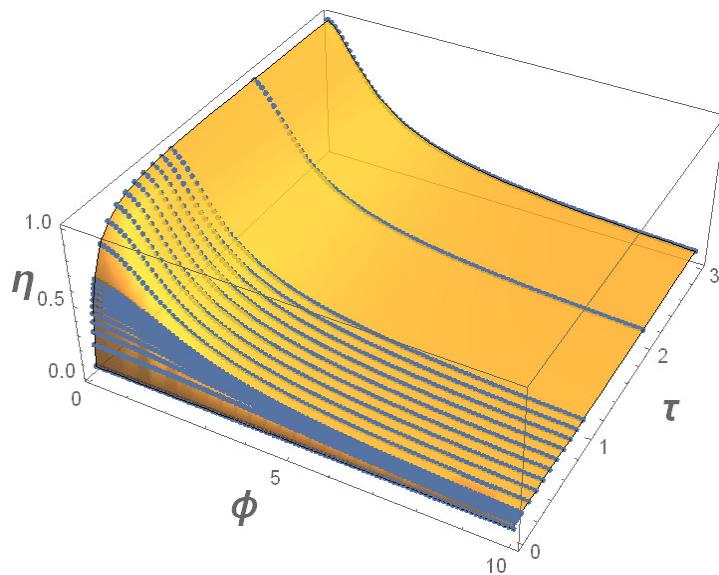
Fonte: Autor próprio

Figura 17 - Gráfico de ajuste da Equação 30



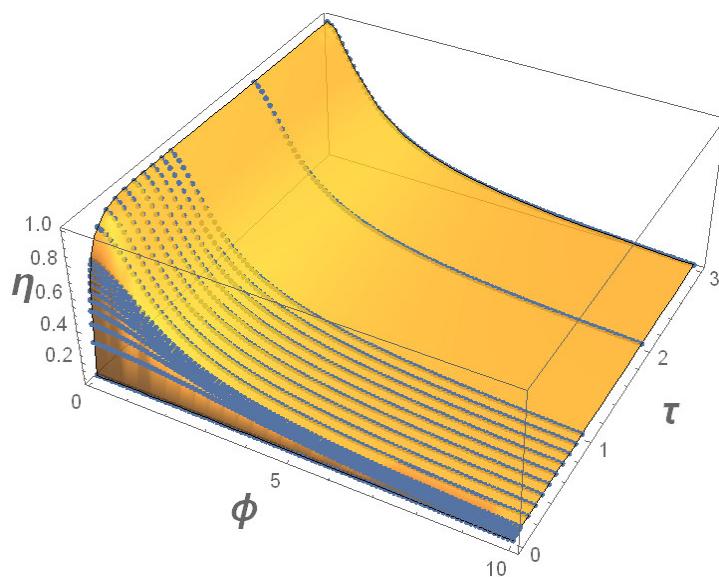
Fonte: Autor próprio

Figura 18 - Gráfico de ajuste da Equação 31



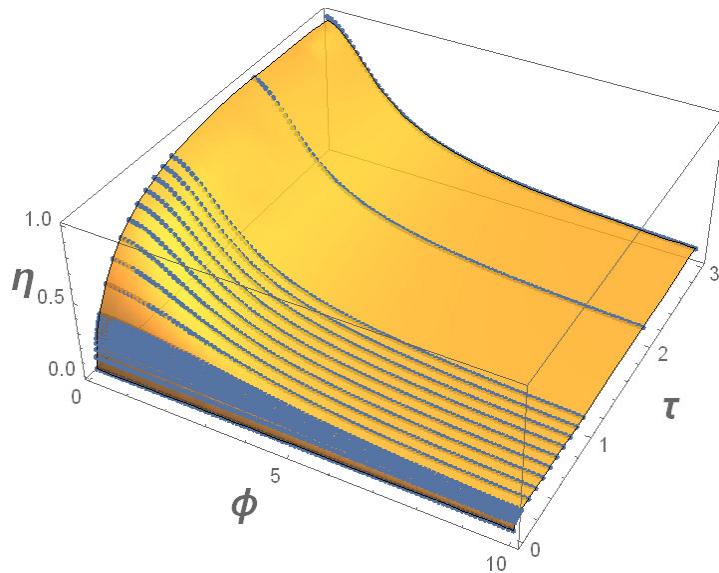
Fonte: Autor próprio

Figura 19 - Gráfico de ajuste da Equação 32



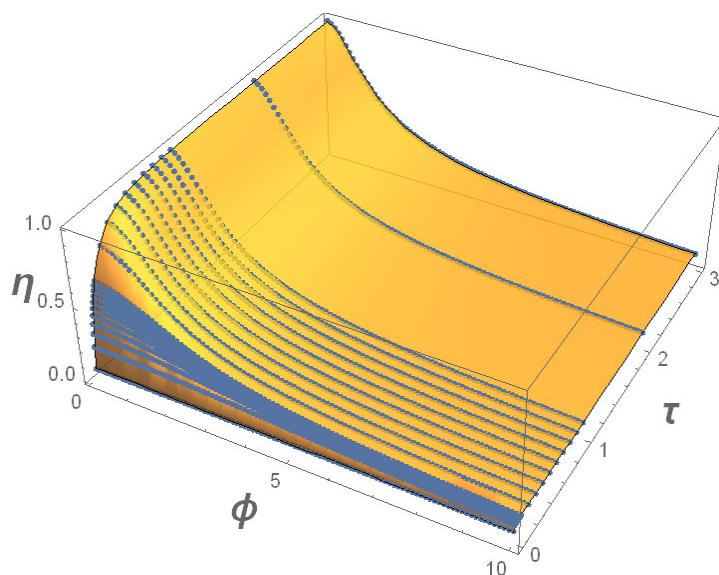
Fonte: Autor próprio

Figura 20 - Gráfico de ajuste da Equação 33



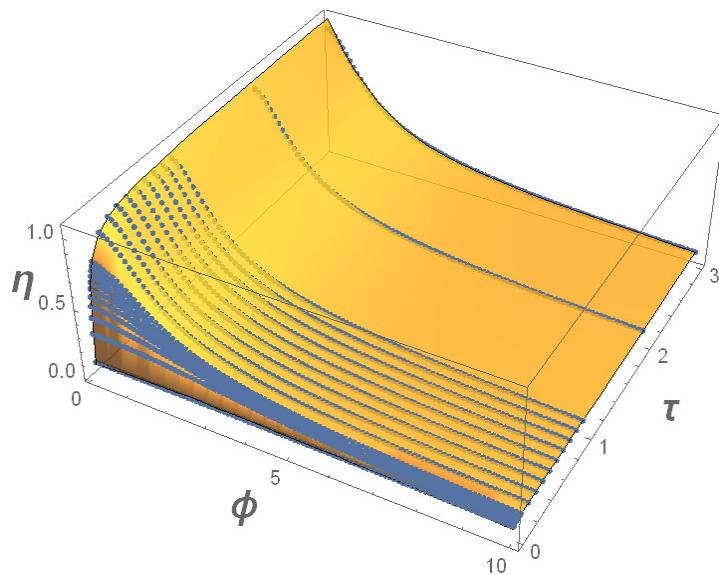
Fonte: Autor próprio

Figura 21 - Gráfico de ajuste da Equação 34



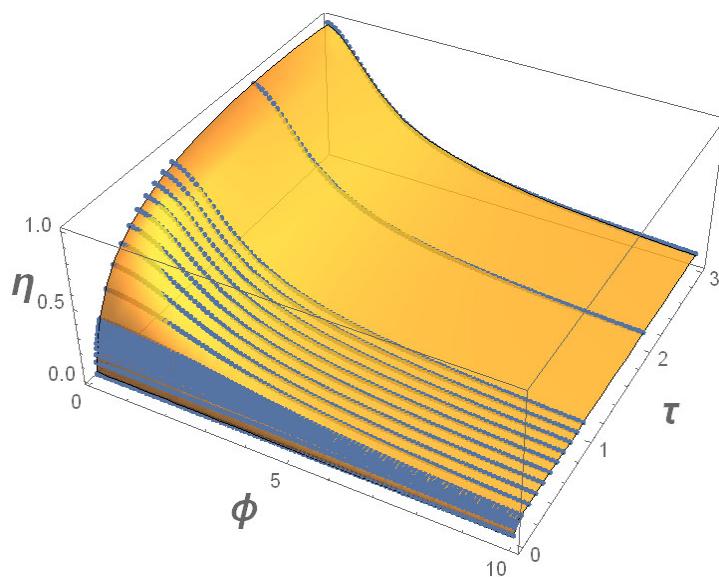
Fonte: Autor próprio

Figura 22 - Gráfico de ajuste da Equação 35



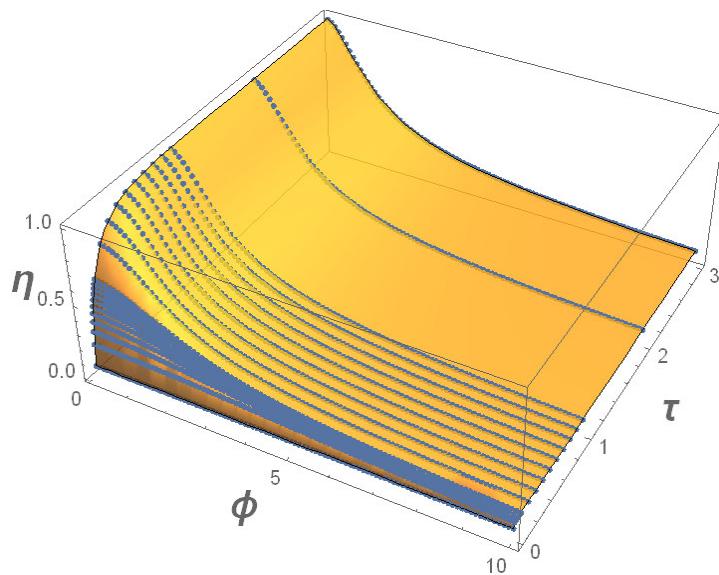
Fonte: Autor próprio

Figura 23 - Gráfico de ajuste da Equação 36



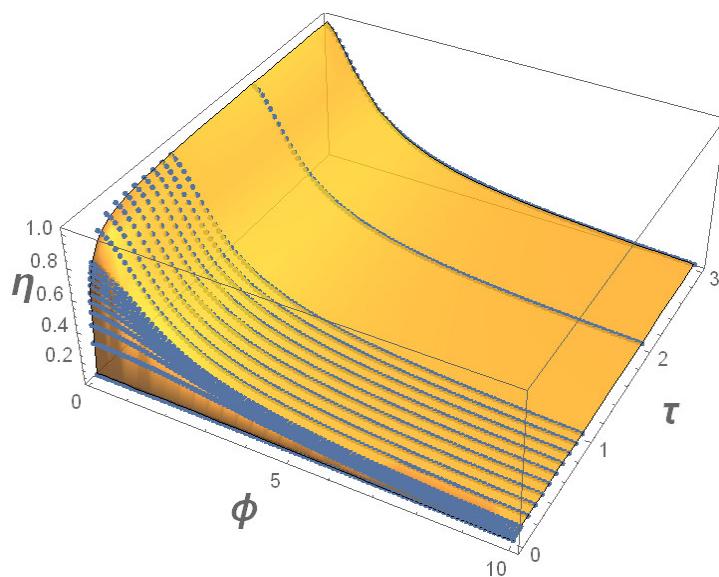
Fonte: Autor próprio

Figura 24 - Gráfico de ajuste da Equação 37



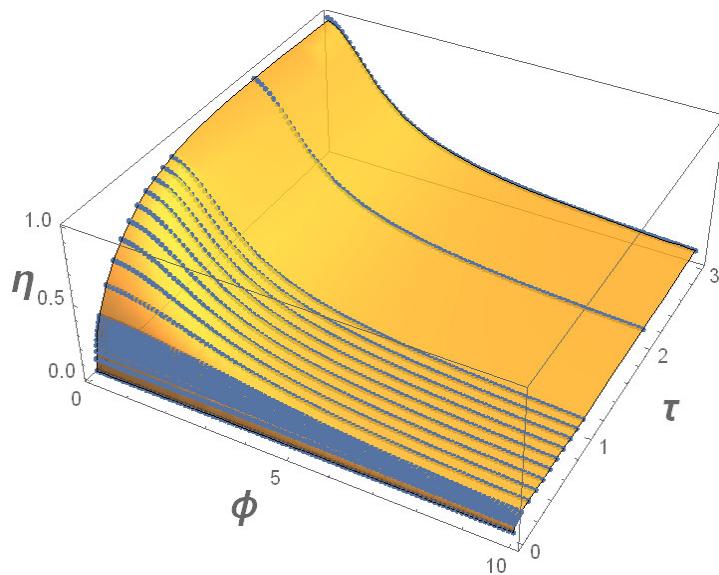
Fonte: Autor próprio

Figura 25 - Gráfico de ajuste da Equação 38



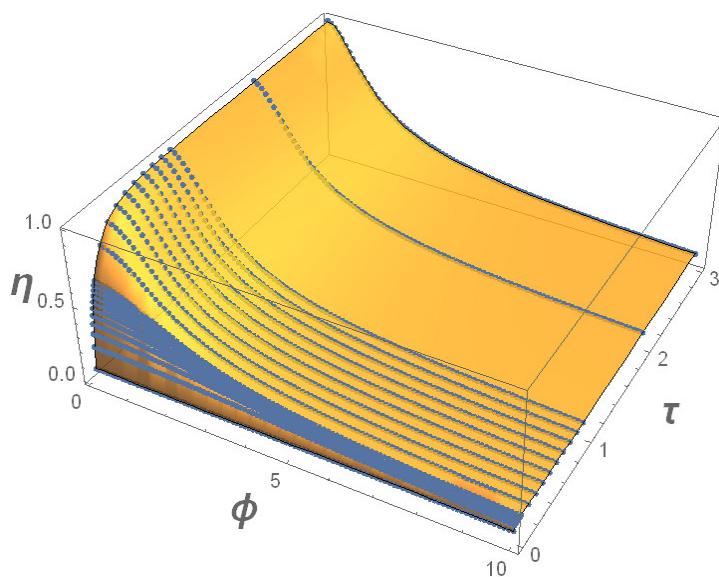
Fonte: Autor próprio

Figura 26 - Gráfico de ajuste da Equação 39



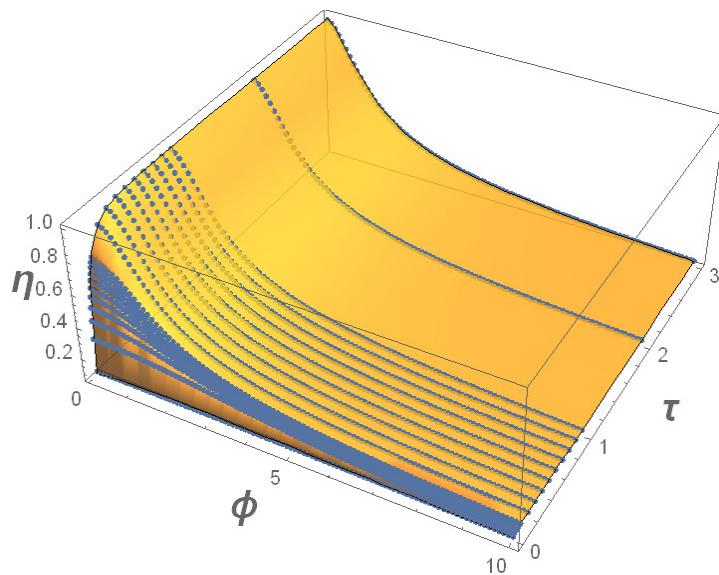
Fonte: Autor próprio

Figura 27 - Gráfico de ajuste da Equação 40



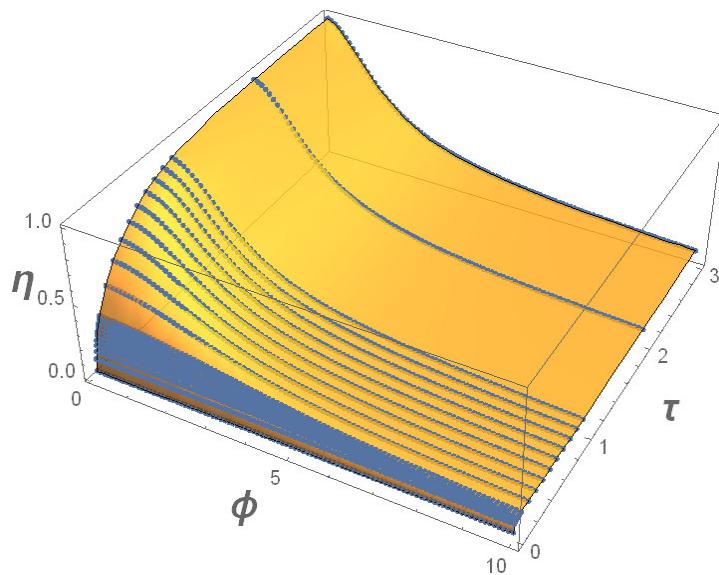
Fonte: Autor próprio

Figura 28 - Gráfico de ajuste da Equação 41



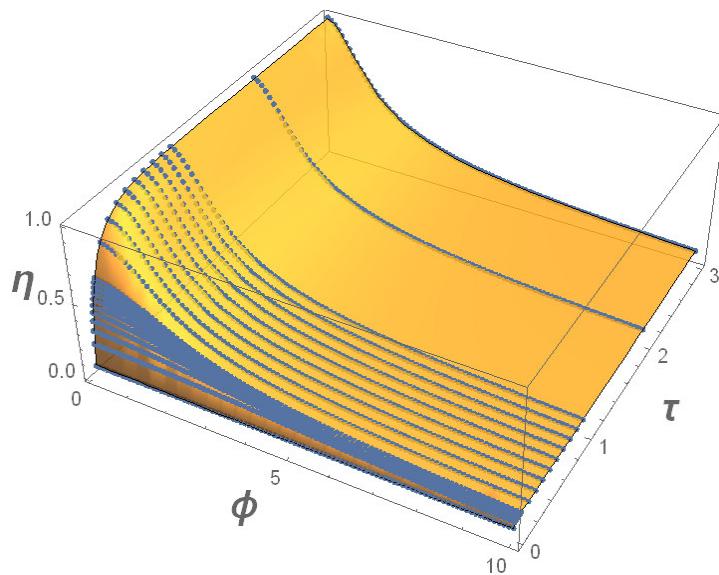
Fonte: Autor próprio

Figura 29 - Gráfico de ajuste da Equação 42



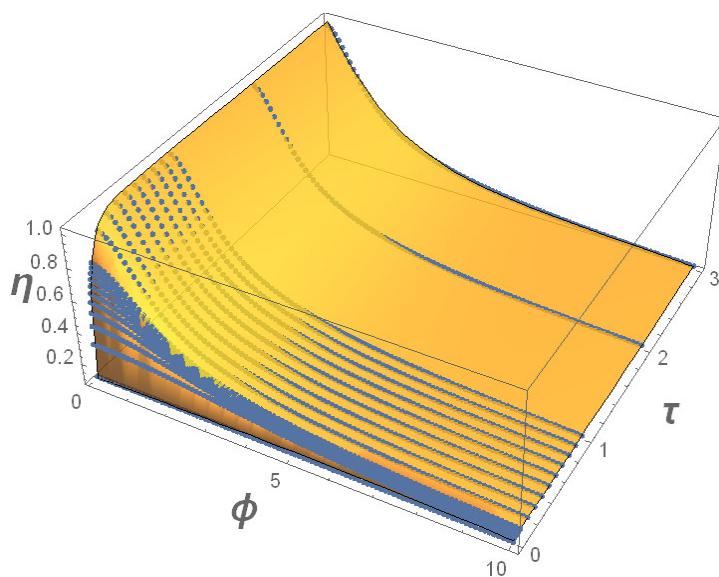
Fonte: Autor próprio

Figura 30 - Gráfico de ajuste da Equação 43



Fonte: Autor próprio

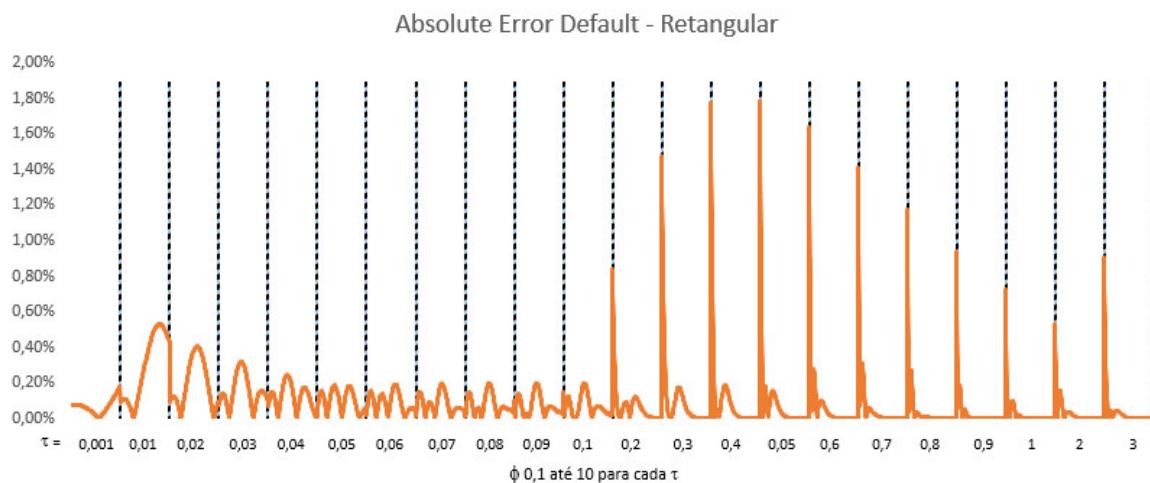
Figura 31 - Gráfico de ajuste da Equação 44



Fonte: Autor próprio

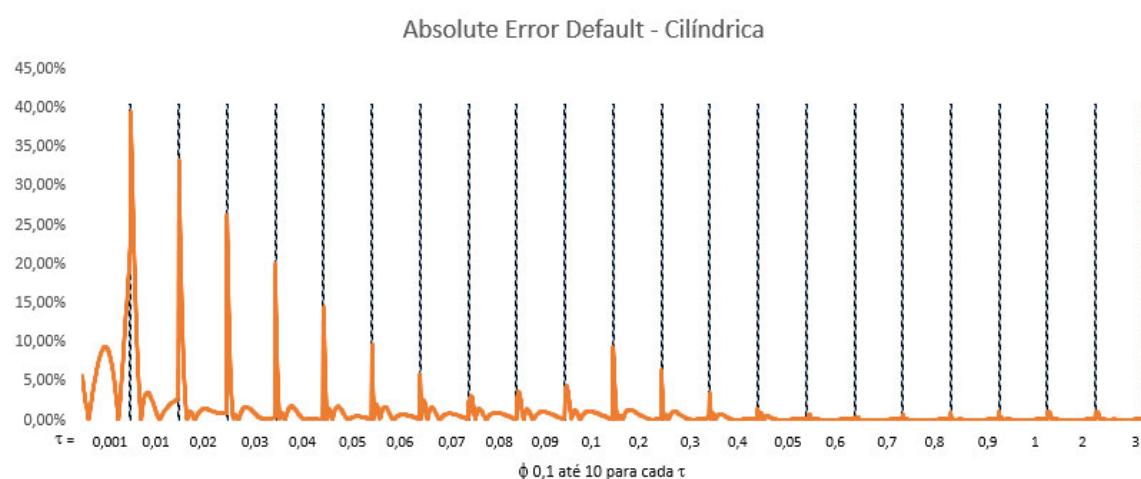
## APÊNDICE B - Gráficos do comportamento do erro percentual relativo das equações

Figura 32 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 27



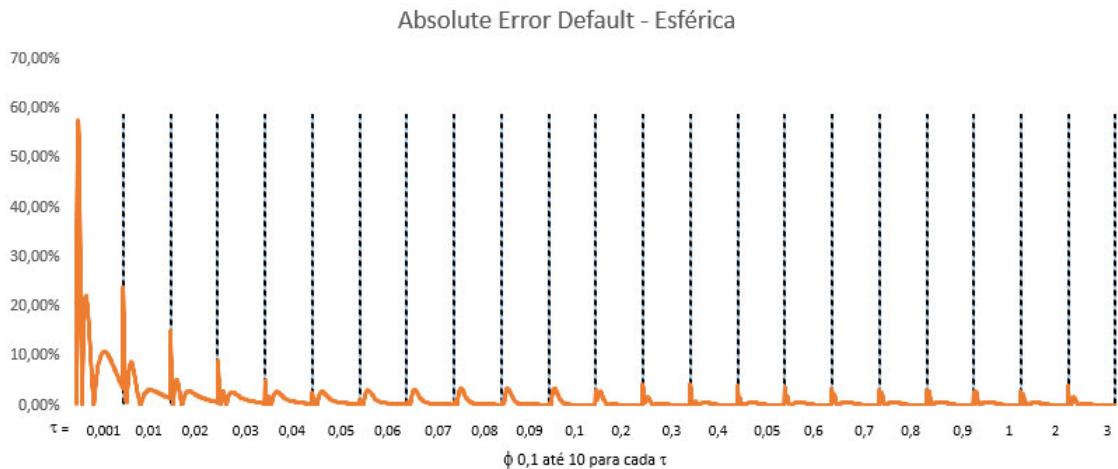
Fonte: Autor próprio

Figura 33 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 28



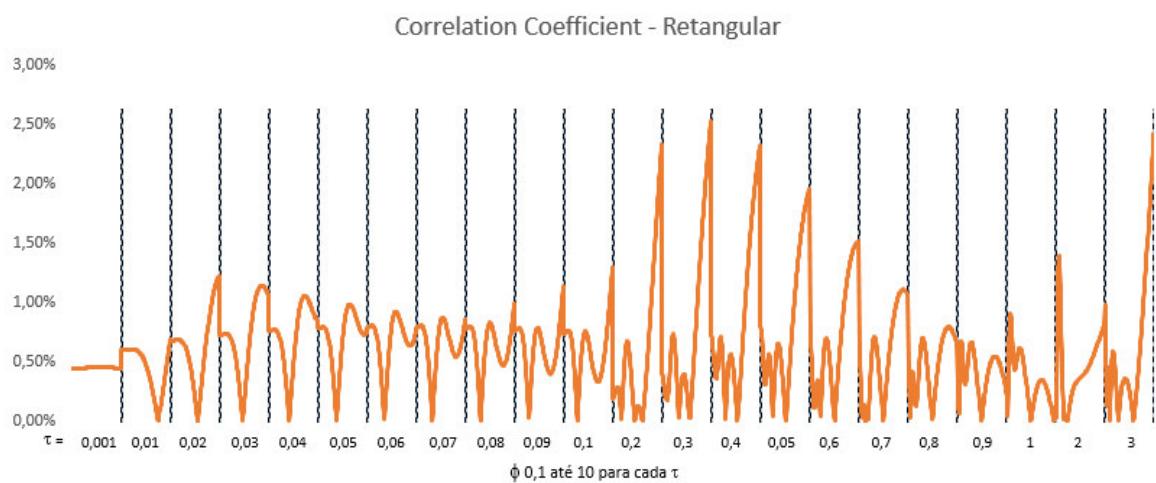
Fonte: Autor próprio

Figura 34 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 29



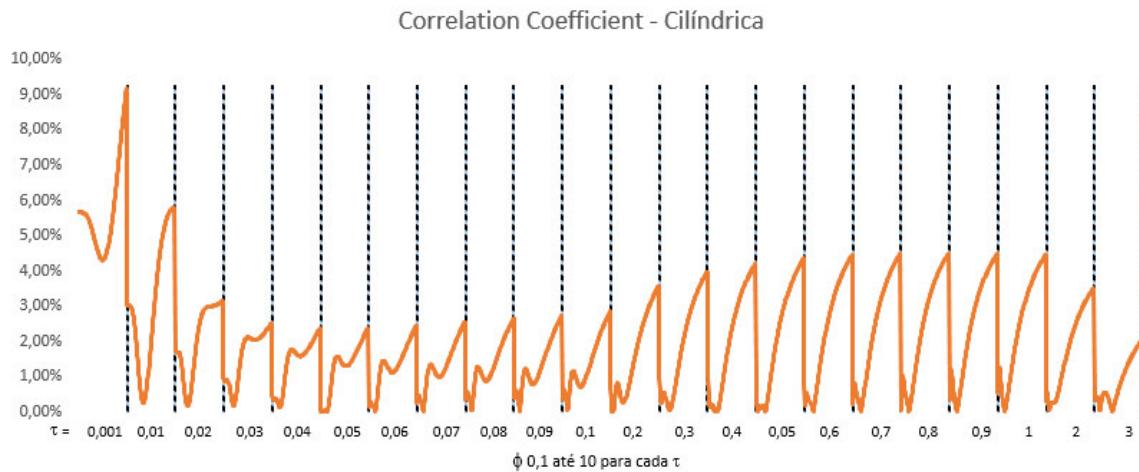
Fonte: Autor próprio

Figura 35 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 30



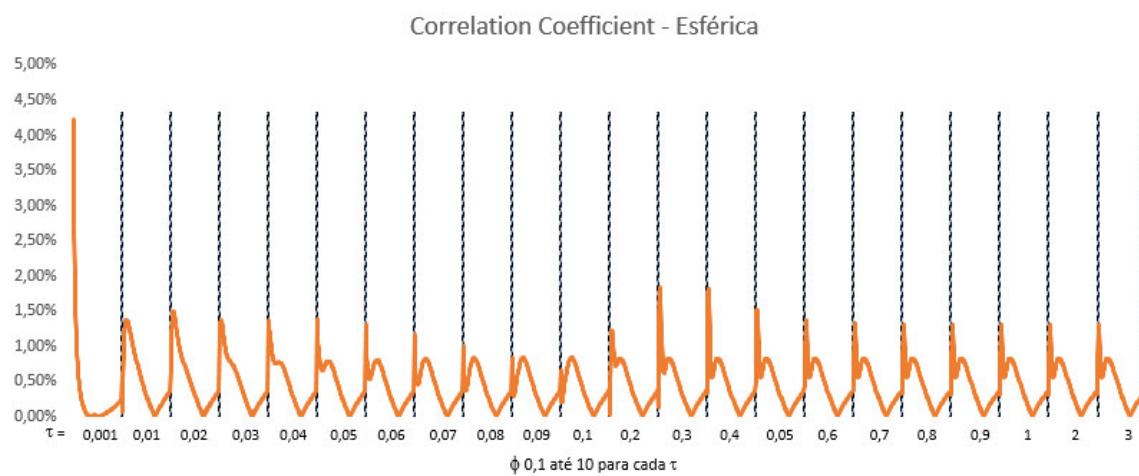
Fonte: Autor próprio

Figura 36 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 31



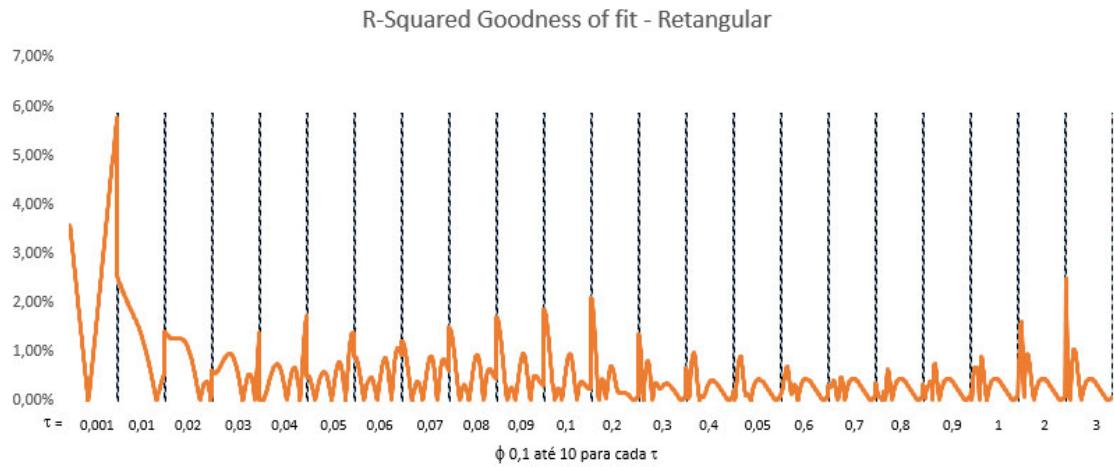
Fonte: Autor próprio

Figura 37 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 32



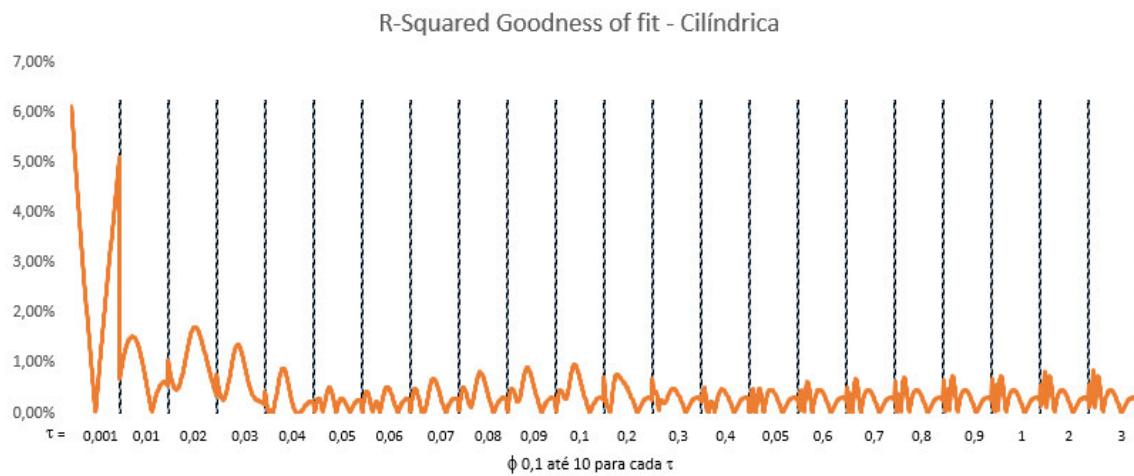
Fonte: Autor próprio

Figura 38 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 33



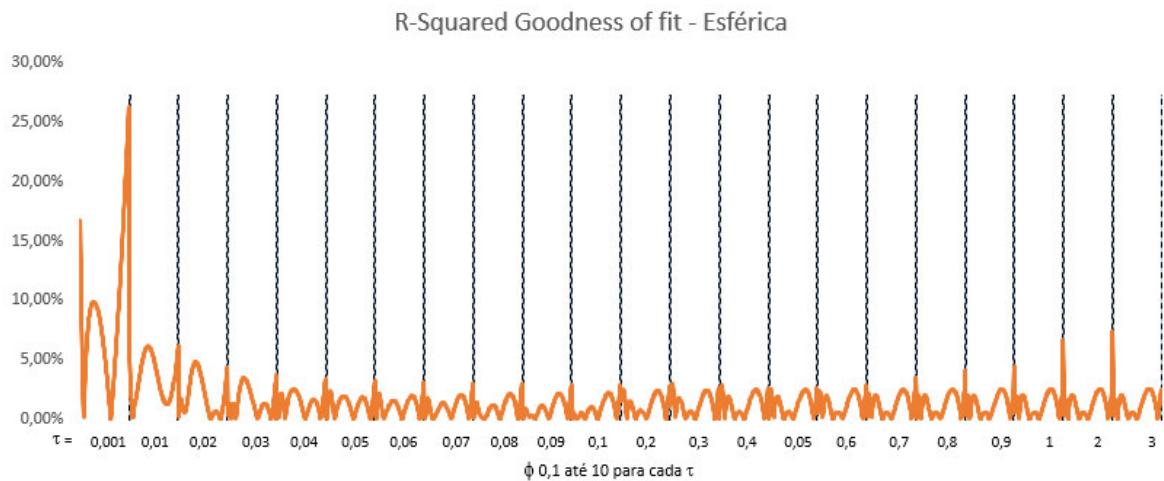
Fonte: Autor próprio

Figura 39 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 34



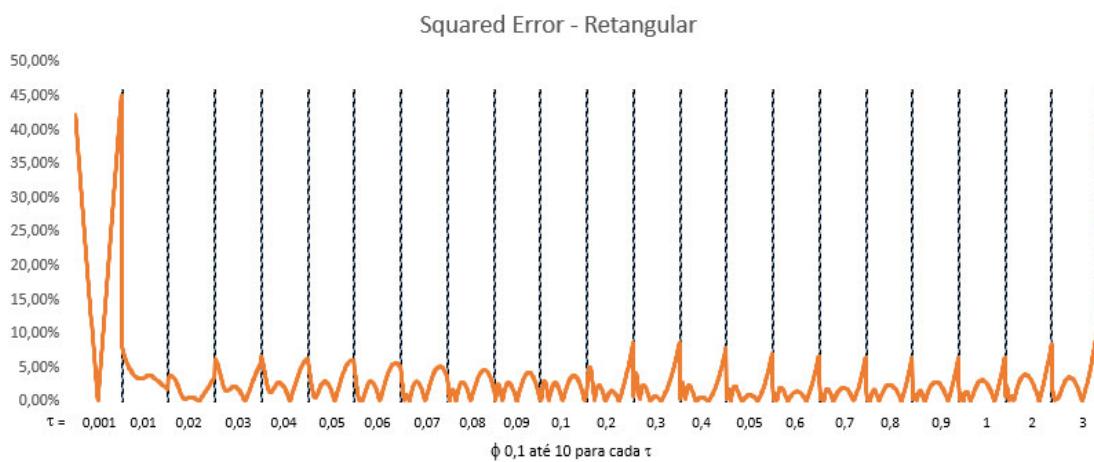
Fonte: Autor próprio

Figura 40 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 35



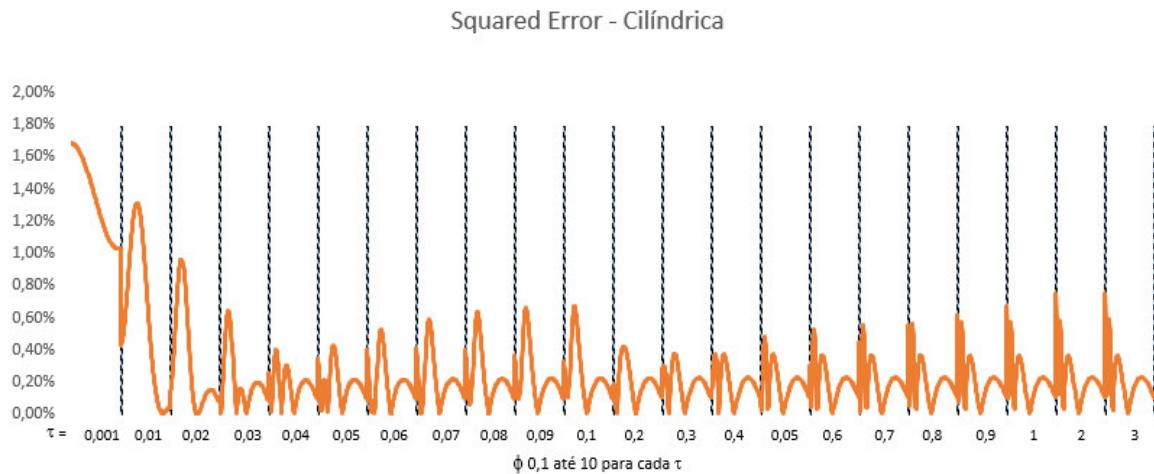
Fonte: Autor próprio

Figura 41 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 36



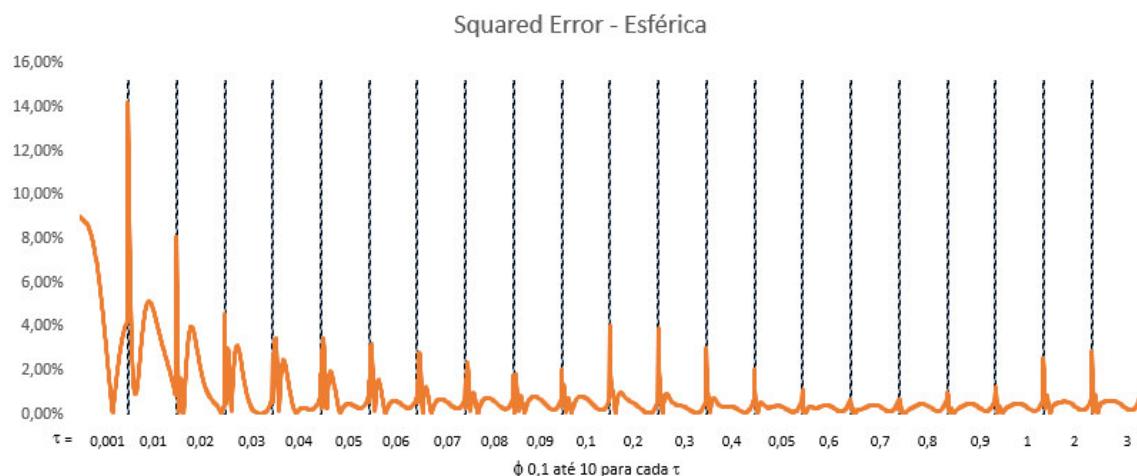
Fonte: Autor próprio

Figura 42 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 37



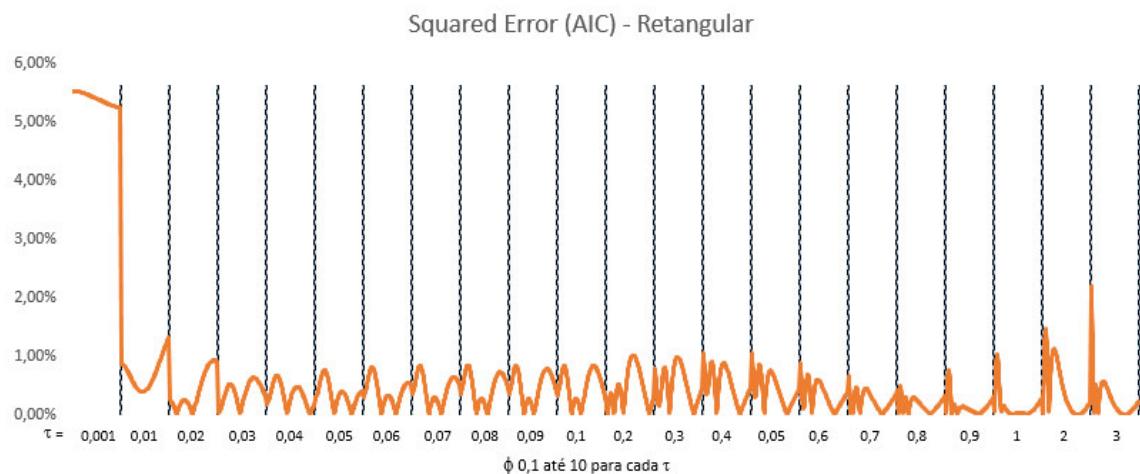
Fonte: Autor próprio

Figura 43 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 38



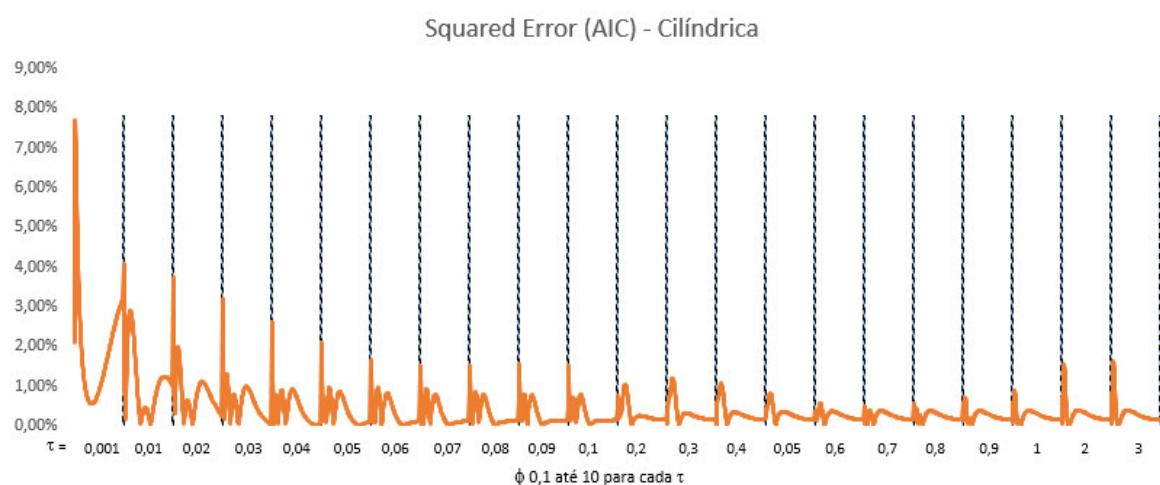
Fonte: Autor próprio

Figura 44 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 39



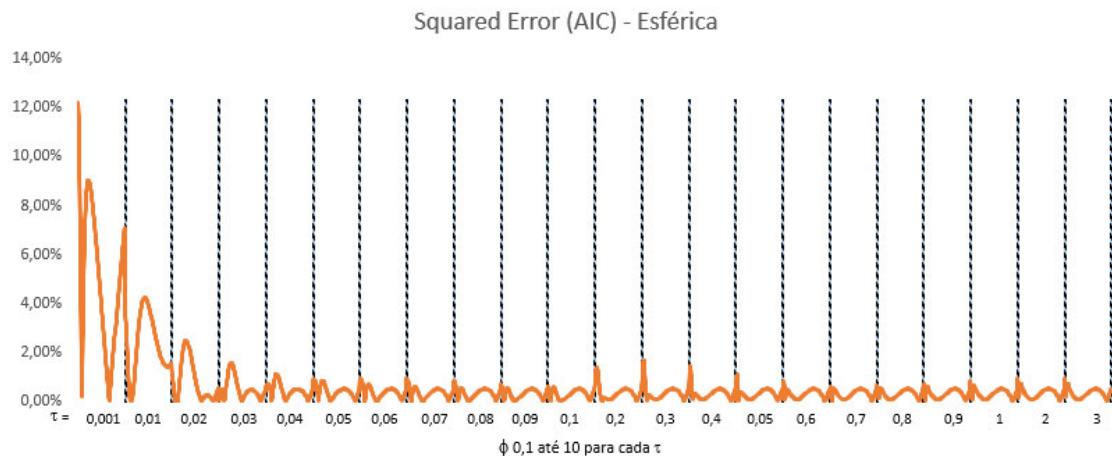
Fonte: Autor próprio

Figura 45 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 40



Fonte: Autor próprio

Figura 46 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 41



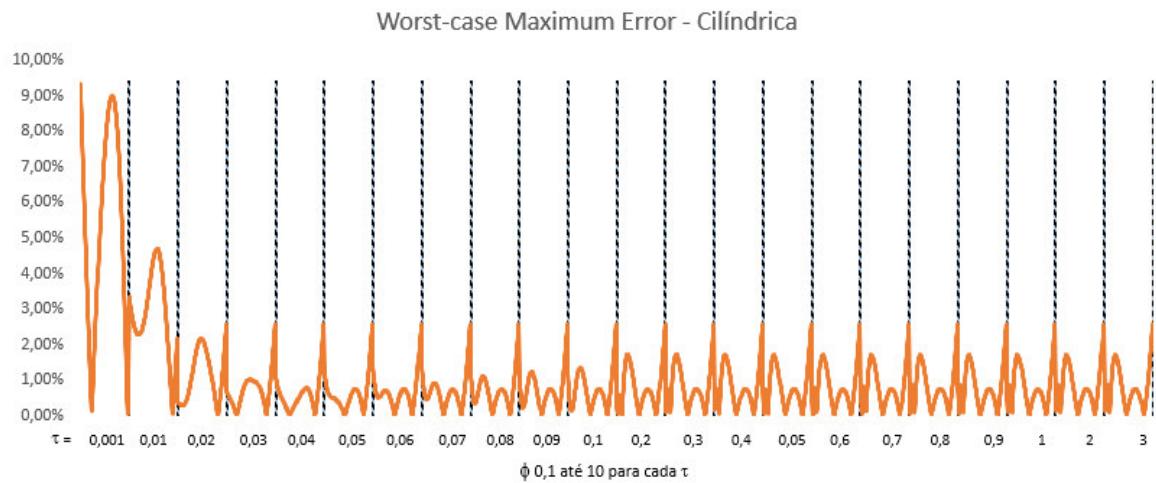
Fonte: Autor próprio

Figura 47 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 42



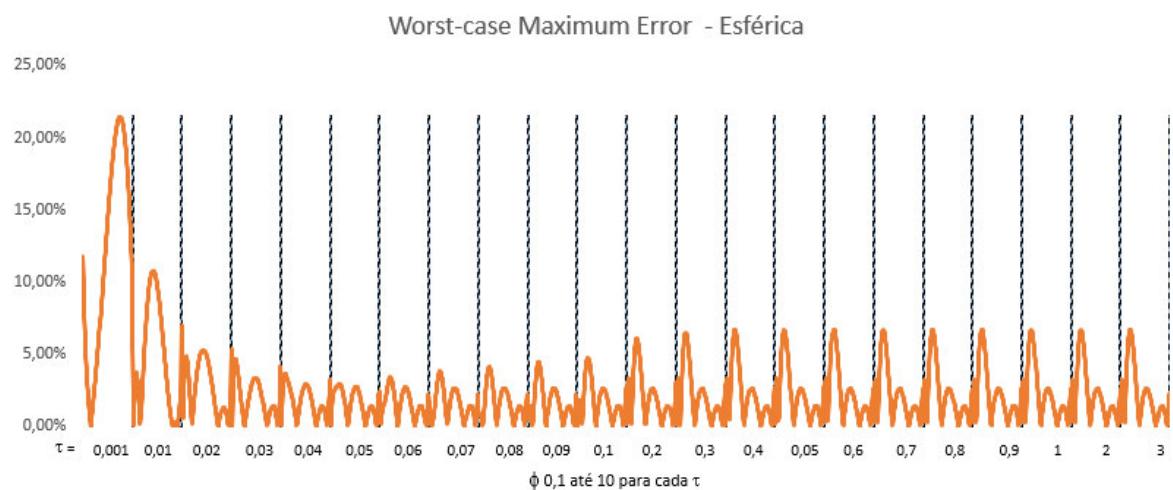
Fonte: Autor próprio

Figura 48 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 43



Fonte: Autor próprio

Figura 49 - Comportamento do erro relativo percentual para a Equação 44



Fonte: Autor próprio