



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCOS ANDRÉ QUEIROZ MACHADO

**OTIMIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DE GÁS NATURAL EM TANQUE DE
COMBUSTÍVEL VEICULAR ATRAVÉS DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS E
CARBONOS ATIVADOS**

FORTALEZA

2025

MARCOS ANDRÉ QUEIROZ MACHADO

OTIMIZAÇÃO DA ADSORÇÃO DE GÁS NATURAL EM TANQUE DE COMBUSTÍVEL
VEICULAR ATRAVÉS DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS E CARBONOS ATIVADOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará – *Campus* Fortaleza, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.

Co-Orientador: Profa. Dra. Andréa da Silva Pereira.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M132o Machado, Marcos André Queiroz.
Otimização da adsorção de gás natural em tanque de combustível veicular através de redes neurais artificiais e carbonos ativados / Marcos André Queiroz Machado. – 2025.
124 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2025.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
Coorientação: Profa. Dra. Andréa da Silva Pereira.
1. Adsorção. 2. Carbonos Ativados. 3. Gás Natural. 4. Redes Neurais Artificiais. I. Título.
CDD 660
-

*Aos meus pais,
Ao meu filho,
Aos meus irmãos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todo amor, força e sabedoria concedidos ao longo de minha vida.

À minha querida mãe, Maria Terezinha, por todo amor e paciência demonstrados em todos os momentos.

Ao meu falecido pai, Honório Machado, pelo incentivo e pela importância atribuída ao conhecimento e à inteligência.

Ao meu orientador, Professor Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena, por todos os ensinamentos, disponibilidade, apoio e incentivo.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Modelagem e Visualização 3D, pela companhia e disponibilidade em todos os momentos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, pelos conhecimentos e ensinamentos compartilhados. Em especial, ao Professor Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves, amigo tricolor.

À minha orientadora de graduação, Professora Dra. Rosilda Benício de Souza, por todos os ensinamentos e pelo acolhimento em minha jornada de iniciação científica.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

*“O estudo em geral, a busca da verdade e da
beleza são domínios nos quais nos é consentido
permanecer crianças ao longo de toda a vida.”*

(Albert Einstein)

RESUMO

Neste estudo, explora-se a aplicação de modelos de inteligência artificial para prever as curvas de desativação energética em leitos de adsorção, compostos por 17 variedades de carbonos ativados, ao longo dos ciclos operacionais de um tanque de combustível veicular. Utilizando dados simulados da adsorção de metano, etano, propano e butano, três métodos de caracterização dos carbonos ativados foram empregados: parâmetros de equilíbrio de Langmuir, distribuição de tamanho de poros completa (PSD Completa) e distribuição de tamanho de poros representativa (PSD Representativa). O modelo de tanque, juntamente com a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), foi iterativamente resolvido no software gPROMS para obter dados ao longo de 200 ciclos de operação. A técnica de *Latin Hypercube Sampling* (LHS) foi utilizada para determinar combinações eficientes das frações molares dos componentes do gás natural, empregadas nos cálculos. Posteriormente, Redes Neurais Artificiais (RNAs) foram treinadas e avaliadas para prever as curvas de desativação energética dos leitos de adsorção, otimizando suas arquiteturas por meio da metodologia *Particle Swarm Optimization* (PSO). Os resultados indicam que as RNAs, treinadas com dados de caracterização mais simplificados, como a PSD Representativa, apresentaram desempenho comparável ou superior aos modelos mais complexos, evidenciando-se como uma abordagem eficaz na predição desse fenômeno. A escolha por modelos mais simples não apenas facilita o treinamento das RNAs, mas também proporciona uma perspectiva valiosa sobre a influência dos diferentes métodos de caracterização dos carbonos ativados nas previsões das variáveis de interesse associadas ao complexo fenômeno da adsorção.

Palavras-chave: Adsorção; Carbonos Ativados; Gás Natural; Redes Neurais Artificiais.

ABSTRACT

In this study, the application of artificial intelligence models to predict energy deactivation curves in adsorption beds composed of 17 different types of activated carbons over the operational cycles of a vehicular fuel tank is explored. Using simulated data from the adsorption of methane, ethane, propane, and butane, three methods of characterizing the activated carbons were employed: Langmuir equilibrium parameters, complete pore size distribution (Complete PSD), and representative pore size distribution (Representative PSD). The tank model, coupled with the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST), was iteratively solved in the gPROMS software to obtain data over 200 operational cycles. The Latin Hypercube Sampling (LHS) technique was used to determine efficient combinations of molar fractions of natural gas components used in calculations. Subsequently, Artificial Neural Networks (ANNs) were trained and evaluated to predict the energy deactivation curves of the adsorption beds, optimizing their architectures through the Particle Swarm Optimization (PSO) methodology. The results indicate that ANNs, trained with simpler characterization data such as Representative PSD, demonstrated comparable or superior performance to more complex models, emerging as an effective approach in predicting this phenomenon. Opting for simpler models not only streamlines the training of ANNs but also provides valuable insights into the influence of different methods of characterizing activated carbons on predictions of variables of interest related to the complex phenomenon of adsorption.

Keywords: Adsorption; Activated Carbons; Natural Gas; Artificial Neural Networks.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	–	Representação usada na termodinâmica clássica da superfície divisória de Gibbs separando a região da interface	20
Figura 2	–	Representação esquemática dos tamanhos de poros	22
Figura 3	–	Esquema de rede neural do tipo RND	27
Figura 4	–	Valor armazenado por um neurônio de uma rede neural	28
Figura 5	–	Efeito de diferentes taxas de aprendizado na convergência em direção ao mínimo global da função	35
Figura 6	–	Diferentes representações de um único sistema, utilizando um modelo devidamente ajustado e outro modelo onde ocorre o <i>overfitting</i>	38
Figura 7	–	Ilustração gráfica do <i>underfitting</i>	40
Figura 8	–	Validação cruzada com 10-dobras	42
Figura 9	–	Modelo de placas paralelas de grafeno	48
Figura 10	–	Fluxograma da obtenção dos modelos de RNA por PSO	58
Figura 11	–	Fluxograma da obtenção dos modelos de RNA pela abordagem heurística	59
Figura 12	–	Histograma dos erros relativos médios para as curvas da validação (PSO)	108
Figura 13	–	Histograma dos erros relativos médios para as curvas da validação (heurística)	109
Figura 14	–	Histograma dos erros relativos médios para as curvas do treinamento (PSO)	110
Figura 15	–	Histograma dos erros relativos médios para as curvas do treinamento (heurística)	111
Figura 16	–	Previsões com a PSD Representativa (PSO)	112
Figura 17	–	Previsões com a PSD Completa (PSO)	113
Figura 18	–	Previsões com a isoterma de Langmuir (PSO)	114
Figura 19	–	Previsões com a PSD Representativa (heurística)	115
Figura 20	–	Previsões com a PSD Completa (heurística)	116
Figura 21	–	Previsões com a isoterma de Langmuir (heurística)	117

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	–	Representação gráfica da função sigmoide	30
Gráfico 2	–	Representação gráfica da função tangente hiperbólica	31
Gráfico 3	–	Representação gráfica das funções ReLU, LReLU e ELU	32
Gráfico 4	–	Representação gráfica da função identidade	33
Gráfico 5	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (ACC10)	64
Gráfico 6	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (ACC10)	64
Gráfico 7	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (ACC10) ...	65
Gráfico 8	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (ACC10) .	65
Gráfico 9	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (ACC15)	66
Gráfico 10	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (ACC15)	66
Gráfico 11	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (ACC15) ...	67
Gráfico 12	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (ACC15) .	67
Gráfico 13	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (ACC20)	68
Gráfico 14	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (ACC20)	68
Gráfico 15	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (ACC20) ...	69
Gráfico 16	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (ACC20) .	69
Gráfico 17	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (ACF15)	70
Gráfico 18	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (ACF15)	70
Gráfico 19	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (ACF15) ...	71
Gráfico 20	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (ACF15) ..	71
Gráfico 21	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (BPL)	72
Gráfico 22	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (BPL)	72
Gráfico 23	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (BPL)	73
Gráfico 24	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (BPL)	73
Gráfico 25	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (DESOREX)	74
Gráfico 26	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (DESOREX)	74
Gráfico 27	–	Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (DESOREX)	75

Gráfico 28	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (DESOREX)	75
Gráfico 29	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (MAXSORB)	76
Gráfico 30	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (MAXSORB)	76
Gráfico 31	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (MAXSORB)	77
Gráfico 32	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (MAXSORB)	77
Gráfico 33	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (NORIT)	78
Gráfico 34	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (NORIT)	78
Gráfico 35	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (NORIT) ...	79
Gráfico 36	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (NORIT) .	79
Gráfico 37	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PC12)	80
Gráfico 38	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PC12)	80
Gráfico 39	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PC12)	81
Gráfico 40	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PC12)	81
Gráfico 41	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PC35)	82
Gráfico 42	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PC35)	82
Gráfico 43	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PC35)	83
Gráfico 44	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PC35)	83
Gráfico 45	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PC58)	84
Gráfico 46	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PC58)	84
Gráfico 47	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PC58)	85
Gráfico 48	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PC58)	85
Gráfico 49	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PC76)	86
Gráfico 50	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PC76)	86
Gráfico 51	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PC76)	87
Gráfico 52	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PC76)	87
Gráfico 53	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PER50)	88
Gráfico 54	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PER50)	88

Gráfico 55	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PER50) ...	89
Gráfico 56	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PER50) ..	89
Gráfico 57	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PICA)	90
Gráfico 58	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PICA)	90
Gráfico 59	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PICA)	91
Gráfico 60	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PICA)	91
Gráfico 61	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (PRA50)	92
Gráfico 62	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (PRA50)	92
Gráfico 63	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (PRA50) ...	93
Gráfico 64	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (PRA50) ..	93
Gráfico 65	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (WKL20) ...	94
Gráfico 66	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (WKL20)	94
Gráfico 67	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (WKL20) ..	95
Gráfico 68	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (WKL20) .	95
Gráfico 69	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do metano (WV1050) .	96
Gráfico 70	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do etano (WV1050)	96
Gráfico 71	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do propano (WV1050)	97
Gráfico 72	– Ajuste de Langmuir para a isoterma de equilíbrio do n-butano (WV1050)	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Parâmetros de LJ para moléculas gasosas	49
Tabela 2	–	Descrição dos parâmetros utilizados pela função PSO	61
Tabela 3	–	Intervalos de valores mínimos e máximos utilizados pela função PSO ...	62
Tabela 4	–	Parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir dos 17 carbonos ativados	63
Tabela 5	–	Volumes específicos do carbono comercial ACC10	64
Tabela 6	–	Volumes específicos do carbono comercial ACC15	66
Tabela 7	–	Volumes específicos do carbono comercial ACC20	68
Tabela 8	–	Volumes específicos do carbono comercial ACF15	70
Tabela 9	–	Volumes específicos do carbono comercial BPL	72
Tabela 10	–	Volumes específicos do carbono comercial DESOREX	74
Tabela 11	–	Volumes específicos do carbono comercial MAXSORB	76
Tabela 12	–	Volumes específicos do carbono comercial NORIT	78
Tabela 13	–	Volumes específicos do carbono comercial PC12	80
Tabela 14	–	Volumes específicos do carbono comercial PC35	82
Tabela 15	–	Volumes específicos do carbono comercial PC58	84
Tabela 16	–	Volumes específicos do carbono comercial PC76	86
Tabela 17	–	Volumes específicos do carbono comercial PER50	88
Tabela 18	–	Volumes específicos do carbono comercial PICA	90
Tabela 19	–	Volumes específicos do carbono comercial PRA50	92
Tabela 20	–	Volumes específicos do carbono comercial WKL20	94
Tabela 21	–	Volumes específicos do carbono comercial WV1050	96
Tabela 22	–	Volumes de poros para a PSD Completa nos 17 carbonos ativados comerciais	98
Tabela 23	–	Volumes de poros para a PSD Representativa nos 17 carbonos ativados comerciais	99
Tabela 24	–	Valores máximos e mínimos e combinações calculadas por LHS	100
Tabela 25	–	Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Representativa (PSO)	102
Tabela 26	–	Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Completa (PSO)	102

Tabela 27	– Hiperparâmetros do modelo de RNA para a isoterma de Langmuir (PSO)	102
Tabela 28	– Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Representativa (heurística)	103
Tabela 29	– Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Completa (heurística)	103
Tabela 30	– Hiperparâmetros do modelo de RNA para a isoterma de Langmuir (heurística)	103
Tabela 31	– Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Representativa (PSO)	105
Tabela 32	– Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Completa (PSO) ...	105
Tabela 33	– Eficiências energéticas teórica e prevista com a isoterma de Langmuir (PSO)	105
Tabela 34	– Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Representativa (heurística)	106
Tabela 35	– Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Completa (heurística)	106
Tabela 36	– Eficiências energéticas teórica e prevista com a isoterma de Langmuir (heurística)	106
Tabela 37	– Análise detalhada dos coeficientes de determinação dos modelos (PSO)	118
Tabela 38	– Análise detalhada dos coeficientes de determinação dos modelos (heurística)	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Adadelta	<i>Adaptive Delta</i>
Adagrad	<i>Adaptive Gradient Algorithm</i>
Adam	<i>Adaptive Moment Estimation</i>
Adaline	<i>Adaptive Linear Element</i>
AM	Aprendizado de Máquina
ANN	<i>Artificial Neural Networks</i>
ARPA-E	<i>Advanced Research Projects Agency-Energy</i>
BNDSOL	<i>Bounded Nonlinear Differential Solver</i>
DASOLV	<i>Differential-Algebraic Solver</i>
DOE	<i>Department of Energy</i>
ELU	<i>Exponential Linear Unit</i>
RND	Rede Neural Direta
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
GNV	Gás Natural Veicular
IA	Inteligência Artificial
IAST	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LHS	<i>Latin Hypercube Sampling</i>
LReLU	<i>Leaky Rectified Linear Unit</i>
LJ	Lennard-Jones
MLP	<i>Multilayer Perceptron</i>
MOVE	<i>Methane Opportunities for Vehicular Energy</i>
MRE	<i>Mean Relative Error</i>
MSE	<i>Mean Squared Error</i>
PSD	<i>Pore Size Distribution</i>
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i>
ReLU	<i>Rectified Linear Unit</i>
RNA	Rede Neural Artificial
TraPPE	<i>Transferable Potentials for Phase Equilibria</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Considerações iniciais	17
1.2	Objetivo geral	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1	Adsorção	19
2.1.1	Princípios	19
2.1.2	Características dos materiais adsorventes	21
2.1.2.1	<i>Carbonos ativados</i>	22
2.1.3	Equilíbrio de adsorção	23
2.1.3.1	<i>Isoterma de Langmuir</i>	24
2.2	Gás Natural	25
2.2.1	Gás Natural Veicular (GNV)	25
2.3	Rede Neural Artificial (RNA)	27
2.3.1	Rede Neural Direta (RND)	27
2.3.1.1	<i>Multilayer Perceptron (MLP)</i>	28
2.3.2	Funções de ativação	29
2.3.2.1	<i>Função Sigmoide</i>	30
2.3.2.2	<i>Função Tangente Hiperbólica</i>	31
2.3.2.3	<i>Função ReLU (Rectified Linear Unit)</i>	31
2.3.2.4	<i>Função Identidade</i>	33
2.3.3	Retropropagação	33
2.3.4	Taxa de aprendizado	35
2.3.5	Overfitting	37
2.3.6	Underfitting	38
2.3.7	Validação Cruzada	41
2.3.7.1	<i>Validação Cruzada com k-dobras</i>	41
2.3.7.2	<i>Métricas de avaliação de desempenho</i>	42
2.3.8	Hiperparâmetros	43
2.3.9	Scikit-learn: MLPRegressor	45
3	METODOLOGIA	48
3.1	Modelos e detalhes computacionais	48
3.1.1	Modelos moleculares	48

3.1.2	Adsorção monocomponente em carbonos ativados comerciais	50
3.1.2.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	50
3.1.2.2	<i>Distribuição completa de poros (PSD Completa)</i>	51
3.1.2.3	<i>Distribuição representativa de poros (PSD Representativa)</i>	51
3.1.3	Planejamento experimental	52
3.1.4	Modelo de predição de equilíbrio de mistura	53
3.1.5	Modelo de tanque de carga e descarga	55
3.1.6	Rede Neural Artificial (RNA)	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1	Isoterma de Langmuir	62
4.1.1	<i>ACC10</i>	63
4.1.2	<i>ACC15</i>	65
4.1.3	<i>ACC20</i>	67
4.1.4	<i>ACF15</i>	69
4.1.5	<i>BPL</i>	71
4.1.6	<i>DESOREX</i>	73
4.1.7	<i>MAXSORB</i>	75
4.1.8	<i>NORIT</i>	77
4.1.9	<i>PC12</i>	79
4.1.10	<i>PC35</i>	81
4.1.11	<i>PC58</i>	83
4.1.12	<i>PC76</i>	85
4.1.13	<i>PER50</i>	87
4.1.14	<i>PICA</i>	89
4.1.15	<i>PRA50</i>	91
4.1.16	<i>WKL20</i>	93
4.1.17	<i>WV1050</i>	95
4.2	PSD Completa	97
4.3	PSD Representativa	99
4.4	Planejamento experimental	100
4.5	Particle Swarm Optimization (PSO) e Abordagem Heurística	101
4.6	Comparação entre os métodos de caracterização	119
5	CONCLUSÕES	120
	REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Recentemente, observa-se um aumento significativo na busca por alternativas mais eficientes e sustentáveis para armazenar gases, como hidrogênio e gás natural, no contexto energético global. O uso de meios porosos, como leitos de adsorção, para armazenar esses gases tem surgido como uma opção promissora e viável (Chen *et al.*, 2022). Dentre os materiais porosos empregados, merecem destaque os carbonos ativados, os quais têm demonstrado uma eficácia significativa na capacidade de adsorção de gases (Peixoto, 2020). Contudo, assegurar a eficácia e segurança desses sistemas demanda uma compreensão e previsão das variáveis envolvidas no processo de adsorção, um fenômeno complexo que engloba a interação entre moléculas de fluidos e a superfície do adsorvente. Essa interação é afetada por diversas variáveis, incluindo temperatura, pressão, propriedades físico-químicas do adsorvente e características do fluido a ser armazenado (Sreedhar *et al.*, 2017). Modelar e prever o comportamento dessas variáveis representam desafios persistentes, dada a sua natureza não linear e a interdependência entre elas. A complexidade dos sistemas de carbonos ativados demanda o desenvolvimento contínuo de modelos matemáticos e algoritmos de previsão mais sofisticados, capazes de capturar com precisão as sutilezas das interações moleculares.

Os carbonos ativados são materiais extremamente porosos, obtidos por meio da ativação de precursores ricos em carbono. Sua estrutura porosa confere uma área de superfície interna considerável, tipicamente na ordem de 500 a 3000 m^2/g , possibilitando uma adsorção seletiva eficaz de gases e moléculas (de Oliveira *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2018). Essa propriedade notável é crucial em diversas aplicações, que vão desde a purificação de água até a remoção de poluentes atmosféricos e o armazenamento de energia (Ayinla *et al.*, 2019). A flexibilidade desses materiais se manifesta na capacidade de ajustar suas propriedades para diferentes tamanhos e tipos de moléculas gasosas, tornando-os componentes essenciais em soluções ambientais e industriais (Shafeeyan *et al.*, 2010). Ao empregar carbonos ativados como adsorventes em sistemas de adsorção, surgem diversas oportunidades para otimizar os processos de adsorção em gases. A capacidade de ajustar a estrutura dos carbonos ativados, por meio da variação de precursores e métodos de ativação, possibilita a criação de materiais personalizados com propriedades adsorventes específicas, viabilizando uma adaptação mais precisa às exigências operacionais, incluindo pressão e temperatura, bem como às características intrínsecas do gás armazenado (Chen *et al.*, 2022).

As Redes Neurais Artificiais (RNAs), que se inspiram na estrutura neural do cérebro humano, têm se revelado instrumentos poderosos para a modelagem de sistemas complexos e a previsão de variáveis em conjuntos de dados extensos e multidimensionais (Jo *et al.*, 2020). Por meio de algoritmos de aprendizado de máquina, essas redes têm a capacidade de reconhecer padrões e estabelecer relações não lineares entre as variáveis de entrada e saída do processo de adsorção. Essa habilidade permite que as RNAs extraiam informações valiosas de conjuntos de dados provenientes de experimentação ou simulação computacional, resultando em previsões precisas, confiáveis e com menor custo computacional diante da necessidade de resolver sistemas de equações com elevada complexidade (Nelles, 2001).

A aplicação de RNAs para prever a adsorção de gases em carbonos ativados amplia consideravelmente essa abordagem. A combinação da capacidade de aprendizado das RNAs com as propriedades ajustáveis dos carbonos ativados possibilita a criação de modelos de previsão avançados e precisos (Pai; Prasad; Rajendran, 2020). Esses modelos têm o potencial de fornecer insights fundamentais sobre a influência de diferentes parâmetros, tanto do material adsorvente quanto do sistema de adsorção, no comportamento da adsorção de gases.

Este trabalho apresenta uma abordagem inovadora no campo do armazenamento de gases para aplicações veiculares, destacando a utilização de RNAs na previsão de variáveis fundamentadas em dados obtidos por simulações moleculares e diretamente relacionadas aos ciclos de operação do tanque de combustível (enchimento do gás, armazenamento e liberação). As RNAs foram otimizadas por PSO (Enxame de Partículas), um algoritmo de otimização inspirado no comportamento coletivo de animais, como bandos de aves e cardumes de peixes. Durante o treinamento dos modelos, foi comprovada a eficácia do uso da PSD Representativa, uma distribuição de tamanho de poros selecionados para caracterizar eficientemente os carbonos ativados utilizados como adsorventes em leitos de adsorção.

1.2 Objetivo geral

O objetivo principal deste estudo é desenvolver e implementar modelos avançados de inteligência artificial (IA) para prever a adsorção de gás natural em carbonos ativados, utilizados como adsorventes em leitos de adsorção durante os ciclos de carga e descarga de um tanque de combustível veicular. Ao atingir esse objetivo, busca-se otimizar o armazenamento de gases por meio de modelos preditivos eficientes de IA, que emergem como uma alternativa ao alto custo de experimentos práticos e à elevada demanda computacional necessária para a resolução de complexos sistemas multivariáveis.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Adsorção

2.1.1 Princípios

A adsorção é um fenômeno que descreve como as moléculas presentes em um ambiente fluido (adsorbato) têm uma tendência a se ligarem à superfície de um sólido (adsorvente). Essa propriedade fundamental da matéria surge devido às forças atrativas entre as moléculas. Essencialmente, um campo de força é criado perto da superfície sólida, resultando em uma região de baixa energia potencial. Isso leva a uma densidade molecular maior próxima à superfície do sólido em comparação com o seio do fluido (*bulk*). Em sistemas com mais de um componente, a composição da camada superficial pode ser diferente da fase *bulk* devido à adsorção seletiva dos diferentes componentes com suas afinidades distintas (Ruthven, 2000).

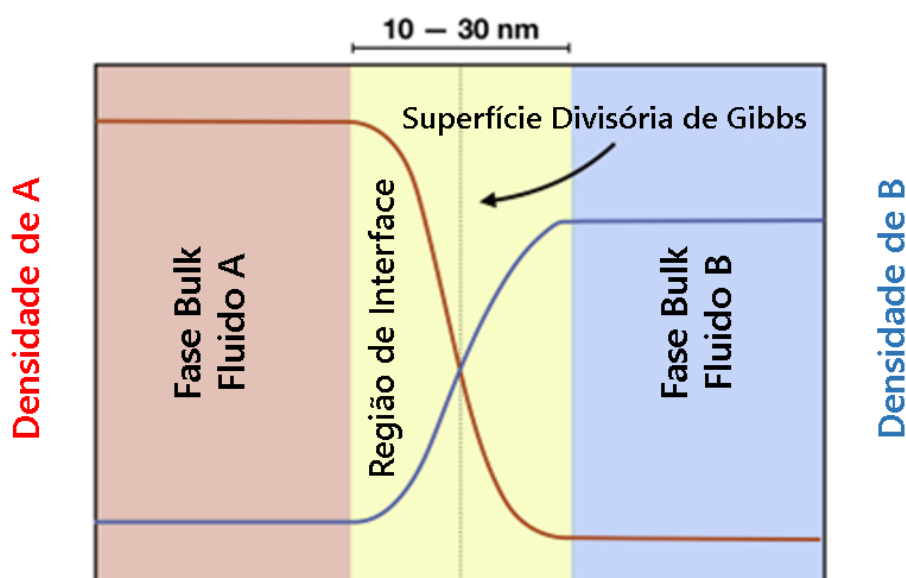
O líquido ou gás em contato com o material adsorvente é conhecido como adsorvivo de Gibbs, e sua captura é maior quando o sólido possui uma área de superfície elevada. Quando a adsorção acontece através das forças de London-van der Waals entre o sólido e o adsorbato, é chamada de adsorção física. Por outro lado, se as forças responsáveis pela adsorção estão relacionadas com as forças de ligação química, é chamada de quimissorção. Quando as partículas previamente adsorvidas na superfície do sólido são liberadas e retornam à fase *bulk*, esse processo é denominado de dessorção. Quando a taxa de dessorção equivale à taxa de adsorção, estabelece-se uma situação de equilíbrio dinâmico no sistema, onde as forças que regem esses processos atingem um delicado balanço (Chiou, 2003).

A quantidade de energia associada à quimissorção costuma ser significativamente superior em relação à fissorção (adsorção física). Portanto, a adsorção física é mais comum em processos de separação, além de ser um fenômeno exotérmico. Esta dedução pode ser alcançada através de argumentos termodinâmicos simples, considerando que a molécula adsorvida possui, no máximo, duas liberdades de movimento translacional na superfície e, como a liberdade de rotação da espécie adsorvida é sempre menor do que a da molécula em fase gasosa, ocorre uma mudança de entropia negativa ($\Delta S < 0$) durante a adsorção. Para que a adsorção ocorra de forma significativa, a mudança de energia livre também deve ser negativa, sendo, portanto, um processo espontâneo. Sendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia deve necessariamente ser negativa, ou seja, a adsorção é exotérmica (Ruthven, 1984).

Quando um gás ou vapor é retido em uma superfície sólida que anteriormente estava vazia ou em seus poros, a quantidade de gás adsorvida está diretamente relacionada com a quantidade de massa sólida presente. A quantidade de gás capturado também é influenciada pela temperatura (T), pela pressão parcial de equilíbrio do gás (P) e pelas propriedades tanto do sólido quanto do gás em questão. Em uma temperatura específica, a quantidade de gás adsorvida por unidade de massa do sólido (representada como Q) depende exclusivamente da pressão do gás (P). A relação entre Q e P em uma determinada temperatura é chamada de isoterma de adsorção (Chiou, 2003).

J. Willard Gibbs expressou matematicamente uma superfície para representar a interface entre o adsorvente e o adsorbato considerando que esta apresenta área superficial, mas sem volume (uma superfície divisória) e que todas as variáveis termodinâmicas da superfície são consideradas de modo a capturar todos os efeitos da interface (Elliott, 2020). Este é um conceito importante de entender, pois diferencia a quantidade adsorvida em excesso, que é uma grandeza que considera apenas as moléculas e energia presentes na fase adsorvida, da quantidade adsorvida absoluta, que considera também os elementos presentes na fase *bulk*. A grandeza padrão aplicada para expressar a quantidade adsorvida em excesso, conforme a abordagem de Gibbs, é amplamente empregada em dispositivos de adsorção e frequentemente utilizada em variados estudos científicos (Peixoto, 2020). A Figura 1 apresenta um diagrama da superfície divisória de Gibbs, bem como o comportamento da densidade de fluidos com relação à distância da fase *bulk* até a superfície do adsorvente.

Figura 1 – Representação usada na termodinâmica clássica da superfície divisória de Gibbs separando a região da interface.



Fonte: Adaptado de McClure, Berg e Armstrong (2019).

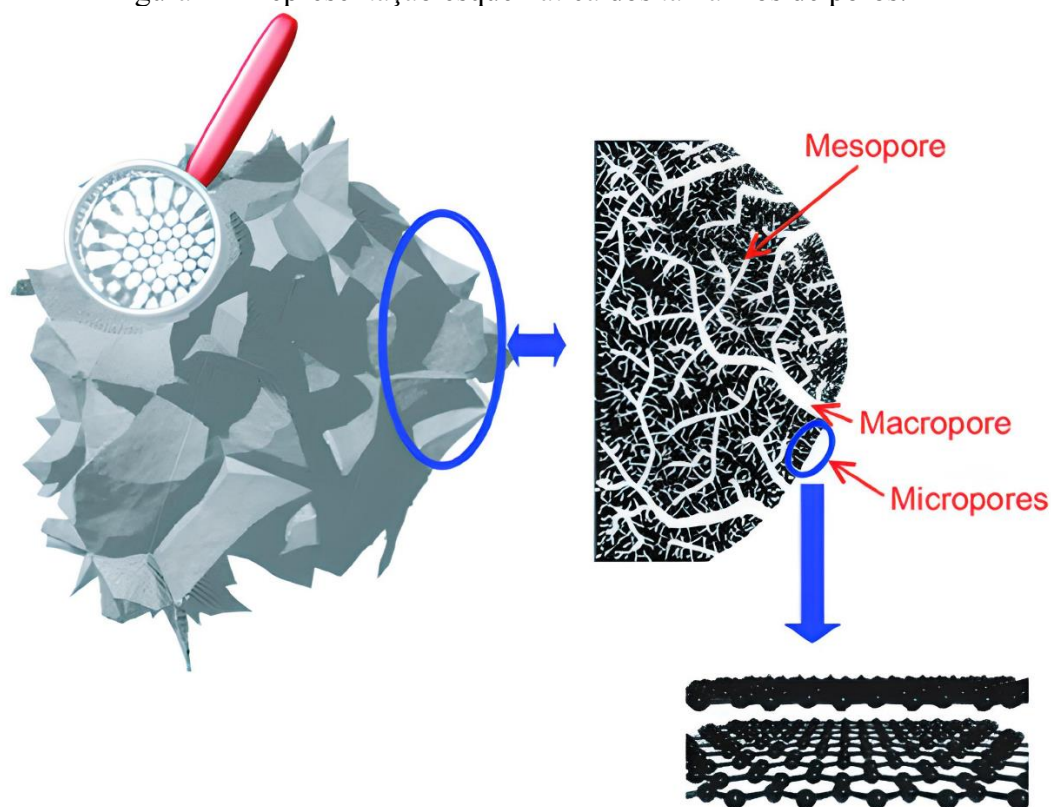
2.1.2 Características dos materiais adsorventes

O tipo de adsorvente utilizado desempenha um papel crucial, uma vez que influencia diretamente na capacidade e velocidade de adsorção. Esses aspectos são fortemente influenciados pelas características físico-químicas do adsorvente, tais como a área superficial disponível, a porosidade, o volume específico dos poros, a distribuição dos tamanhos dos poros, a presença de grupos funcionais na superfície do adsorvente e a composição do material a partir do qual ele foi originado. De forma geral, a quantidade adsorvida é diretamente proporcional ao volume de poros pequenos e à área superficial (Nascimento *et al.*, 2000).

A classificação dos poros é uma etapa essencial na compreensão e caracterização de materiais sólidos porosos, incluindo catalisadores, adsorventes, óxidos, carbonos, zeólitos, polímeros orgânicos, solos e outros. Várias abordagens literárias são usadas para categorizar os poros, mas alcançar uma classificação universal para todas as substâncias porosas é desafiador. O objetivo dessas classificações é agrupar os poros com base em características comuns, como estrutura, tamanho, acessibilidade e forma. Ao organizar os poros dessa forma, podemos compreender melhor sua natureza e seu impacto nas propriedades e desempenho dos materiais sólidos porosos. Conforme as diretrizes estabelecidas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os materiais que apresentam porosidade são classificados em categorias distintas, as quais se fundamentam no tamanho dos poros: ultramicroporos (com diâmetro inferior a 0,7 nm), supermicroporos (com diâmetro entre 0,7 e 2 nm), microporos (com diâmetro inferior a 2 nm), mesoporos (com diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos (com diâmetro superior a 50 nm) (Zdravkov *et al.*, 2007).

Microporos são poros muito pequenos, com dimensões semelhantes às das moléculas que estão sendo adsorvidas. A adsorção física que ocorre nesses microporos é caracterizada pelo preenchimento em massa do espaço disponível para adsorção. Os microporos têm um volume tão baixo que a interação entre o adsorvente (o material sólido poroso) e o adsorbato (a substância que está sendo adsorvida) é tão forte que pode ser considerada como se estivessem na mesma fase, ou seja, agindo como uma única fase no processo de adsorção. Na faixa mesoporosa, encontramos poros com uma superfície específica altamente desenvolvida, onde ocorre a adsorção tanto de monomoléculas como de polimoléculas. Quando se trata de macromoléculas, a adsorção é mais significativa nos mesoporos em comparação com os microporos. Nos macroporos o processo de adsorção é insignificante e os processos de transporte ocorrem predominantemente (Zdravkov *et al.*, 2007). A Figura 2 ilustra de forma esquemática as três principais dimensões de poros que ocorrem em uma estrutura molecular.

Figura 2 – Representação esquemática dos tamanhos de poros.



Fonte: Celzard *et al.* (2007).

2.1.2.1 Carbonos ativados

Os carbonos ativados são materiais notáveis, caracterizados por uma estrutura porosa desenvolvida por meio de processos de ativação, seja química ou física. Essa porosidade é criada pela remoção de elementos não-carbono do material de base, resultando em uma rede tridimensional de cavidades e canais que conferem características únicas a esses materiais. A capacidade de ajustar a estrutura porosa durante a ativação os torna altamente versáteis e adaptáveis a diversas aplicações (Shafeeyan *et al.*, 2010).

A característica mais marcante dos carbonos ativados é sua habilidade ímpar de adsorção. A vasta área superficial, proveniente da intrincada estrutura porosa, permite que capturem seletivamente moléculas, íons e partículas do ambiente (Marsh; Reinoso, 2006). Essa propriedade é a base de sua aplicabilidade em diversas áreas, como a purificação de água, onde removem impurezas orgânicas, produtos químicos tóxicos e microrganismos prejudiciais. No tratamento do ar, têm um papel essencial na eliminação eficiente de poluentes e compostos voláteis indesejados. Na medicina, são empregados em filtros de máscaras protetoras contra partículas transportadas pelo ar, além de atuarem no tratamento de intoxicações e overdoses por adsorção seletiva (Burchell, 1999).

A elevada área superficial dos carbonos ativados, resultante de sua extensa rede de poros, proporciona locais de adsorção favoráveis para as moléculas do gás natural. Este gás é adsorvido nas superfícies ativas dos poros e interage com os átomos de carbono por meio das forças de van der Waals. A afinidade do carbono pelos componentes do gás natural, influenciada por fatores como o tamanho dos poros e os grupos funcionais na superfície, afeta sua capacidade de adsorção (Kumar *et al.*, 2017).

A estabilidade química a longo prazo, a versatilidade estrutural, os baixos custos de produção e a capacidade de ajustar a porosidade através de diversos métodos fazem dos materiais de carbono excelentes adsorventes principais para armazenar gás natural em veículos. A fixação do metano, principal componente do gás, na superfície do carbono é principalmente devido às forças de dispersão, já que o metano não possui um dipolo permanente ou momento de quadrupolo para interações eletrostáticas (Kumar *et al.*, 2017).

2.1.3 Equilíbrio de adsorção

A obtenção de informações relevantes sobre o projeto e a avaliação de um procedimento de separação por adsorção requerem a presença de uma harmonia proporcional entre a quantidade de substância adsorvente (sólido) e a substância adsorvida (soluto) presente no líquido. Quando o material adsorvente interage com o líquido que contém o componente adsorvido, o processo de adsorção é iniciado e continua até que um estado de equilíbrio seja atingido. Nesse estágio, a quantidade do soluto na fase líquida permanece constante, sinalizando o alcance do equilíbrio do sistema. Nesta etapa, é avaliado o potencial do adsorvente em realizar a adsorção (Nascimento *et al.*, 2000).

Compreender o equilíbrio de adsorção é fundamental, independentemente do número de componentes no sistema, para avaliar a capacidade de um adsorvente sólido acomodar substâncias. Isso é essencial tanto para analisar a velocidade de adsorção em sistemas com uma ou múltiplas substâncias, quanto para compreender o equilíbrio em sistemas complexos. Através da análise das informações sobre equilíbrio e características de adsorção do adsorvente e adsorbato, é possível utilizar modelos de isotermas de adsorção para descrever suas interações a uma temperatura constante. Essa compreensão é crucial para prever os mecanismos de adsorção em diversos sistemas. Geralmente, a modelagem das isotermas, por meio de uma abordagem matemática linear, permite antecipar o comportamento global de adsorção (Al-Ghouti; Da'Ana, 2020).

2.1.3.1 Isoterma de Langmuir

A equação modelo de Langmuir constitui um método estatístico utilizado para fornecer uma descrição quantitativamente precisa do processo de adsorção. Essa equação estabelece uma relação direta entre a quantidade de substância adsorvida por uma dada quantidade de adsorvente e a concentração da substância na solução, mantendo a temperatura constante. É uma das mais utilizadas para representar processos de adsorção, baseando-se no princípio cinético de que a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção. Este modelo parte do pressuposto de que existe uma quantidade específica de locais de adsorção, todos com energia equivalente, e que as moléculas adsorvidas não interagem entre si. Além disso, cada sítio é capaz de acomodar apenas uma molécula adsorvida, levando à formação de uma monocamada (Nascimento *et al.*, 2000).

A expressão matemática que descreve a isoterma de Langmuir é representada pela Equação 1.

$$q^* = q_{m\acute{a}x} \cdot \frac{bP}{1 + bP} \quad (1)$$

Na equação acima, q^* é a quantidade de substância adsorvida, $q_{m\acute{a}x}$ denota a quantidade máxima de substância que pode ser adsorvida, e b é um parâmetro que reflete a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, também conhecido como constante de Langmuir. Além disso, o símbolo P representa a pressão no sistema. A uma baixa pressão, quando o valor de 1 é significativamente maior que o produto bP , a isoterma de Langmuir simplifica-se para a Lei de Henry. Nesse regime, a quantidade adsorvida aumenta proporcionalmente à pressão aplicada, de forma linear. Conforme a pressão no sistema aumenta, e quando o valor de 1 é consideravelmente menor que o produto bP , a quantidade adsorvida eventualmente atinge o limite máximo representado por $q_{m\acute{a}x}$. Em situações de pressões elevadas, é crucial levar em conta a fugacidade, um conceito que se torna relevante (Peixoto, 2020).

Quando uma solução entra em contato com o adsorvente e o sistema alcança o ponto de equilíbrio, esse estado de equilíbrio simplesmente representa a situação em que a velocidade de adsorção e dessorção de moléculas ou íons na superfície do adsorvente se iguala. Em outras palavras, o conceito de "equilíbrio" implica que, nesse estado, a adsorção e a dessorção continuam a ocorrer, porém suas taxas de ocorrência são idênticas (Nascimento *et al.*, 2000).

2.2 Gás Natural

O gás natural é um tipo de combustível proveniente de fontes fósseis encontradas na natureza, frequentemente localizadas em depósitos profundos sob a superfície da Terra, podendo estar associado ou não ao petróleo. Sua composição primordial consiste predominantemente de metano (CH_4), com concentrações superiores a 70%. Adicionalmente, apresenta etano (C_2H_6) e quantidades menores de propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}), que permanecem em estado gasoso em condições normais de pressão e temperatura. Além dos hidrocarbonetos mencionados, o gás natural também contém elementos inorgânicos, tais como nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2) e, em proporções reduzidas, água e compostos sulfurosos, principalmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S) (Peixoto, 2020).

Embora sua origem esteja frequentemente ligada à transformação termoquímica de rochas ricas em matéria orgânica (origem termogênica), os hidrocarbonetos gasosos também podem surgir através de processos associados ao metabolismo bacteriano (origem biogênica), assim como da decomposição química de hidrocarbonetos líquidos ou outros processos inteiramente inorgânicos (Lollar *et al.*, 2002).

A riqueza do gás natural é determinada pelo conjunto de elementos de maior massa molecular em comparação ao etano, ou seja, a fração C_{3+} (uma combinação que inclui propano e outros hidrocarbonetos de maior peso molecular). Essa mistura possui a capacidade de ser convertida em produtos de significativo valor comercial. Quanto maior for a proporção desses elementos, maior será o potencial calorífico da mistura e, por conseguinte, maior será o grau de enriquecimento do gás natural não processado. É considerado um gás natural enriquecido aquele que possui níveis de hidrocarbonetos mais densos superiores a 8%, enquanto é categorizado como empobrecido quando esses níveis são inferiores a 6%. Um gás é considerado intermediário quando os níveis estão entre 6% e 8% (Almeida; Ferraro, 2013).

2.2.1 Gás Natural Veicular (GNV)

A utilização do gás natural como combustível veicular resulta em uma redução significativa nas emissões, em comparação com veículos movidos a gasolina. Essa opção energética diminui as emissões de monóxido de carbono (CO) em cerca de 70%, além de reduzir as emissões de compostos orgânicos não metano e óxidos de nitrogênio em aproximadamente 87%. Além disso, resulta em uma redução total de cerca de 20% nas emissões

de dióxido de carbono (CO_2), um dos principais gases de efeito estufa, quando comparada a veículos a gasolina. Uma vantagem notável é que a conversão de um veículo convencional para funcionar com gás natural requer apenas pequenas modificações no sistema de ignição, frequentemente realizadas com facilidade e a um custo moderado (Speirs *et al.*, 2020).

Apesar da flexibilidade e das vantagens mencionadas, os automóveis movidos a gás natural ainda enfrentam algumas desvantagens significativas. Mesmo em nações altamente desenvolvidas, a escassez de postos de reabastecimento de gás natural torna esses veículos inviáveis para viagens de longa distância. Com a crescente tendência de uso de petróleo e as preocupações com emissões poluentes, o gás natural surge como uma alternativa promissora a longo prazo (pelo menos nas próximas cinco a seis décadas) para reduzir a dependência do petróleo. Portanto, espera-se que haja apoio e incentivo por parte de governos, organizações não-governamentais e cientistas visando à expansão rápida da infraestrutura de postos de abastecimento de gás natural globalmente. No entanto, mesmo se esse cenário se concretizar em um futuro próximo, a principal desvantagem do uso de veículos a gás natural permanece na baixa densidade energética do combustível. Isso requer o desenvolvimento contínuo de tecnologias existentes ou a exploração de novas abordagens tecnológicas ou sistemas eficazes para armazenar um volume adequado de gás natural que possibilite deslocamentos de longa distância de maneira viável (Kumar *et al.*, 2017).

A capacidade de percorrer distâncias é menor em veículos movidos a gás natural quando comparados aos veículos a gasolina. Isso acontece porque, para alcançar autonomias equivalentes, o espaço ocupado pelo tanque de gás natural seria maior no porta-malas do carro, o que representa um desafio no armazenamento. Apesar dos progressos no desenvolvimento de tecnologias para GNV, um automóvel utilizando gás natural teria uma capacidade de percurso de aproximadamente 300 km com as tecnologias de armazenamento atuais. Isso é consideravelmente inferior em comparação com a gasolina, que possibilita um alcance de cerca de 650 km (Kumar *et al.*, 2017).

O uso prático de gás natural em veículos é limitado devido à sua baixa densidade energética. Para igualar a energia do diesel, um balão de gás natural teria que ser quase 1000 vezes maior, inviável para veículos. Enquanto 1 litro de gás natural gera 0,033 MJ, a gasolina produz 34,2 MJ. Isso, junto com restrições de espaço em veículos, reduz significativamente o alcance de veículos a gás em comparação com gasolina ou diesel. Adicionar tanques extras para mais autonomia aumentaria o peso e diminuiria a capacidade de carga. Portanto, tornar o gás natural viável requer soluções para armazenar mais energia em recipientes de tamanho e pressão aceitáveis (Quinn; Macdonald, 1992).

2.3 Rede Neural Artificial (RNA)

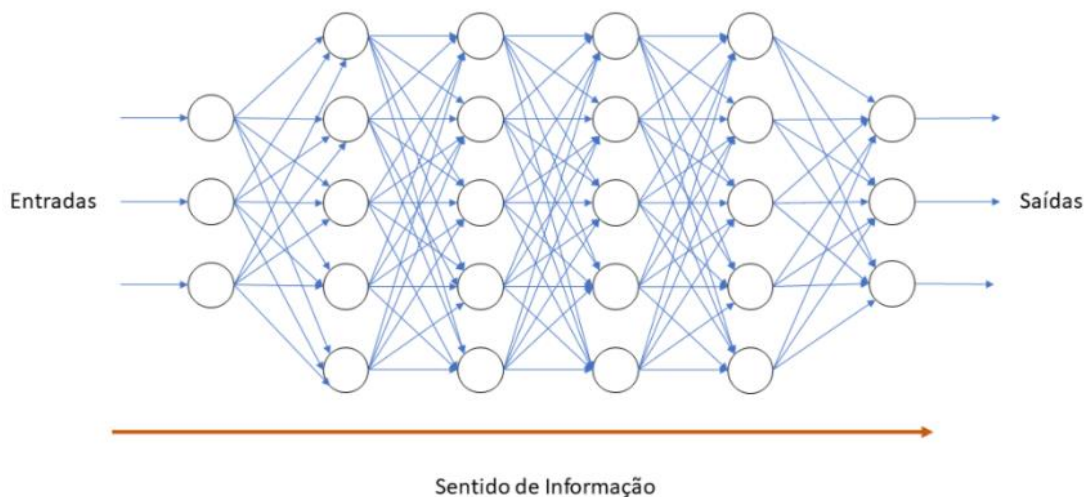
Segundo Haykin (2001), uma rede neural é um sistema de processamento altamente distribuído e paralelo. Esse sistema é composto por elementos de processamento simples chamados *perceptrons*, os quais possuem uma inclinação natural para adquirir conhecimento experimental por meio de um processo de aprendizado e torná-lo acessível para fins práticos. Essa estrutura apresenta semelhanças notáveis com o funcionamento do cérebro, destacando-se em dois aspectos principais:

- a) A rede adquire conhecimento do seu ambiente por meio de um processo de aprendizado;
- b) Ponderações sinápticas, representando as forças das conexões entre esses elementos de processamento (neurônios), são empregadas para armazenar o conhecimento adquirido.

2.3.1 Rede Neural Direta (RND)

As redes neurais do tipo RND são aquelas em que as conexões entre os neurônios não se entrelaçam em ciclos. O processamento para gerar resultados ocorre de maneira unidirecional: partindo das entradas e seguindo em direção às saídas. Nessa estrutura, a rede não mantém um registro de estados anteriores, tornando-se insensível às entradas ou saídas passadas e futuras ao calcular as saídas no momento presente (Marcon, 2019). A Figura 3 representa esquematicamente um exemplo de RND.

Figura 3 – Esquema de rede neural do tipo RND.



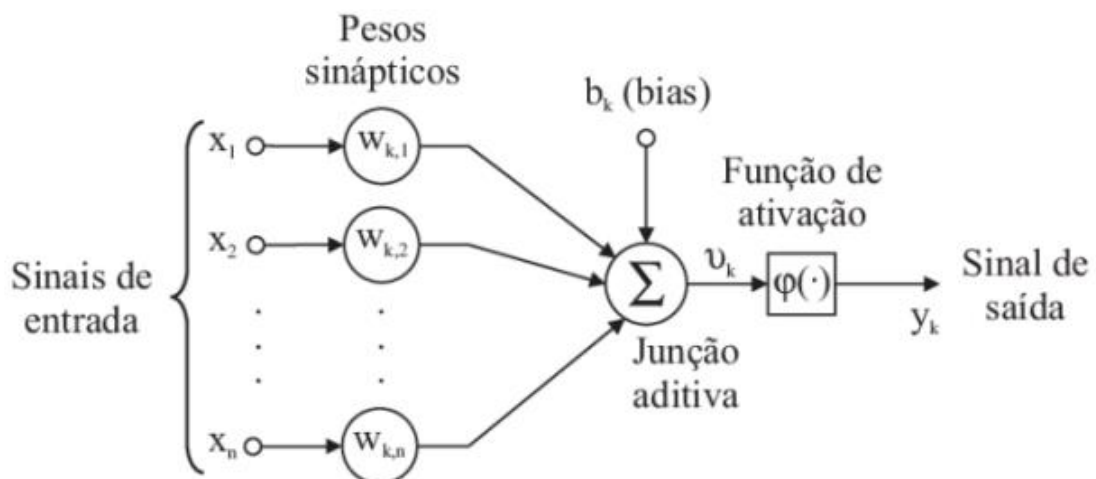
Fonte: Marcon (2019).

As RNDs representam um dos tipos mais básicos e amplamente reconhecidos de redes neurais. Elas marcaram o surgimento inicial das redes neurais artificiais e englobam diversas arquiteturas, incluindo o Adaline (*Adaptive Linear Element*), o MLP (*Multilayer Perceptron*) e, de maneira abrangente, qualquer estrutura que possa ser configurada como um conjunto de nós interligados de forma unidirecional, sem ciclos (Nelles, 2001).

2.3.1.1 Multilayer Perceptron (MLP)

As redes neurais do tipo MLP (multicamadas) são compostas basicamente por dados de entrada (dispostos em uma única camada), pelas camadas ocultas (apenas uma ou várias) compostas por “neurônios” utilizados para treinamento e pelos dados de saída (dispostos em uma única camada). O valor armazenado por cada neurônio de uma camada posterior é calculado através do somatório dos valores dos neurônios da camada anterior, multiplicados pelos pesos sinápticos que regem as conexões entre os neurônios de diferentes camadas; esse valor total é inserido na função de ativação previamente escolhida para a arquitetura da rede neural, obtendo-se assim, o valor final. Esse procedimento é reiterado, com os resultados sendo transmitidos através de camadas sequenciais de neurônios, até que se alcance a camada de saída. O aprendizado ocorre através da adaptação gradual dos pesos das interligações entre os neurônios de forma iterativa por um algoritmo referente a um processo de aprendizado denominado “supervisionado” (Haykin, 2001). A Figura 4 demonstra, de maneira esquematicamente esboçada, como é calculado o valor armazenado por um neurônio de uma rede neural, conforme explicado anteriormente.

Figura 4 – Valor armazenado por um neurônio de uma rede neural.



2.3.2 Funções de ativação

As funções de ativação têm a responsabilidade de viabilizar a criação e o entendimento de conexões não lineares, uma vez que, sem essas funções, a rede neural se limitaria a ser apenas um modelo de regressão linear. Com esse propósito, são utilizadas funções não lineares nos resultados gerados por cada um dos neurônios (Nelles, 2001).

O processo de determinar a saída y_j para cada neurônio na rede agora ocorre através da aplicação da função de ativação $f(x_j)$. Essa função recebe como entrada x_j , que é o resultado da soma ponderada de todas as entradas do neurônio, cada uma multiplicada pelos seus pesos correspondentes. Isso é representado conforme apresentado na Equação 2.

$$x_j = \sum_{i=0}^n y_i \cdot w_{ij} \quad (2)$$

Na Equação 2, o símbolo y_i representa a saída proveniente do neurônio com índice i da camada anterior. Esse sinal é então direcionado para o neurônio com índice j da camada atual, cujo cálculo da saída y_j está sendo considerado. O coeficiente w_{ij} denota o peso associado à conexão entre a saída do neurônio de índice i da camada anterior e a entrada do neurônio de índice j da camada atual. O valor de n refere-se ao total de neurônios que estão conectados às entradas do neurônio de índice j na camada atual.

A determinação da saída y_j do neurônio é executada de acordo com a Equação 3, na qual y_j representa o resultado da saída do neurônio, x_j é o valor adquirido através da Equação 2 e $f(x_j)$ representa a função de ativação específica atribuída a esse neurônio.

$$y_j = f(x_j) \quad (3)$$

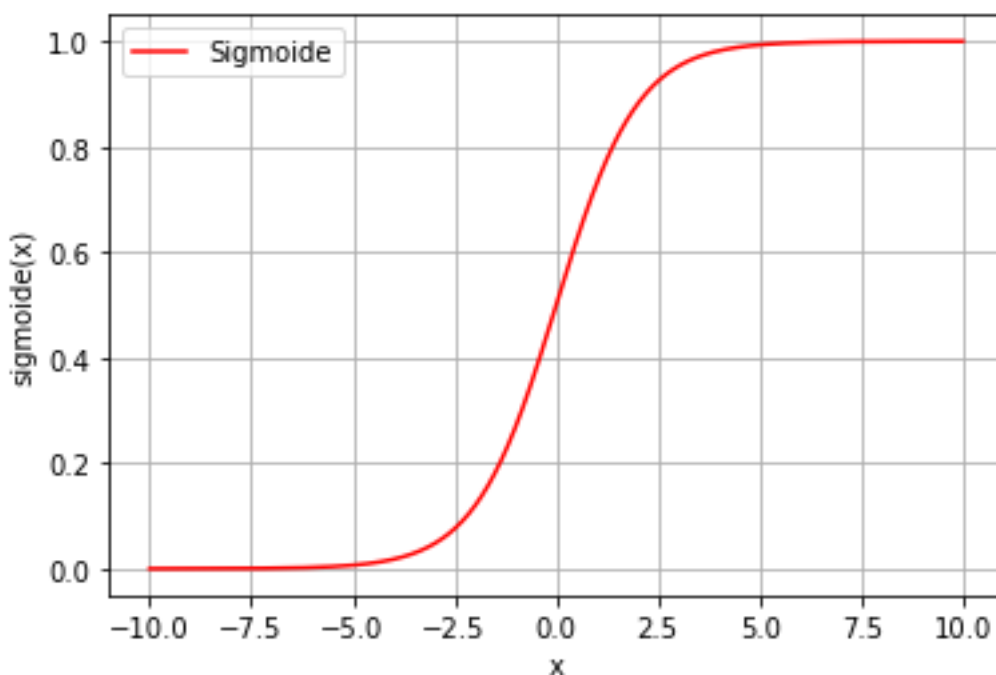
Praticamente qualquer função pode ser empregada como função de ativação para os neurônios. No entanto, é importante considerar que funções excessivamente complexas ou que demandem alto poder de processamento devem ser evitadas, uma vez que podem dificultar ou até impedir a capacidade de aprendizado das redes. Além disso, funções com alta exigência computacional podem afetar não somente o processo de treinamento, mas também o tempo total de execução das redes neurais (Marcon, 2019). A seguir, serão introduzidas algumas funções de ativação amplamente adotadas e que demonstram bom desempenho global.

2.3.2.1 Função Sigmoide

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (4)$$

Uma função que não segue uma relação linear e mantém uma característica de diferenciabilidade contínua, sendo simples de compreender e incorporar. Seu resultado se estende dentro da amplitude entre 0 e 1, com um ponto focal em torno de 0,5 (Gráfico 1). Em certos contextos, sua aplicação pode não ser favorável devido à sua tendência a gerar apenas valores positivos. Além disso, pelo fato de não possuir simetria em relação a zero, pode potencialmente introduzir maior complexidade ao processo de aprendizado da rede em determinados cenários. Também surge o dilema da dispersão dos gradientes (*The Vanishing Gradient Problem*), no qual esses gradientes, ao longo do processo de aprimoramento de um modelo neural, são progressivamente multiplicados por coeficientes menores que 1 à medida que atravessam cada camada, culminando em valores diminutos ao alcançarem as camadas iniciais da rede. Isso resulta em ajustes de pesos extremamente pequenos, que são calculados a cada instância durante o treinamento da rede. Dessa forma, o treinamento das camadas iniciais da rede se torna extremamente dispendioso, requerendo um número consideravelmente elevado de iterações para alcançar um ajuste minimamente significativo (Marcon, 2019).

Gráfico 1 – Representação gráfica da função sigmoide.



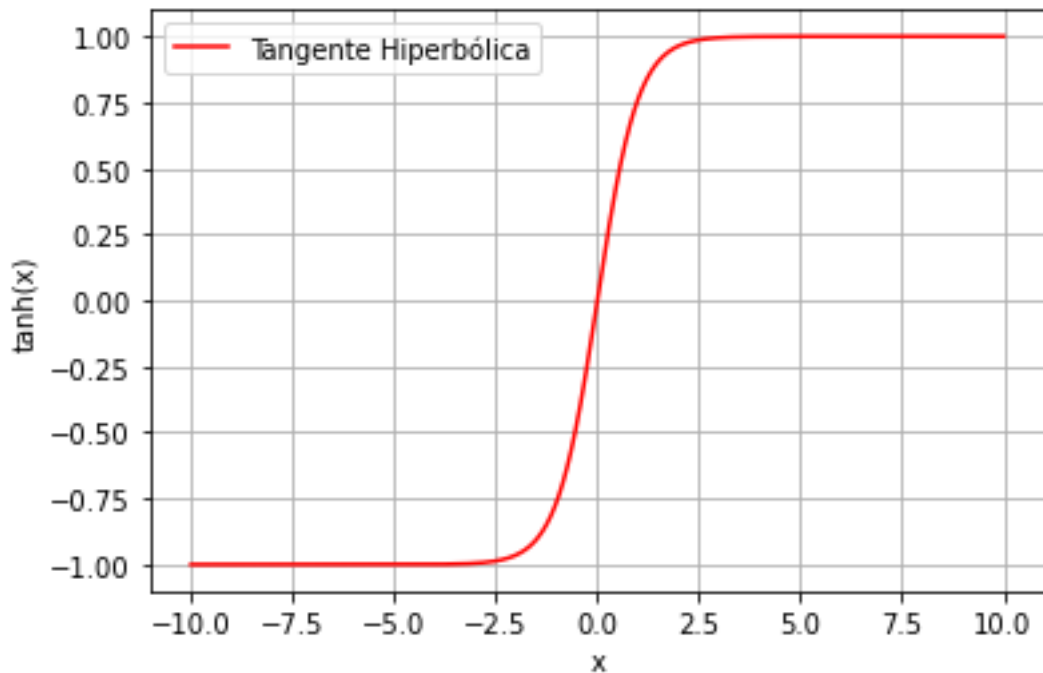
Fonte: elaborado pelo autor.

2.3.2.2 Função Tangente Hiperbólica

$$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (5)$$

A tangente hiperbólica revela-se uma função que guarda grande semelhança com a sigmoide em termos de características funcionais. No entanto, distingue-se ao apresentar saídas dentro da faixa entre -1 e 1, o que proporciona a vantagem de acomodar valores negativos e de estar centrada no ponto zero. Contudo, é importante mencionar que essa função não está isenta do desafio da dissipação do gradiente, assim como a sigmoide (Marcon, 2019). O Gráfico 2 representa a função tangente hiperbólica.

Gráfico 2 – Representação gráfica da função tangente hiperbólica.



Fonte: elaborado pelo autor.

2.3.2.3 Função ReLU (Rectified Linear Unit)

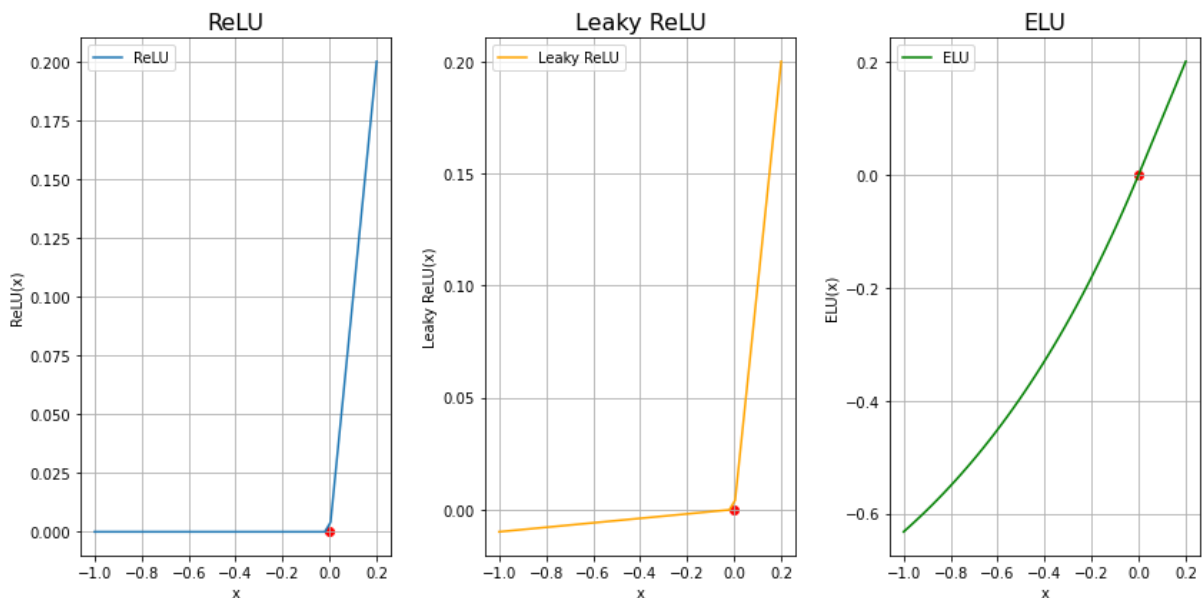
$$f(x) = \max(x, 0) \quad (6)$$

Ou,

$$f(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < 0 \\ x & \text{se } x \geq 0 \end{cases} \quad (7)$$

Uma alternativa não-linear e computacionalmente mais eficiente em comparação às funções tradicionais, como a sigmoide, que empregam a exponencial em sua formulação. Essa abordagem evita a necessidade de múltiplas multiplicações do gradiente por fatores menores que 1, eliminando assim a preocupação com a dissipação do gradiente. Apesar de mitigar esse problema, surge uma nova questão: quando a entrada da função é inferior a zero, tanto a sua saída quanto o seu gradiente resultam em zero. Isso impossibilita a adaptação dos pesos e a propagação do gradiente em tais casos. Conseqüentemente, em algum estágio do treinamento, o neurônio pode ser conduzido a uma região onde jamais é ativado novamente, levando a um gradiente permanentemente nulo. Esse fenômeno é conhecido como "*Dying ReLU*". Para superar essa limitação associada à função ReLU (Gráfico 3), foram desenvolvidas variações como a *Leaky Rectified Linear Unit* (LReLU, ou *Leaky ReLU*) e a *Exponential Linear Unit* (ELU). Essas variantes buscam modificar a resposta da função para valores de entrada negativos. Em resumo, os valores negativos que, na ReLU, sempre resultavam em zero, são tratados de forma diferente nessas versões, garantindo que a função de ativação possua gradientes não nulos mesmo para esses casos. Isso viabiliza o ajuste dos pesos das conexões neurais por meio do cálculo do gradiente (Marcon, 2019).

Gráfico 3 – Representação gráfica das funções ReLU, LReLU e ELU.

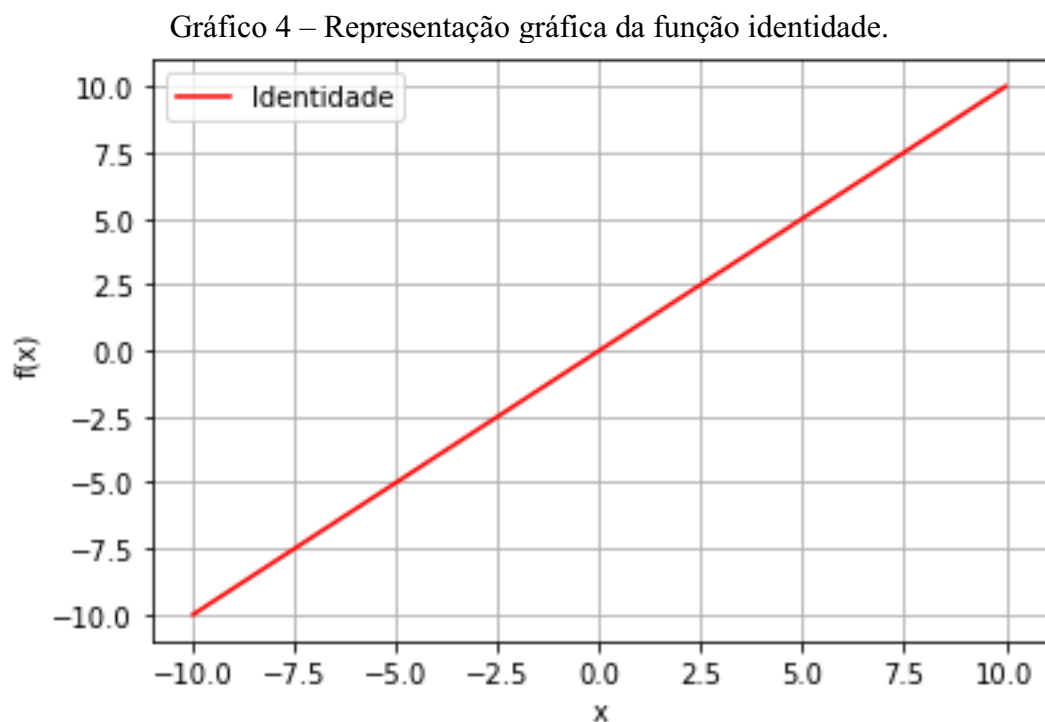


Fonte: elaborado pelo autor.

2.3.2.4 Função Identidade

$$f(x) = x \quad (8)$$

Embora não tenha impacto na sofisticação e habilidade de aprendizado da rede, essa função não restringe os intervalos de valores de sua saída, o que a torna potencialmente atrativa em certos contextos como uma opção viável para os neurônios presentes na camada de saída (Marcon, 2019). O Gráfico 4 representa visualmente essa função.



Fonte: elaborado pelo autor.

2.3.3 Retropropagação

Na realização do treinamento das redes, um método amplamente empregado é a retropropagação. Nesse método, é empregada uma função de custo, representada por $C(W)$, que avalia o desvio entre o conjunto atual de pesos, W , da rede. O negativo do gradiente dessa função é então utilizado para computar o ajuste a ser aplicado a cada peso, de forma a minimizar o erro. Para calcular os valores desse gradiente relacionados às camadas anteriores à camada de saída, é necessário propagar esse erro ao longo de cada conexão, seguindo as regras da diferenciação em cadeia (Nelles, 2001).

A determinação da função de custo $C(W)$ associada ao conjunto de pesos atuais W é expressa pela Equação 9, na qual p representa a quantidade de exemplos no conjunto de treinamento empregado; n é o número de saídas da rede; $y_i^{(j)}$ denota o valor almejado na saída de índice i para o exemplo j ; e $\hat{y}_i^{(j)}$ representa a estimativa da rede para a saída de índice i para o exemplo j .

$$C(W) = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n \left(\hat{y}_i^{(j)} - y_i^{(j)} \right)^2 \quad (9)$$

A determinação do gradiente relativo a cada uma das conexões da rede é realizada por meio da aplicação da Equação 10. Nesta equação, $C(W)$ representa a função de custo avaliada considerando os pesos atuais da rede. A saída do neurônio com índice i na camada L é denotada por $y_i^{(L)}$. O valor $x_i^{(L)}$ é obtido ao somar os produtos das entradas pelos pesos correspondentes, representando essencialmente a saída pré-função de ativação do neurônio i na camada L . Quanto a $w_{ij}^{(L)}$, este se refere ao peso associado à conexão entre o neurônio de índice j na camada $L - 1$ e o neurônio de índice i na camada L , para o qual o gradiente está sendo calculado.

$$\frac{\partial C(W)}{\partial w_{ij}^{(L)}} = \frac{\partial C(W)}{\partial y_i^{(L)}} \cdot \frac{\partial y_i^{(L)}}{\partial x_i^{(L)}} \cdot \frac{\partial x_i^{(L)}}{\partial w_{ij}^{(L)}} \quad (10)$$

Uma vez que o gradiente relacionado a todas as conexões da rede tenha sido computado, a atualização $\Delta w_{ij}^{(L)}$ a ser incorporada ao peso da conexão $w_{ij}^{(L)}$ é determinada de acordo com a formulação presente na Equação 11. Nesta equação, o símbolo η denota a taxa de aprendizado, enquanto $\frac{\partial C(W)}{\partial w_{ij}^{(L)}}$ representa o valor do gradiente do erro associado à conexão.

$$\Delta w_{ij}^{(L)} = -\eta \frac{\partial C(W)}{\partial w_{ij}^{(L)}} \quad (11)$$

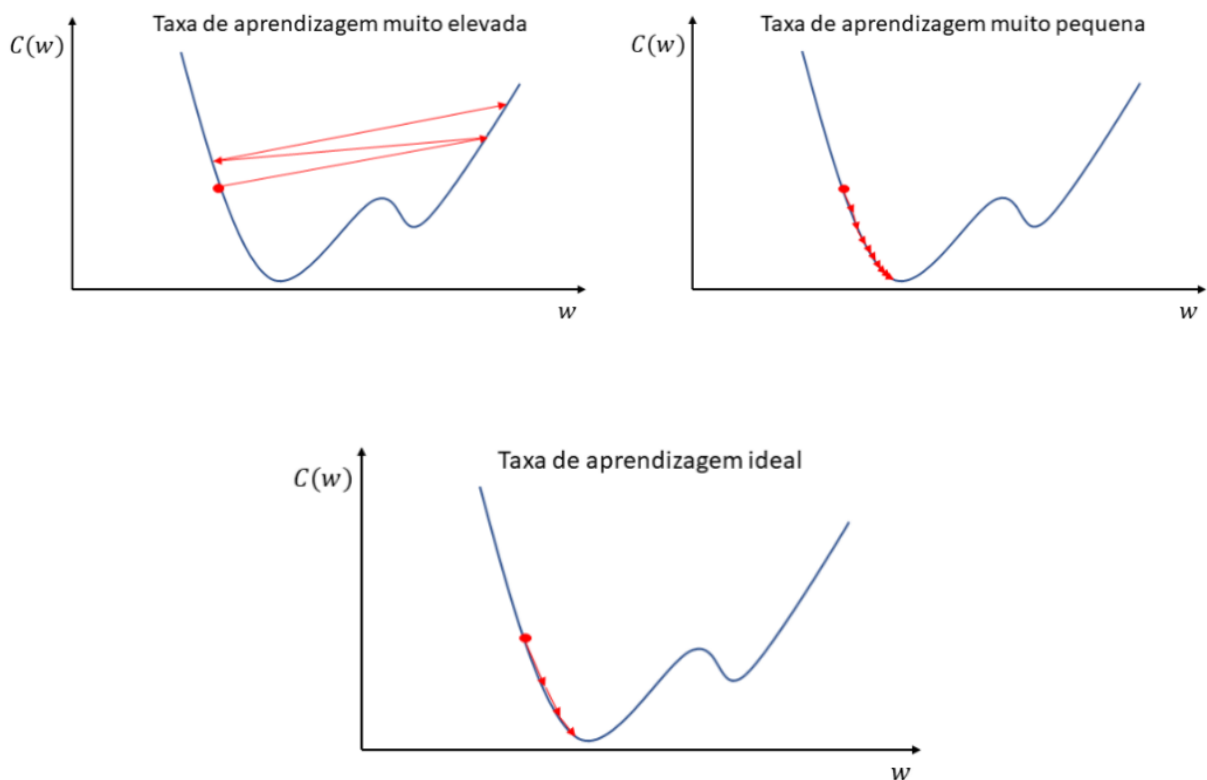
Por último, a correção é implementada nos pesos da rede de acordo com a expressão definida na Equação 12.

$$w_{ij}^{(L)} \text{ atual} = w_{ij}^{(L)} \text{ anterior} + \Delta w_{ij}^{(L)} \quad (12)$$

2.3.4 Taxa de aprendizado

O valor da taxa de aprendizado exerce uma influência direta no cálculo da modificação dos pesos na rede. Essa taxa determina a magnitude do passo na direção contrária ao gradiente calculado durante o processo de retropropagação. A escolha de uma taxa de aprendizado muito elevada pode resultar em instabilidade durante o treinamento. Isso ocorre quando a correção dos pesos ultrapassa a região ideal da solução, frequentemente resultando em uma incapacidade de convergência em um valor ótimo, seja ele global ou local. Em contrapartida, a escolha de uma taxa de aprendizado excessivamente baixa pode resultar em um treinamento excessivamente lento ou até mesmo causar uma estagnação do treinamento em ótimos locais, tornando-se incapaz de conduzir a rede daquele ponto até o ponto ótimo global da solução (Marcon, 2019). Representações gráficas que ilustram como diferentes valores de taxa de aprendizado se aproximam da região ótima da função são exibidas na Figura 5 como exemplos elucidativos.

Figura 5 – Efeito de diferentes taxas de aprendizado na convergência em direção ao mínimo global da função.



Fonte: Marcon (2019).

A taxa de aprendizado, um parâmetro ajustável em redes neurais, demanda uma escolha empírica devido à sua influência nos resultados obtidos. Isso pode exigir um investimento considerável de tempo para determinar o valor ideal. Para contornar isso, algoritmos de taxa de aprendizado adaptativa foram desenvolvidos, permitindo ajustar a taxa de aprendizado de acordo com cada atualização de pesos, reduzindo a dependência de uma escolha inicial precisa. Alguns desses métodos, como Adagrad (*Adaptive Gradient Algorithm*), Adadelta (*Adaptive Delta*) e Adam (*Adaptive Moment Estimation*), calculam taxas de aprendizado específicas para cada conexão da rede, otimizando o treinamento individual de pesos e aumentando a eficiência do processo (Marcon, 2019).

O método Adagrad opera ao calcular ajustes nos pesos com base em uma taxa de aprendizado predefinida, a qual é dividida pela soma dos quadrados dos gradientes anteriores. Esses gradientes são acumulados desde o início do processo de treinamento da rede neural. Isso resulta no início do treinamento com uma taxa de aprendizado elevada, permitindo uma rápida aproximação à região ótima. Conforme o treinamento prossegue, a taxa é gradualmente reduzida, promovendo uma transição suave para essa região ótima. No entanto, o acúmulo contínuo dos gradientes desde o início pode levar ao crescimento considerável do denominador da divisão. Isso, por sua vez, pode ocasionar ajustes próximos a zero à medida que atraiendo-se para uma situação em que o treinamento além desse ponto se torna inviável (Duchi; Hazan; Singer, 2011).

Para resolver a dificuldade de treinar a rede além de um determinado ponto, o método Adadelta adota uma abordagem em que o denominador não é mais acumulado desde o início do treinamento, mas sim dentro de uma janela de tempo específica. Dessa forma, o Adadelta opera de maneira bastante similar ao Adagrad, porém considera somente os gradientes mais recentes. Isso elimina o acúmulo indefinido de valores e mantém o denominador da equação em um nível razoável. Como resultado, torna-se possível realizar ajustes mesmo após várias iterações de treinamento (Zeiler, 2012).

O método Adam apresenta uma operação notavelmente semelhante à do Adadelta, porém incorporando um adicional na fórmula de ajustes. Esse adicional se assemelha à inclusão do conceito de *Momentum*, que frequentemente é empregado junto ao método padrão de ajuste utilizando uma taxa de aprendizado constante. A aplicação do *Momentum* durante o processo de treinamento envolve, em essência, dividir o cálculo do ajuste de pesos em duas partes distintas: uma delas leva em consideração a taxa de aprendizado e o gradiente calculado no momento presente, enquanto a outra parte corresponde a uma contribuição do ajuste realizado na iteração prévia do treinamento (Kingma; Ba, 2014). A Equação 13 ilustra o procedimento

empregado para calcular o ajuste de um peso específico, denotado como w , no instante k , ao utilizar o conceito de *Momentum*. Nesta equação, η representa o valor da taxa de aprendizado, $g(w)_{(k)}$ denota o gradiente do erro calculado para o peso w no instante k , $\Delta w_{(k-1)}$ corresponde ao ajuste aplicado ao peso w no instante $k - 1$, e p é um parâmetro definido pelo usuário, com um valor situado entre 0 e 1. Esse parâmetro p desempenha um papel de equilíbrio entre as duas componentes presentes na equação.

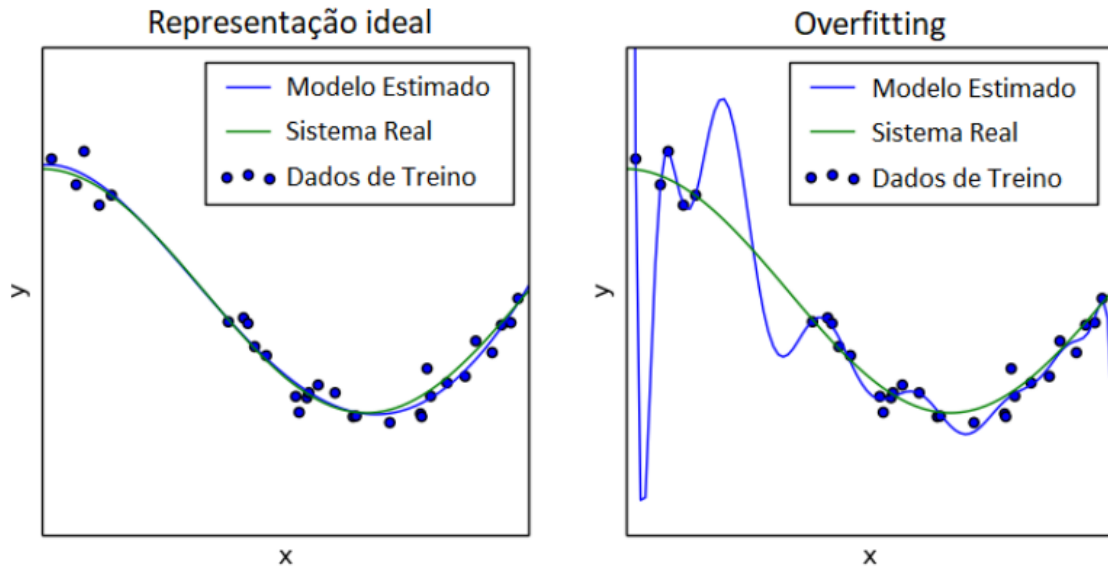
$$\Delta w_{(k)} = p * (-\eta g(w)_{(k)}) + (1 - p) * (\Delta w_{(k-1)}) \quad (13)$$

Cada um desses métodos incorpora, adicionalmente, determinados parâmetros ajustáveis para governar o seu comportamento, como a taxa de aprendizado inicial, coeficientes de decaimento, entre outros. Ainda que a inclusão destes parâmetros aumente a quantidade total de elementos ajustáveis na configuração da rede, seu impacto sobre o processo de treinamento é consideravelmente menor em comparação com o próprio valor da taxa de aprendizado. Em consequência disso, a seleção desses parâmetros não requer um nível de meticulosidade tão rigoroso, uma vez que sua influência tende a ser menos significativa (Marcon, 2019).

2.3.5 *Overfitting*

O *overfitting* é um problema prejudicial para modelos, ocorrendo quando um modelo não consegue generalizar o comportamento de um sistema além dos dados de treinamento. Em vez de compreender as relações reais entre entradas e saídas, o modelo apenas memoriza os dados de treinamento. Isso pode ocorrer devido a imprecisões nos dados ou ruído. Em um cenário ideal, um modelo bem-sucedido se ajustaria às amostras de dados, refletindo o comportamento geral do sistema real. No entanto, o *overfitting* resulta em um modelo que se encaixa perfeitamente aos dados de treinamento, mas não reflete o comportamento genuíno do sistema real, levando a previsões imprecisas. Algumas das principais origens do *overfitting* incluem: um conjunto de treinamento com uma quantidade limitada de amostras, a utilização de um modelo excessivamente complexo para representar o sistema e, no caso de redes neurais, o exagerado aprimoramento da estrutura através de treinamento. Todas essas três causas convergem para o mesmo dilema: o modelo deixa de capturar as interações entre as variáveis e suas dinâmicas, transformando-se em uma mera memorização dos dados do conjunto (Marcon, 2019). A Figura 6 ilustra um exemplo concreto de *overfitting*.

Figura 6 – Diferentes representações de um único sistema, utilizando um modelo devidamente ajustado e outro modelo onde ocorre o *overfitting*.



Fonte: Marcon (2019).

2.3.6 Underfitting

Underfitting é um fenômeno comum em redes neurais artificiais e em muitos outros modelos de aprendizado de máquina. Refere-se a uma situação em que o modelo não é capaz de se ajustar adequadamente aos dados, ocasionando uma baixa performance tanto na validação cruzada aplicada aos dados de treinamento quanto nos dados de teste (Jabbar; Khan, 2015).

As características do *underfitting* incluem a simplicidade excessiva de um modelo, que não é capaz de capturar as relações complexas entre as variáveis envolvidas no treinamento, resultando em um alto erro devido à incapacidade da arquitetura da rede de se ajustar adequadamente aos dados. Além disso, ocorre um erro de teste elevado, indicando uma capacidade inadequada de generalização para novos valores. Isso resulta na perda de informações valiosas, previsões imprecisas e simplistas, bem como na falta de resposta adequada a diferentes cenários ou condições (Gavrilov *et al.*, 2018). A seguir estão algumas das principais causas para a ocorrência do *underfitting*.

1. **Modelo muito simples:** O *underfitting* geralmente ocorre quando o modelo neural é muito simples para representar adequadamente os padrões nos dados. Isso pode ser causado por usar poucas camadas ou neurônios na rede, o que limita a capacidade do modelo de aprender relações complexas (Gavrilov *et al.*, 2018).

2. **Falta de capacidade de representação:** Redes neurais profundas são projetadas para aprender representações hierárquicas de dados. Se o modelo não for profundo o suficiente, não será capaz de capturar características abstratas e relevantes dos dados (Gavrilov *et al.*, 2018).
3. **Falta de dados de treinamento:** Um conjunto de dados pequeno ou não representativo pode levar ao *underfitting*, pois o modelo não terá exposição suficiente a exemplos para aprender os padrões (Gavrilov *et al.*, 2018).
4. **Má escolha de hiperparâmetros:** Hiperparâmetros como a taxa de aprendizado ou a complexidade do modelo podem não estar ajustados corretamente, o que pode levar ao *underfitting* (Gavrilov *et al.*, 2018).
5. **Regularização excessiva:** A aplicação excessiva de técnicas de regularização pode fazer com que o modelo seja excessivamente simplificado e resulte em *underfitting* (Gavrilov *et al.*, 2018).
6. **Taxa de aprendizado inadequada:** Uma taxa de aprendizado muito alta pode fazer com que o modelo convirja rapidamente para uma solução subótima, enquanto uma taxa de aprendizado muito baixa pode fazer com que o modelo aprenda muito lentamente, tornando-se mais suscetível ao *underfitting* (Gavrilov *et al.*, 2018).
7. **Erro de pré-processamento:** Erros no pré-processamento dos dados, como a normalização inadequada, podem dificultar o treinamento do modelo (Gavrilov *et al.*, 2018).

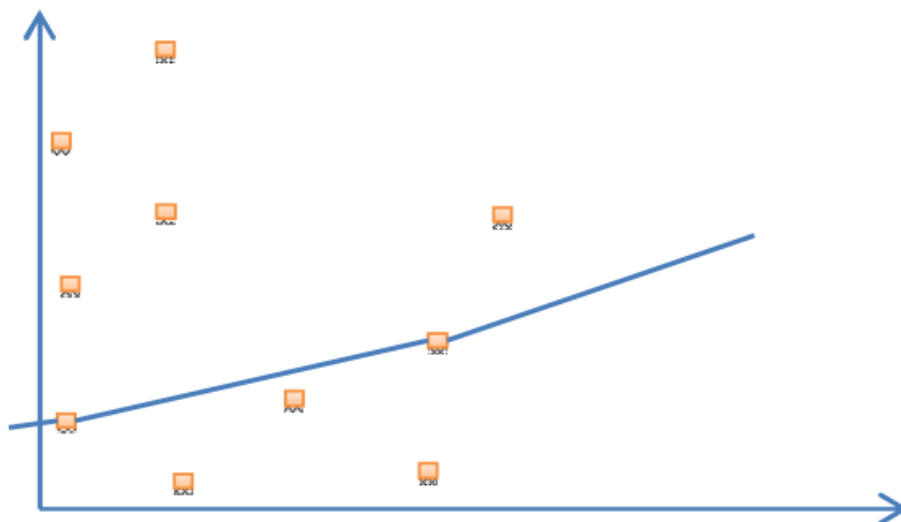
Para lidar com o *underfitting* em redes neurais artificiais, algumas abordagens comuns incluem:

1. **Aumento da complexidade do modelo:** Adicionar mais camadas, neurônios ou unidades convolucionais pode ajudar o modelo a capturar padrões mais complexos nos dados (Gavrilov *et al.*, 2018).

2. **Aumento do tamanho do conjunto de dados:** Coletar mais dados de treinamento pode fornecer ao modelo uma visão mais completa das variações nos dados (Gavrilov *et al.*, 2018).
3. **Ajuste de hiperparâmetros:** Experimentar diferentes hiperparâmetros, como a taxa de aprendizado e o número de camadas, pode ajudar a encontrar uma configuração que reduza o *underfitting* (Gavrilov *et al.*, 2018).
4. **Melhor pré-processamento de dados:** Garantir que os dados estejam limpos e normalizados corretamente antes do treinamento, levando em consideração a presença de *outliers*, que são valores extremos que podem afetar negativamente o desempenho do modelo (Gavrilov *et al.*, 2018).

A Figura 7 representa graficamente o *underfitting*, no qual ocorre um ajuste do modelo a apenas alguns poucos dados, não se ajustando bem em sua totalidade.

Figura 7 – Ilustração gráfica do *underfitting*.



Fonte: Jabbar e Khan (2015).

2.3.7 Validação Cruzada

A validação cruzada é uma das técnicas mais comuns de reamostragem de dados, amplamente empregada para avaliar a precisão real de previsão de modelos e ajustar seus parâmetros. Ela envolve repetir a amostragem dos dados de forma a avaliar a capacidade de generalização dos modelos preditivos, ao mesmo tempo que evita o problema de *overfitting* (Hastie *et al.*, 2009).

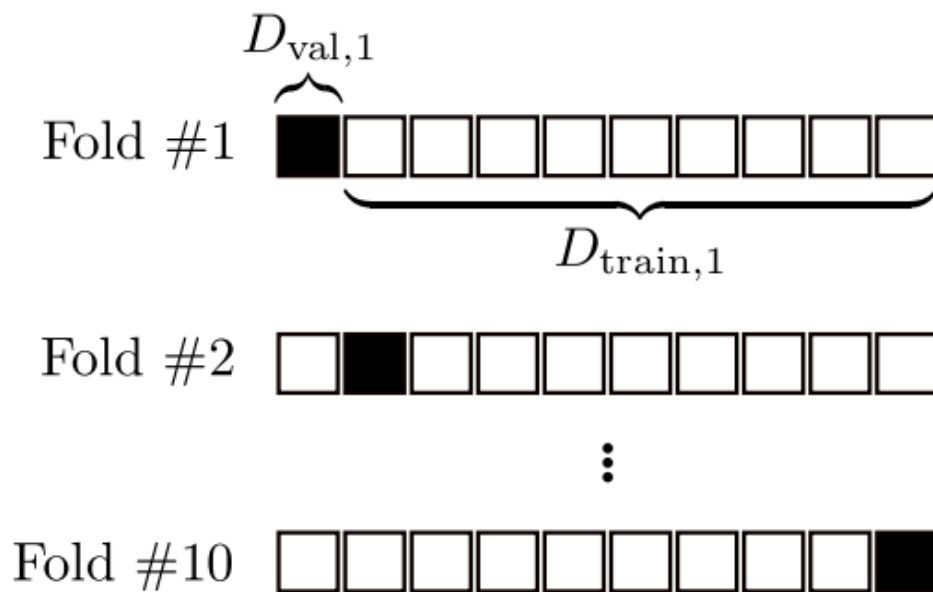
O conjunto de dados disponível para construir e avaliar um modelo preditivo é chamado de conjunto de aprendizado. Supõe-se que este conjunto de dados seja uma amostra de uma população de interesse. A técnica de amostragem aleatória é utilizada para formar conjuntos de treinamento e conjuntos de teste a partir do conjunto de dados de aprendizado. O modelo é então construído (ou treinado) utilizando o(s) conjunto(s) de treinamento e testado no(s) conjunto(s) de teste. As diferentes abordagens de subamostragem aleatória variam na maneira como os conjuntos de treinamento e avaliação são criados. A expressão "treinamento" indica que um algoritmo de aprendizado foi usado em uma parte dos dados, e o modelo gerado é somente uma estimativa do modelo final obtido ao aplicar a mesma função de aprendizado a todo o conjunto de dados. A avaliação do modelo com base em subamostragem repetida significa que uma função de aprendizado é aplicada a vários subconjuntos de dados, e os modelos resultantes são subsequentemente avaliados em outros subconjuntos (ou seja, os conjuntos de teste ou conjuntos de validação), que não foram usados durante o treinamento. A média do desempenho que os modelos alcançam nesses subconjuntos é uma estimativa do desempenho do modelo final (Berrar, 2019).

2.3.7.1 Validação Cruzada com k -dobras

Na validação cruzada com k -dobras, o conjunto de aprendizado é dividido em k subconjuntos disjuntos de tamanho aproximadamente igual. O termo "dobras" refere-se ao número de subconjuntos resultantes. Essa divisão é realizada amostrando aleatoriamente elementos do conjunto de aprendizado sem reposição. O processo de treinamento do modelo envolve a utilização de $k - 1$ conjuntos de dados distintos, os quais, coletivamente, representam o conjunto total de treinamento. Logo após, o modelo é aplicado no restante dos dados, que é denominado conjunto de validação, e o desempenho é medido. Esse procedimento é repetido até que cada um dos k subconjuntos tenha atuado como conjunto de validação. A

performance da validação cruzada é determinada pela média das k avaliações de desempenho realizadas nos conjuntos de validação (Berrar, 2019). A Figura 8 ilustra esse processo para $k = 10$, ou seja, validação cruzada com 10 dobras. Na primeira dobra, o primeiro subconjunto serve como conjunto de validação e os nove subconjuntos restantes servem como conjunto de treinamento. Na segunda dobra, o segundo subconjunto é o conjunto de validação e os restantes são o conjunto de treinamento, e assim por diante. A acurácia da validação cruzada é a média de todas as dez acurácias alcançadas nos conjuntos de validação.

Figura 8 – Validação cruzada com 10-dobras.



Fonte: Berrar (2019).

2.3.7.2 Métricas de avaliação de desempenho

O treinamento envolve a alimentação dos dados à rede neural, os quais são divididos em grupos de treinamento e teste, viabilizando a avaliação das capacidades do modelo em dados não observados. A vigilância do desempenho durante o treinamento é crucial para evitar *overfitting*. As Equações 14 a 16 representam, respectivamente, o Coeficiente de Determinação (R^2), o Erro Quadrático Médio (*Mean Squared Error* - MSE) e o Erro Relativo Médio (*Mean Relative Error* - MRE). Essas métricas foram utilizadas neste trabalho para avaliar a adequação das previsões dos modelos aos valores teóricos.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (14)$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (15)$$

$$MRE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \quad (16)$$

Onde \hat{y}_i são os valores previstos pelo modelo, y_i são os valores reais observados da variável de interesse, \bar{y} é a média aritmética dos valores reais observados e N é o número de exemplares no conjunto de teste.

2.3.8 Hiperparâmetros

A habilidade dos sistemas neurais em desenvolver conjecturas ou formulações a partir de vivências anteriores, as quais resolvem uma questão almejada (processo de inferência), é denominada Aprendizado de Máquina (AM). Um dos principais desafios enfrentados ao trabalhar com modelos de AM é a definição da melhor configuração do modelo. Essa configuração é compreendida como hiperparâmetros. Os hiperparâmetros consistem em ajustes de um modelo de AM que podem ser modificados para otimizar o desempenho e a qualidade do algoritmo de aprendizado (Goodfellow; Bengio; Courville, 2016).

Os hiperparâmetros são as características que moldam a arquitetura do modelo, como, por exemplo, a quantidade de Camadas Ocultas, a Função de Ativação, o Algoritmo de Otimização, entre outros. Eles também incluem fatores que impactam o processo de treinamento, como a Taxa de Aprendizado e o número de iterações de treinamento (Épocas). Nesse contexto, emerge uma clara distinção entre os parâmetros e hiperparâmetros de um modelo de aprendizagem (Reis, 2021). Um parâmetro se refere a uma entidade interna do modelo de aprendizado que é ajustável e cujo valor pode ser inferido com base nos dados de treinamento, a exemplo dos pesos em uma RNA. Estes parâmetros são inferidos dos dados, enquanto os hiperparâmetros são empregados no processo de aprendizagem para auxiliar na dedução dos parâmetros do modelo (Claesen; Moor, 2015).

Bergstra e Bengio (2012) propõem diversos métodos que podem ser empregados na identificação de hiperparâmetros: Busca Heurística, Busca em Grade, Busca Aleatória e Otimização Bayesiana.

➤ **Busca Heurística**

A busca heurística refere-se ao processo de ajustar os hiperparâmetros de um modelo de forma deliberada e controlada por um especialista humano, geralmente com base em intuição, experiência e conhecimento prévio. Nesse método, os hiperparâmetros são escolhidos manualmente, e o pesquisador avalia o desempenho do modelo após cada ajuste. Embora seja subjetivo e possa ser intensivo em trabalho, pode ser eficaz quando o especialista possui um entendimento profundo do problema (Bergstra; Bengio, 2012).

➤ **Busca em Grade**

A busca em grade envolve a seleção prévia de um conjunto discreto de valores para cada hiperparâmetro que se deseja otimizar. Todas as combinações possíveis desses valores são testadas e avaliadas em relação ao desempenho do modelo. Isso resulta em uma "grade" de combinações hiperparamétricas. Embora seja abrangente, a busca em grade pode ser computacionalmente cara, especialmente com muitos hiperparâmetros ou intervalos de valores grandes (Bergstra; Bengio, 2012).

➤ **Busca Aleatória**

A busca aleatória envolve a seleção aleatória de combinações de valores hiperparamétricos para treinar e avaliar o modelo. Ao contrário da busca em grade, que cobre todas as combinações, a busca aleatória explora uma seleção mais diversificada e não determinística de pontos no espaço de busca. Isso pode ser mais eficiente em termos computacionais e, muitas vezes, produz resultados comparáveis ou melhores do que a busca em grade (Bergstra; Bengio, 2012).

➤ **Otimização Bayesiana**

A otimização bayesiana é uma abordagem que utiliza um modelo probabilístico para encontrar a próxima configuração hiperparamétrica a ser avaliada com base nas informações coletadas das iterações anteriores. Ela tenta equilibrar a exploração (testar novas regiões do espaço de busca) e a exploração (seguir as regiões promissoras) para encontrar rapidamente uma configuração que otimize o desempenho do modelo (Bergstra; Bengio, 2012).

Em qualquer método de seleção de hiperparâmetros, o desempenho do modelo é avaliado com base no conjunto de validação. Posteriormente, é selecionada uma arquitetura final e, por fim, é realizada a avaliação do desempenho em relação ao conjunto de testes. A análise de cada modelo feita apenas sobre o conjunto de validação pode resultar em um dos problemas mais essenciais no campo de aprendizado de máquina, o *overfitting*. No entanto, a técnica de validação cruzada é capaz de mitigar essa questão (Bergstra; Bengio, 2012).

A otimização dos hiperparâmetros é principalmente influenciada por evidências empíricas em vez de teoria. Embora a Busca em Grade e a Busca Heurística sejam as abordagens mais comuns, a Busca Aleatória pode ser mais eficaz em comparação com as Redes Neurais configuradas por meio da Busca em Grade. A Busca Aleatória dentro do mesmo domínio tem a capacidade de descobrir modelos igualmente bons ou até superiores, ao mesmo tempo em que é mais viável computacionalmente. Isso ocorre porque a Busca em Grade pode aumentar consideravelmente o custo computacional, dependendo da quantidade de combinações de hiperparâmetros determinadas para avaliação, sem garantir que sejam os melhores valores ou intervalos a serem testados (Bergstra; Bengio, 2012).

2.3.9 Scikit-learn: MLPRegressor

O *MLPRegressor* é uma classe fundamental oferecida pela biblioteca *Scikit-learn* para realizar tarefas de regressão usando redes neurais do tipo MLP. Esta classe é parte integrante da família de algoritmos disponíveis no *Scikit-learn* para aprendizado de máquina e é especialmente aplicável a problemas de regressão (Varoquaux *et al.*, 2015). Em comparação com o *TensorFlow*, que é uma biblioteca mais atual e robusta para geração de modelos de redes neurais, a biblioteca *Scikit-learn* apresenta simplicidade e facilidade de uso, tornando-a uma escolha ideal para implementação rápida e desenvolvimento inicial de modelos de aprendizado de máquina.

A função *MLPRegressor* é configurada através de diversos hiperparâmetros que afetam seu comportamento e desempenho. Cada um deles exerce uma função exclusiva dentro da estrutura da rede neural e no decorrer do procedimento de aprendizagem. A seguir está o detalhamento dos hiperparâmetros principais relacionados ao método Adam.

➤ ***Hidden_layer_sizes***

A arquitetura de uma rede neural desempenha um papel vital, sendo responsável por determinar a estrutura da rede. Essa configuração inclui informações cruciais sobre o número de camadas ocultas e a quantidade de neurônios em cada uma delas (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Batch_size***

Controla o número de exemplos de treinamento que são utilizados em cada iteração do processo de treinamento da rede neural. Durante o treinamento, os dados são divididos em lotes (*batches*), e os pesos da rede são atualizados com base nas informações contidas em cada lote (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Random_state***

Controla a semente usada na geração de números aleatórios durante o treinamento e validação do modelo. A aleatoriedade é crucial em algoritmos de aprendizado de máquina, sendo aplicada na inicialização de pesos, embaralhamento de dados e divisão em conjuntos de treinamento e teste, entre outros aspectos do processo (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Learning_rate_init***

O valor inicial da taxa de aprendizado impacta as primeiras iterações do treinamento, controlando a magnitude dos ajustes nos pesos da rede neural. Uma taxa alta pode causar atualizações grandes, dificultando a convergência, enquanto uma taxa baixa pode resultar em ajustes muito pequenos, retardando o processo de convergência (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Alpha***

Um hiperparâmetro de regularização empregado para controlar a penalização dos pesos na rede neural durante o processo de treinamento. A regularização é um método que auxilia na prevenção do *overfitting* (ajuste excessivo) do modelo (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Epsilon***

É utilizado para prevenir divisões por zero e estabilizar as atualizações dos pesos. Durante o cálculo das atualizações dos pesos, o epsilon é adicionado ao denominador das expressões para evitar que ele atinja o valor zero (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Beta_1***

Controla a decaída da média móvel exponencial dos gradientes de primeira ordem, variando entre 0 e 1 (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Beta_2***

Similar ao Beta_1, o parâmetro Beta_2 controla a decaída da média móvel exponencial dos gradientes de segunda ordem (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***N_iter_no_change***

Especifica quantas épocas consecutivas são permitidas sem que haja uma melhoria no desempenho do modelo. Se, durante esse período, não houver melhoria, o treinamento é interrompido antes de atingir o número total especificado de épocas (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Tol***

Ao estabelecer um limite de tolerância para a melhoria da função de perda durante as iterações, o treinamento cessa quando a otimização entre iterações sucessivas é menor que a tolerância (*tol*), indicando uma melhoria insignificante (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

➤ ***Activation***

Determina a função de ativação aplicada a cada neurônio nas camadas ocultas da rede neural. A função de ativação define a resposta de um neurônio à entrada recebida, determinando assim como o neurônio será ativado para produzir um sinal de saída (Baby Maruthi, Puvvadi; Prasad; Tyagi, 2023).

3 METODOLOGIA

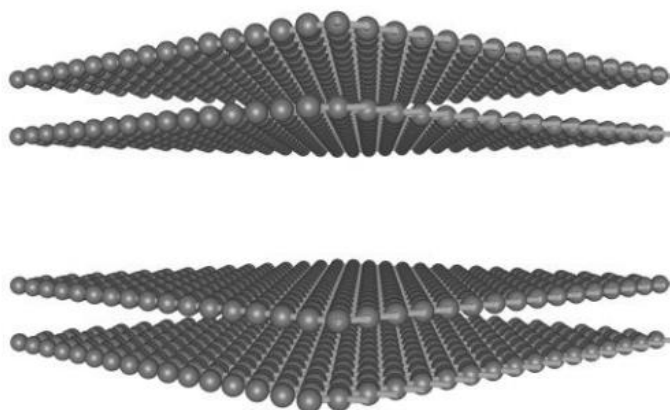
3.1 Modelos e detalhes computacionais

As simulações moleculares e o equacionamento do tanque de combustível apresentados a seguir foram realizados por Peixoto em 2020 e seus resultados foram validados com dados experimentais. Os dados gerados através de sua modelagem foram utilizados para a criação dos modelos de RNA.

3.1.1 Modelos moleculares

Os carbonos ativados foram representados utilizando o modelo de placas paralelas, conforme ilustrado na Figura 9. Nesta representação, cada poro consiste em duas camadas de grafeno, cada um com uma área de $40 \times 40 \text{ \AA}^2$. Os parâmetros geométricos e energéticos de Lennard-Jones (LJ) atribuídos aos átomos de carbono foram os seguintes: o comprimento do potencial mínimo σ foi definido como $3,4 \text{ \AA}$, e a profundidade do poço de potencial ε/k_B foi estabelecida como $24,6 \text{ K}$, onde k_B representa a constante de Boltzmann. Essa combinação de parâmetros já foi previamente utilizada para simular a adsorção de alcanos pesados do gás natural em materiais carbonáceos, conforme mencionado em trabalhos anteriores (Gonçalves *et al.*, 2018; Lucena *et al.*, 2013; Peixoto, 2020).

Figura 9 – Modelo de placas paralelas de grafeno.



Fonte: Peixoto (2020).

Para realizar de maneira apropriada os cálculos das isotermas de adsorção, adotou-se uma abordagem utilizando duas formas de distribuição de tamanhos de poros (PSD), ambas calculadas a partir de isotermas experimentais e simuladas de N_2 a 77 K. A primeira leva em consideração uma distribuição entre 22 tamanhos de poros (PSD Completa), amplamente utilizada na literatura. A segunda é aproximada por um conjunto limitado de 4 poros representativos (PSD Representativa), com tamanhos de 7 Å, 8,9 Å, 18,5 Å e 27,9 Å, escolhidos para representar cada um dos regimes de preenchimento do conjunto total de poros, conforme mencionado em trabalhos anteriores (de Oliveira *et al.*, 2021; de Oliveira *et al.*, 2023; de Oliveira; Rodrigues; Lucena, 2021; Gonçalves *et al.*, 2018; Lucena *et al.*, 2013).

O volume específico de poros (V_p) dos carbonos ativados foi estimado como a razão entre o volume livre e a massa dos átomos de carbono das placas nas camadas mais internas que formam a parede de cada poro (Matranga; Myers; Glandt, 1992). O volume específico de sólidos (V_s) considerado para os diversos carbonos ativados comerciais foi $0,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Peixoto, 2020).

Para cada pressão, a quantidade adsorvida total (Q_{total}) em relação a um carbono é determinada através da aplicação da Equação 17. Esta equação é utilizada para somar os produtos entre o volume correspondente a cada poro (V_p) e a quantidade adsorvida em cada um destes poros (q_p), considerando m como o número de poros contemplados no cálculo.

$$Q_{total} = \sum_{m=1}^m V_{p_m} \cdot q_{p_m} \quad (17)$$

Os hidrocarbonetos saturados ($C_1, C_2, C_3, n - C_4$) foram simulados usando o modelo de partícula indivisível proposto pelo campo de força TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*) (Martin; Siepmann, 1998). Os parâmetros relacionados às interações fluido-fluido estão detalhados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de LJ para moléculas gasosas.

Pseudoátomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
CH_4	3,73	148,0
CH_3	3,75	98,0
CH_2	3,95	46,0

Fonte: Peixoto (2020).

As simulações moleculares foram conduzidas utilizando o código RASPA 2.0, conforme descrito por Dubbeldam *et al.* (2015), com as isotermas de adsorção sendo calculadas por meio do método de *Grand Canonical Monte Carlo* (GCMC). No processo, empregou-se um potencial de Lennard-Jones truncado sem correção de cauda e um raio de corte de 12,8 Å, seguindo a regra de mistura de Lorentz-Berthelot para obter os parâmetros do campo de força sólido-fluido. Um total de, pelo menos, 10^5 ciclos de Monte Carlo foram executados, cada um consistindo em N passos de Monte Carlo, onde N representa o número de moléculas no sistema, com $N \geq 20$. Todas as simulações incorporaram movimentos aleatórios de inserção, remoção, rotação e translação de moléculas selecionadas com probabilidades iguais. Durante a simulação da mistura, o número de ciclos foi quadruplicado, e um movimento de troca de identidade foi introduzido, possibilitando a substituição de moléculas do tipo A por moléculas do tipo B. Para converter a pressão em fugacidade e calcular a quantidade adsorvida em excesso a partir da absoluta, a equação de estado de Peng-Robinson foi empregada.

3.1.2 Adsorção monocomponente em carbonos ativados comerciais

A energia entregue na saída do tanque de combustível foi a variável analisada, representando a capacidade adsorvente dos leitos ao longo dos ciclos sucessivos de carga e descarga. A razão entre seu valor no ciclo final e o valor no ciclo inicial é denominada eficiência energética. A caracterização dos carbonos ativados comerciais foi realizada de três maneiras distintas, com o objetivo de determinar qual seria mais eficaz para que o modelo de rede neural fizesse previsões da variável de interesse. Uma abordagem baseou-se nos parâmetros de equilíbrio da isoterma de Langmuir; a outra considerou duas versões da distribuição de tamanho de poros: a PSD Completa e a PSD Representativa.

3.1.2.1 Modelo de Langmuir

As isotermas simuladas representam a quantidade adsorvida em excesso em relação à pressão para o equilíbrio de adsorção dos quatro componentes do gás natural em 17 tipos diferentes de carbonos comerciais, a uma temperatura de 298 K. Isso cobriu uma faixa de pressões de até 65 bar para o metano e aproximou-se das pressões de saturação correspondentes a 298 K para os outros componentes. Posteriormente, o modelo de adsorção monocomponente de Langmuir, apresentado na Equação 1, foi ajustado aos dados, e os parâmetros de equilíbrio ($q_{m\acute{a}x}, b$) foram determinados.

3.1.2.2 Distribuição completa de poros (PSD Completa)

A distribuição completa de poros foi calculada com o *kernel* de N_2 a 77 K, composto por um conjunto de 22 poros distribuídos em uma função logarítmica entre 7 Å e 53 Å (Lucena *et al.*, 2013). Utilizou-se o termo “PSD Completa” para fazer referência à distribuição de tamanhos de poros obtida a partir desse *kernel*.

A PSD Completa foi obtida resolvendo-se a Equação 18 através da introdução de um método de regularização (Davies; Seaton; Vassiliadis, 1999).

$$N_{exp}(P_i, T) \cong \int_{H_{min}}^{H_{max}} \rho(H, P_i, T) f(H) dH \quad (18)$$

O termo $N_{exp}(P_i, T)$ denota a isoterma experimental, expressa como a quantidade total de adsorbato por grama de adsorbente à pressão P_i . Por sua vez, $\rho(H, P_i, T)$ representa a base dos dados simulados das isotermas (*kernel*), obtida para poros de diferentes tamanhos (H), expressos como a captação total de adsorbato à pressão P_i por volume de poro, enquanto $f(H)$ representa a distribuição de tamanhos de poros (PSD).

3.1.2.3 Distribuição representativa de poros (PSD Representativa)

O método dos poros representativos emprega 4 dimensões de poros (7 Å, 8,9 Å, 18,5 Å e 27,9 Å) selecionados para representar os diferentes regimes de preenchimento do N_2 a 77 K em isotermas locais (de Oliveira *et al.*, 2021). Os poros representativos são derivados da análise da caracterização de N_2 a 77 K, tirando proveito da vasta gama de isotermas experimentais disponíveis na literatura. O termo “PSD Representativa” será utilizado para fazer referência à distribuição de tamanhos de poros obtida a partir desse *kernel*.

A determinação do volume atribuído a cada poro representativo utilizado na previsão das isotermas globais dos 4 componentes do gás natural nas diferentes amostras de carbonos ativados é obtido a partir da Equação 19, que pode ser discretizada substituindo a integral por uma soma.

$$N(P_i, T) = \sum_{H_{min}}^{H_{max}} \rho_{RP}(H, P_i, T) f_{RP}(H) \delta H \quad (19)$$

Nesse caso, o intervalo de integração foi dividido em intervalos de tamanhos δH (que podem ser diferentes entre si). O termo $\rho_{RP}(H, P_i, T)$ representa a base de dados simulados das isotermas (*kernel* representativo) e $f_{RP}(H)$ é a PSD Representativa (de Oliveira *et al.*, 2021; de Oliveira *et al.*, 2023; de Oliveira; Rodrigues; Lucena, 2021).

3.1.3 Planejamento experimental

Para determinar as combinações de valores das frações molares dos 4 componentes do gás natural a serem utilizadas nas simulações da energia entregue na saída do tanque de combustível em cada ciclo de operação, que é a variável de interesse nesse estudo, foi empregada a técnica de *Latin Hypercube Sampling* (LHS). Essa abordagem estatística é frequentemente utilizada em experimentos e simulações computacionais para amostrar de maneira eficiente o espaço de parâmetros de um modelo matemático. A LHS divide as variáveis de entrada em intervalos, assegurando que cada intervalo seja amostrado uma vez ao longo de cada dimensão, resultando em uma cobertura mais uniforme do espaço de parâmetros em comparação com métodos de amostragem aleatória simples (Helton; Davis, 2003).

As frações molares de metano, etano, propano e butano foram combinadas de forma a gerar cinco conjuntos, com o critério de amostragem definido para maximizar a correlação. Isso foi realizado utilizando a biblioteca pyDOE implementada em Python, por meio da função LHS.

Devido à correlação entre essas variáveis, determinada pelo critério da soma unitária, foi necessário um procedimento adicional para utilizar todas as combinações geradas. Esse procedimento envolveu a inclusão dos valores máximos e mínimos de cada variável, respeitando o somatório das frações molares. Dessa forma, a partir das combinações iniciais, os valores para três componentes (metano, etano e propano) foram mantidos constantes, enquanto a fração molar do quarto componente foi obtida pelo complemento para a soma unitária.

Em seguida, foram combinados valores intermediários para o metano, etano e propano, juntamente com as cinco combinações iniciais do butano. Isso foi feito com o objetivo de utilizar todos os valores máximos e mínimos de cada componente do gás natural, totalizando assim 12 combinações de frações molares.

3.1.4 Modelo de predição de equilíbrio de mistura

Conforme a Equação 20, de acordo com a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), o equilíbrio de fases no processo de adsorção é representado pela igualdade de fugacidade entre a fase adsorvida e a fase gasosa, fazendo analogia com o equilíbrio líquido-vapor, expresso Lei de Raoult.

$$f_i = P \cdot \varphi_i \cdot y_i = f_i^0 \cdot x_i \quad (20)$$

Onde P é a pressão total do sistema em Pascal (Pa), φ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase gasosa, y_i e x_i são, respectivamente, as frações molares da fase fluida e da fase adsorvida; f_i^0 é a fugacidade de equilíbrio do componente puro i (Pa) relacionada à pressão superficial. Por se tratar de uma solução considerada ideal (moléculas simples), o coeficiente de atividade assume valor igual a 1.

A Equação 21 representa o cálculo da fugacidade (Pa) para cada componente, f_i , de acordo com a Equação de Estado do Virial truncada no segundo termo, onde P é a pressão total (Pa), R_g é a constante dos gases ideais ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K). A Equação 22 determina o fator de compressibilidade da mistura, Z_{mix} , um termo adimensional. A Equação 23 apresenta a regra de mistura utilizada para o cálculo do segundo parâmetro de virial para a mistura (B_{mix}) caracterizando as interações entre os pares de moléculas dos componentes i e j (B_{ij}). Os coeficientes desta equação de estado foram obtidos de acordo com Dymond, Marsh e Wilhoit em 2003, onde $B_{ij} = B_{ji}$.

$$\ln\left(\frac{f_i}{y_i \cdot P}\right) = \frac{2P}{Z_{mix} \cdot R_g \cdot T} \cdot \sum_j y_j \cdot B_{ij} - \ln(Z_{mix}) \quad (21)$$

$$Z_{mix} = \frac{1}{2} \cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4 \cdot P \cdot B_{mix}}{R_g \cdot T}} \right) \quad (22)$$

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i \cdot y_j \cdot B_{ij} \quad (23)$$

O cálculo das frações molares das fases adsorvida e gasosa é representado, respectivamente, pelas Equações 24 e 25.

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (25)$$

A Equação 26 representa o cálculo da pressão de espalhamento π_i ($Pa.m$) para cada componente i , onde A é a área superficial do adsorvente ($m^2.kg^{-1}$) e q_i é a quantidade adsorvida do componente i ($mol.kg^{-1}$). A Equação 27 descreve o modelo de Langmuir, no qual $q_{m,i}$ ($mol.kg^{-1}$) e b_i (Pa^{-1}) são, respectivamente, a quantidade máxima adsorvida e o parâmetro de afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Esses valores devem ser inseridos na Equação 26, resultando na Equação 28. Esta última equação representa a igualdade entre as pressões de espalhamento de cada componente.

$$\frac{\pi_i \cdot A}{R_g \cdot T} = \int_0^{f_i^0} \frac{q_i(f_i)}{f_i} df_i = constante \quad (26)$$

$$q_i^0 = q_{m,i} \cdot \frac{b_i \cdot f_i^0}{1 + b_i \cdot f_i^0} \quad (27)$$

$$q_{m,i} \cdot \ln(1 + b_i \cdot f_i^0) = q_{m,j} \cdot \ln(1 + b_j \cdot f_j^0) \quad (28)$$

A Equação 29 determina a quantidade total adsorvida q_T ($mol.kg^{-1}$), onde q_i^0 é a quantidade adsorvida do componente puro i ($mol.kg^{-1}$) na pressão de espalhamento. A quantidade adsorvida de cada componente i é determinada pela Equação 30 a partir da fração da fase adsorvida e da quantidade total adsorvida.

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i^0} \quad (29)$$

$$q_i = q_T \cdot x_i \quad (30)$$

3.1.5 Modelo de tanque de carga e descarga

O sistema proposto para o tanque opera de maneira iterativa, alternando entre níveis de pressão elevada durante a injeção do gás natural no tanque de combustível, o qual apresenta uma composição definida, e pressão reduzida durante a despressurização ao longo da operação do motor do veículo, onde há variação na composição. A fase gasosa é matematicamente descrita pela Equação 31. Nesta equação, P representa a pressão total (Pa), R_g é a constante dos gases ideais ($J.mol^{-1}.K^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e c_g é a concentração molar ($mol.m^{-3}$) total do gás.

$$P = Z_{mix} \cdot R_g \cdot T \cdot c_g \quad (31)$$

As hipóteses simplificadoras para o desenvolvimento do modelo de tanque foram:

- i. É possível assumir a operação isotérmica do tanque, uma vez que os processos de carga (adsorção) e descarga (dessorção) acontecem em uma velocidade que permite desconsiderar os efeitos térmicos.
- ii. O modelo é caracterizado por parâmetros concentrados, ou seja, ele não leva em conta variações espaciais em suas propriedades, como pressão e concentração.
- iii. O equilíbrio entre adsorção e dessorção nas fases gasosa e adsorvida é alcançado de forma instantânea, ou seja, é assumido que existe um coeficiente de transferência de massa infinito.

Os comportamentos da fase adsorvida e da fase gasosa durante os ciclos de carga e descarga são regidos pelo balanço de massa, conforme descrito na Equação 32. Nesta equação, \dot{n} representa as taxas molares de fluxo ($mol.s^{-1}$), V_{tank} é o volume do tanque (m^3), ρ_B é a densidade do leito ($kg.m^{-3}$), ε_T é a porosidade total do sistema, $c_{g,i}$ é a concentração molar ($mol.m^{-3}$) do componente i na fase gasosa e q_i é a quantidade adsorvida de cada componente i .

$$\frac{\dot{n}_{inlet,i} - \dot{n}_{outlet,i}}{V_{tank}} - \rho_B \cdot \frac{dq_i}{dt} = \varepsilon_T \cdot \frac{dc_{g,i}}{dt} \quad (32)$$

A porosidade total é determinada através da Equação 33, na qual ε_B representa a porosidade do leito e ε_p é a porosidade da partícula, obtida a partir dos volumes específicos ($m^3 \cdot kg^{-1}$) do sólido (V_s) e dos poros (V_p), conforme a Equação 34.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_B + \varepsilon_p \cdot (1 - \varepsilon_B) \quad (33)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (34)$$

A Equação 35 estabelece a relação entre a densidade do leito (ρ_B) e a porosidade do leito (ε_B).

$$\varepsilon_B = 1 - \rho_B \cdot (V_p + V_s) \quad (35)$$

O conjunto de equações relacionadas ao modelo de tanque de carga e descarga, bem como à IAST, foi resolvido iterativamente no software gPROMS (*General Process Modeling System*), desenvolvido pela Process System Enterprise no Reino Unido, e sua resolução é realizada numericamente por meio do método de diferenciação regressiva (DASOLV). Para as equações lineares, é adotado o método MA48, que utiliza algoritmos de Decomposição LU direta. Nesse método, uma matriz A pode ser expressa como $A = LU$, onde L é uma matriz triangular inferior e U é uma matriz triangular superior. As equações não-lineares são solucionadas utilizando o método de decomposição de blocos (BDNLSOL). A tolerância absoluta definida para o solucionador é de 10^{-5} .

Isso inclui os parâmetros de adsorção monocomponente de Langmuir, os volumes totais de poros e de sólidos de cada carbono ativado, e as combinações de frações molares dos componentes do gás natural obtidas no planejamento experimental. O objetivo desse procedimento foi obter os dados referentes às curvas que representam a desativação energética do leito de adsorção para até 200 ciclos de operação do tanque de combustível. Esses dados foram, então, utilizados no treinamento dos modelos de RNA. Os intervalos de pressões de operação do tanque foram reportados anteriormente pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) (Burchell; Rogers, 2000) entre 1 a 35 *bar* e pela Agência de Projetos de Pesquisa Avançada em Energia dos Estados Unidos (ARPA-E) (MOVE, 2012) entre 5,8 a 65 *bar*, levando em consideração uma aplicação prática razoável.

3.1.6 Rede Neural Artificial (RNA)

A utilização de modelos de previsão baseados em Redes Neurais Artificiais (RNAs) neste estudo representa uma alternativa para a abordagem da complexa problemática envolvendo sistemas de equações diferenciais multivariáveis. A substituição da resolução tradicional desses sistemas por métodos mais eficientes em termos de custo computacional, como as RNAs, destaca-se pela capacidade dessas redes em capturar padrões não lineares e complexos presentes nos dados.

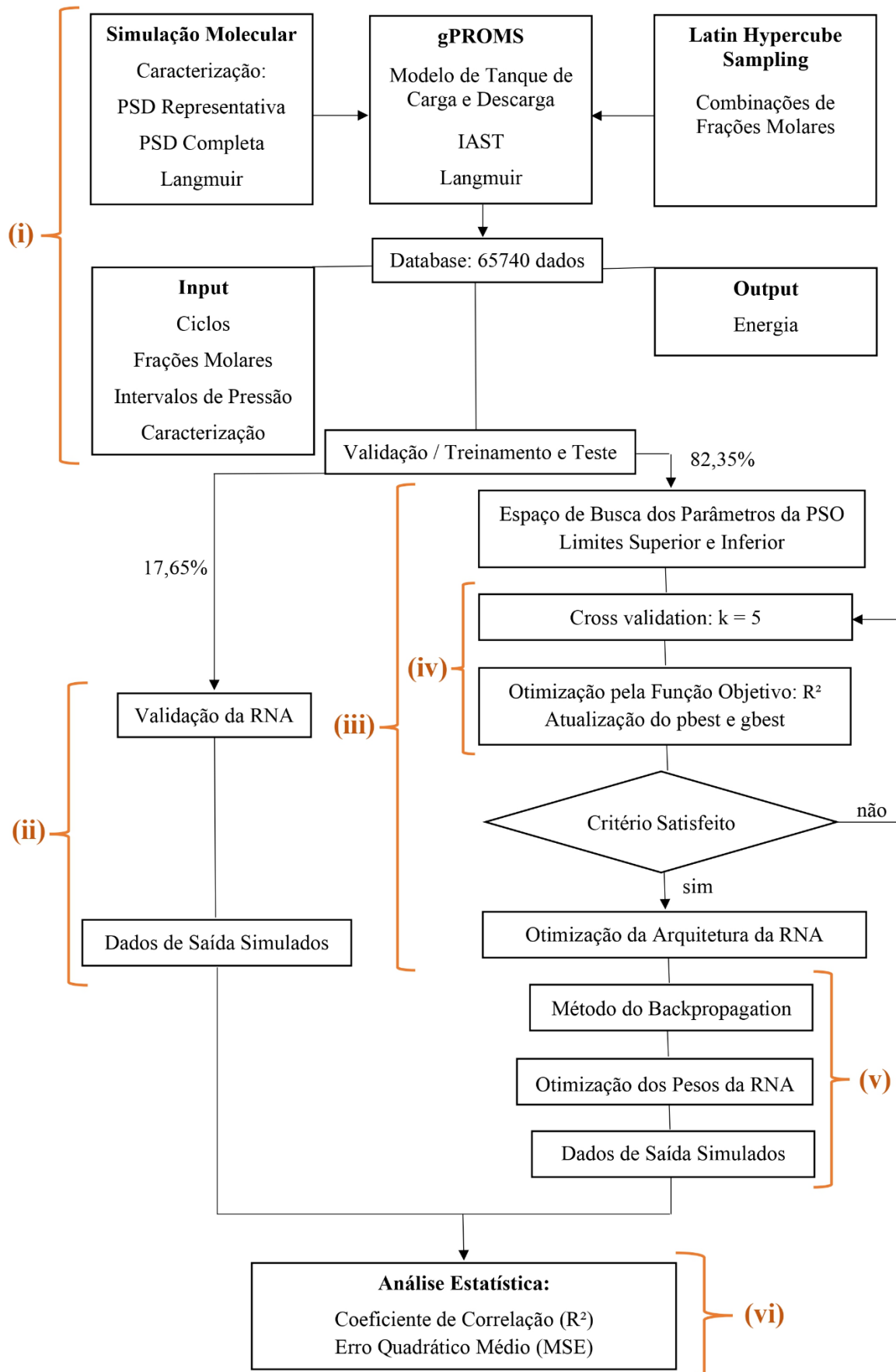
Conforme os fluxogramas representados nas Figuras 10 e 11, as variáveis de entrada (*input*) na RNA incluem descritores relacionadas aos ciclos de operação do tanque, sendo elas os intervalos de pressões de carga e descarga, às frações molares dos componentes do gás natural e a três formas distintas de caracterizar os carbonos ativados (os parâmetros de equilíbrio de Langmuir, a PSD Completa e a PSD Representativa). A variável de saída (*output*) são os valores referentes à desativação energética do leito de adsorção. Todos os dados foram normalizados por meio da função *min-max* apresentada na Equação 36.

$$X^n = \frac{X - X^{min}}{X^{max} - X^{min}} \quad (36)$$

Foram empregados 14 carbonos ativados no processo de treinamento da rede neural, reservando inicialmente outros 3 para avaliar sua capacidade preditiva: NORIT, DESOREX e PRA50. As frações molares escolhidas para calcular os valores de desativação energética do leito, a serem previstos, foram as mesmas utilizadas por Peixoto em 2020 para o metano, etano, propano e butano (0,884 : 0,1 : 0,009 : 0,007), respectivamente. Os carbonos ativados WV1050 e MAXSORB, que foram utilizados no estudo de Peixoto, também foram designados para realizar previsões; no entanto, foram incluídos no conjunto de treinamento, totalizando assim 5 carbonos ativados para a validação das previsões realizadas pela RNA.

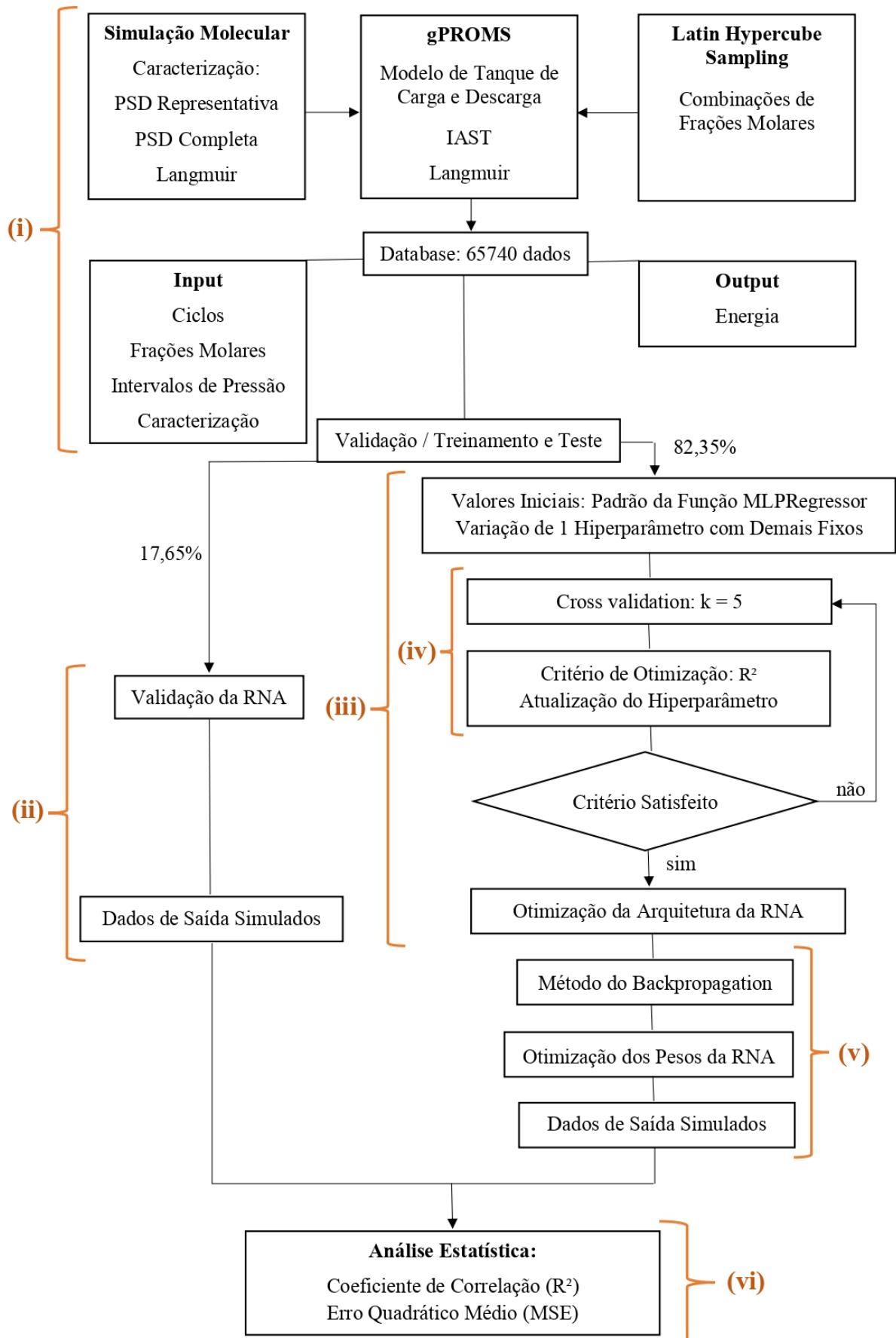
A métrica selecionada para avaliar a precisão do modelo de RNA foi o coeficiente de determinação (R^2). A abordagem adotada consistiu na aplicação da metodologia de validação cruzada com 5 dobras, em que o conjunto total de 336 curvas é dividido em 5 subconjuntos que são permutados, sendo destinados 80% e 20% das curvas para treinamento e teste, respectivamente. Dessa forma, foi estabelecido como critério de otimização dos hiperparâmetros da RNA elevar a média dos 5 valores de R^2 obtidos para o conjunto de treinamento e o valor de R^2 obtido para o conjunto de teste, além de reduzir o desvio padrão entre esses valores, com o objetivo de evitar o *overfitting*. Quando o critério de otimização é alcançado, os hiperparâmetros são atualizados e arquitetura da RNA é otimizada.

Figura 10 – Fluxograma da obtenção dos modelos de RNA por PSO.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 11 – Fluxograma da obtenção dos modelos de RNA pela abordagem heurística.



Fonte: elaborado pelo autor.

Devido à presença significativa de *outliers* nos primeiros 10 ciclos das curvas calculadas pelo *gPROMS*, esses dados foram excluídos dos conjuntos de treinamento/validação na etapa de tratamento dos dados. Consequentemente, as previsões foram direcionadas exclusivamente para os ciclos de 11 a 200.

O algoritmo de treinamento utilizado foi a retropropagação e a otimização dos hiperparâmetros dos modelos de RNA foi conduzida de duas maneiras distintas: por meio de uma abordagem heurística, utilizando algoritmos baseados em convergência numérica desenvolvidos para essa finalidade, e pela metodologia PSO.

A abordagem heurística foi realizada por meio de algoritmos iterativos para ajustar um hiperparâmetro do modelo, enquanto os demais permaneciam fixos. Os valores foram registrados ao longo das iterações que alcançavam o critério de otimização estabelecido, otimizando, dessa forma, todos os hiperparâmetros um a um, tanto aqueles com valores inteiros quanto aqueles com valores decimais. Isso foi feito utilizando convergência numérica em relação ao critério de otimização, levando em consideração o custo computacional dos modelos. O objetivo principal era identificar o modelo que proporcionasse os melhores valores de R^2 em um tempo de cálculo reduzido. Os hiperparâmetros que impactam diretamente o tempo de cálculo incluem a quantidade de camadas ocultas, o número de neurônios em cada camada, a quantidade de lotes no treinamento, a tolerância e as épocas, ambas sinalizando a ausência de melhoria no desempenho do modelo. Essa abordagem permitiu uma compreensão eficaz de como cada hiperparâmetro impacta o desempenho dos modelos e, dessa forma, determinar os intervalos de valores ideais a serem utilizados na otimização por PSO.

O Enxame de Partículas é um algoritmo de otimização baseado no comportamento natural de bandos de aves e cardumes de peixes, cuja essência reside na simulação de um conjunto de partículas movendo-se pelo espaço de busca em um problema de otimização. Cada partícula representa uma possível solução, e seu movimento é influenciado pelo histórico individual de desempenho e pela melhor solução global encontrada pelo conjunto. As posições das partículas são atualizadas a partir do cálculo da velocidade, que leva em consideração tanto a experiência individual da partícula quanto a experiência coletiva do enxame (Pedersen; Chipperfield, 2010). As Equações 37 e 38 apresentam, respectivamente, o cálculo para a velocidade e a posição de cada partícula, atualizadas a cada iteração do algoritmo.

$$v_i = \omega \cdot v_{i-1} + \varphi_p \cdot r_1 \cdot (P_{best} - x_{i-1}) + \varphi_g \cdot r_2 \cdot (G_{best} - x_{i-1}) \quad (37)$$

$$x_i = x_{i-1} + v_i \quad (38)$$

A função PSO foi implementada utilizando a biblioteca Pyswarm, mantendo os valores padrão da função conforme descritos na Tabela 2. O objetivo era otimizar todos os hiperparâmetros previamente mencionados, especificando os valores máximos e mínimos para cada hiperparâmetro, de modo que o intervalo fosse considerado no cálculo do enxame de partículas. Isso visou maximizar os valores de R^2 , em conformidade com o critério de otimização estabelecido anteriormente. O número de iterações do algoritmo foi aumentado para assegurar a continuidade da execução, permitindo identificar a dificuldade de se atingir o critério de otimização após cada atualização dos valores, em um tempo suficientemente longo. Sempre que o critério de otimização era atingido, os hiperparâmetros correspondentes eram impressos no terminal, bem como os valores de R^2 para os conjuntos de treinamento e teste.

Tabela 2 – Descrição dos parâmetros utilizados pela função PSO.

Parâmetros	Descrição
Func	A função objetivo a ser minimizada.
Lb	Os limites inferiores das variáveis a serem otimizadas.
Ub	Os limites superiores das variáveis a serem otimizadas.
Swarmsize	O número de partículas no enxame (padrão: 100).
Omega	Fator de escala da velocidade da partícula (padrão: 0,5).
Phip	Fator de escala para procurar longe da melhor posição da partícula (padrão: 0,5).
Phig	Fator de escala para procurar longe da melhor posição do enxame (padrão: 0,5).
Maxiter	O número máximo de iterações para o enxame procurar (padrão: 100).
Minstep	A variação mínima permitida para a melhor posição do enxame (padrão: 1e-8).
Minfunc	A variação mínima permitida para a função objetivo (padrão: 1e-8).

Fonte: elaborado pelo autor.

A Tabela 3 exibe os intervalos de valores utilizados na otimização dos hiperparâmetros por meio da função PSO. O hiperparâmetro *random_state1* está associado à semente de inicialização aleatória utilizada pela função *train_test_split* para separar os conjuntos de dados de treinamento e teste. O hiperparâmetro *random_state2* refere-se à semente de inicialização aleatória para os pesos da RNA na função *MLPRegressor*, utilizada para a geração dos modelos. O método Adam foi escolhido para o ajuste da taxa de aprendizado, pois é indicado para conjuntos de dados extensos e de alta dimensionalidade. Além disso, a função de ativação aplicada em todos os modelos foi a função ReLU, devido à sua eficiência computacional e recomendação para conjuntos de variáveis físicas, ou seja, aqueles que não apresentam valores negativos. A tolerância foi mantida como o maior valor possível (10^{-1}) para reduzir o custo computacional.

Dessa forma, a RNA efetuou previsões para as curvas de desativação energética do leito ao longo de 200 ciclos, abrangendo 2 intervalos de pressões de operação do tanque de combustível para 5 carbonos ativados. Esse procedimento envolveu a aplicação de 3 formas distintas de caracterização, resultando em um total de 30 curvas previstas, enquanto no processo de treinamento foram utilizadas 336 curvas.

Tabela 3 – Intervalos de valores mínimos e máximos utilizados pela função PSO.

Hiperparâmetro	Mínimo	Máximo
Camadas ocultas	1	4
Neurônios	1	200
batch_size	11	300
random_state1	1	20000
random_state2	1	20000
learning_rate_init	0,001	0,1
alpha	1E-05	0,001
epsilon	1E-11	1E-07
beta_1	0,8	0,999
beta_2	0,8	0,999
n_iter_no_change	1	10

Fonte: elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi aplicada aos dados obtidos por simulação molecular de metano, etano, propano e n-butano. Foram realizados ajustes para os 17 carbonos ativados analisados, obtendo-se os parâmetros apresentados na Tabela 4. Esses valores foram então empregados como variáveis de entrada nos descritores relacionados à caracterização dos carbonos ativados. Conforme verificado por Peixoto em 2020, a adsorção preferencial do n-butano ocorre no poro de 8,9 Å. Assim, os carbonos ativados com menores porcentagens de volume nesse tamanho de poro demonstram maiores discrepâncias entre o modelo de Langmuir e os dados obtidos por simulação molecular para esse componente. No entanto, devido à sua pequena fração molar no gás natural, esse impacto pode ser desconsiderado. Esta abordagem de caracterização foi a que apresentou a maior diferença (0,27%) entre o erro relativo para o treinamento (0,57%) e o da validação (0,30%), indicando boa acurácia, porém uma menor capacidade de generalização para todos os conjuntos de dados. Destacou-se como o segundo modelo mais simples em termos de quantidade de dados, composto por um total de 8 colunas.

Tabela 4 – Parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir dos 17 carbonos ativados.

Carbono	Metano		Etano		Propano		Butano	
	qmáx (mmol/g)	b (bar ⁻¹)	qmáx (mmol/g)	b (bar ⁻¹)	qmáx (mmol/g)	b (bar ⁻¹)	qmáx (mmol/g)	b (bar ⁻¹)
ACC10	5,93	2,42E-06	5,70	5,10E-05	4,61	1,10E-03	3,52	2,99E-02
ACC15	8,47	1,55E-06	8,77	1,40E-05	7,01	2,85E-04	4,71	1,38E-02
ACC20	10,16	1,20E-06	11,15	7,70E-06	8,90	1,15E-04	5,69	6,28E-03
ACF15	7,92	8,07E-07	9,34	3,91E-06	7,70	2,90E-05	4,89	1,00E-03
BPL	6,10	1,03E-06	6,75	6,09E-06	5,28	8,00E-05	3,38	3,46E-03
DESOREX	8,96	4,85E-07	11,09	2,09E-06	8,99	1,24E-05	6,66	1,11E-04
MAXSORB	15,83	5,38E-07	19,88	2,27E-06	16,65	1,31E-05	12,69	1,12E-04
NORIT	6,76	1,16E-06	7,43	7,27E-06	5,90	1,06E-04	3,76	5,58E-03
PC12	3,74	2,10E-06	3,65	3,59E-05	2,95	7,95E-04	2,17	2,42E-02
PC35	7,23	1,45E-06	7,60	1,18E-05	6,07	2,22E-04	4,00	1,18E-02
PC58	9,49	9,57E-07	10,82	5,16E-06	8,65	5,49E-05	5,62	2,03E-03
PC76	12,07	6,24E-07	14,73	2,77E-06	12,25	1,69E-05	8,34	2,58E-04
PER50	8,16	1,07E-06	9,08	6,33E-06	7,20	8,35E-05	4,63	3,75E-03
PICA	9,95	6,64E-07	11,68	3,17E-06	9,39	2,18E-05	5,89	5,92E-04
PRA50	9,41	8,1E-07	11,00	4,00E-06	8,97	3,11E-05	5,70	1,08E-03
WKL20	5,91	1,91E-06	5,84	2,70E-05	4,70	6,18E-04	3,37	2,08E-02
WV1050	8,99	4,71E-07	11,17	2,01E-06	9,05	1,19E-05	6,75	1,03E-04

Fonte: elaborado pelo autor.

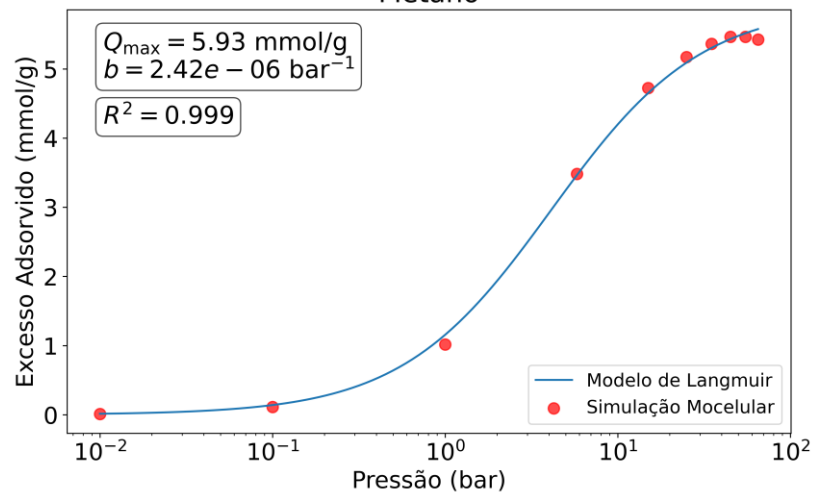
4.1.1 ACC10

A Tabela 5 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial ACC10. Os Gráficos 5 a 8 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que a maior parte do volume total de poros é atribuída aos poros de menor diâmetro (8,9 Å), que representam 90,7% do volume total, enquanto os poros maiores (18,5 Å e 27,9 Å) contribuem com uma fração significativamente menor do volume total, respectivamente 9,3% e 0%. Esta distribuição indica que o carbono ACC10 possui uma estrutura predominantemente na faixa de supermicroporos e, dessa forma, pode-se verificar um valor elevado de R^2 para o ajuste do modelo de Langmuir em todos os componentes do gás natural.

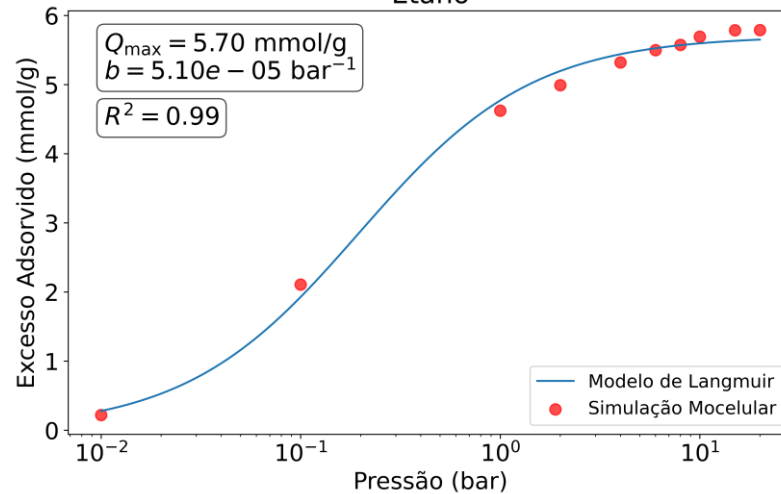
Tabela 5 – Volumes específicos do carbono comercial ACC10.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,39
18,5	0,04
27,9	0,00
Volume Total de Poros	0,43

Fonte: elaborado pelo autor.

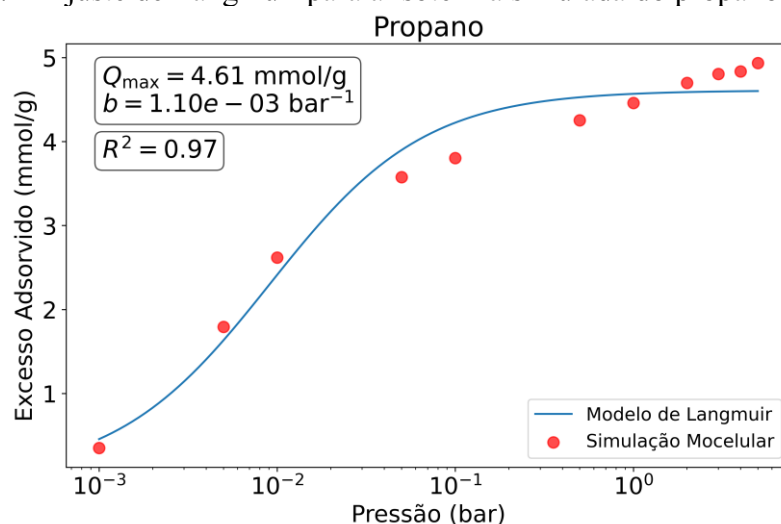
Gráfico 5 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (ACC10).
Metano

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 6 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (ACC10).
Etano

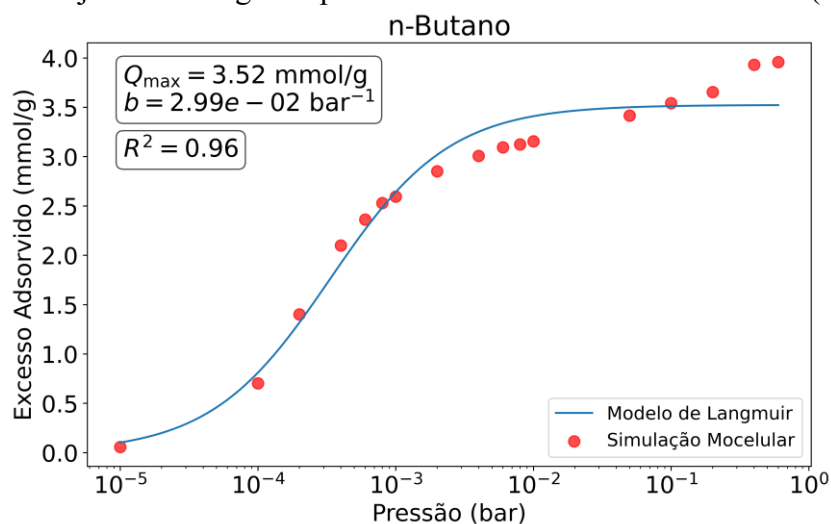
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 7 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (ACC10).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 8 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (ACC10).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.2 ACC15

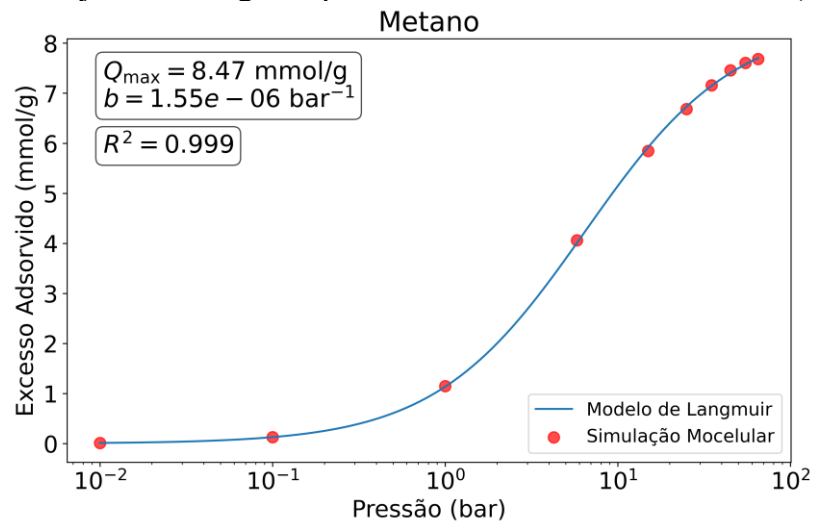
A Tabela 6 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial ACC15. Os Gráficos 9 a 12 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que a maior parte do volume total de poros está mais bem distribuída entre os poros de 8,9 Å e 18,5 Å, que representam 59,2% e 40,8% do volume total, respectivamente. Por conta desta distribuição, pode-se notar uma maior discrepância para o n-butano em relação ao ACC10.

Tabela 6 – Volumes específicos do carbono comercial ACC15.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,42
18,5	0,29
27,9	0,00
Volume Total de Poros	0,71

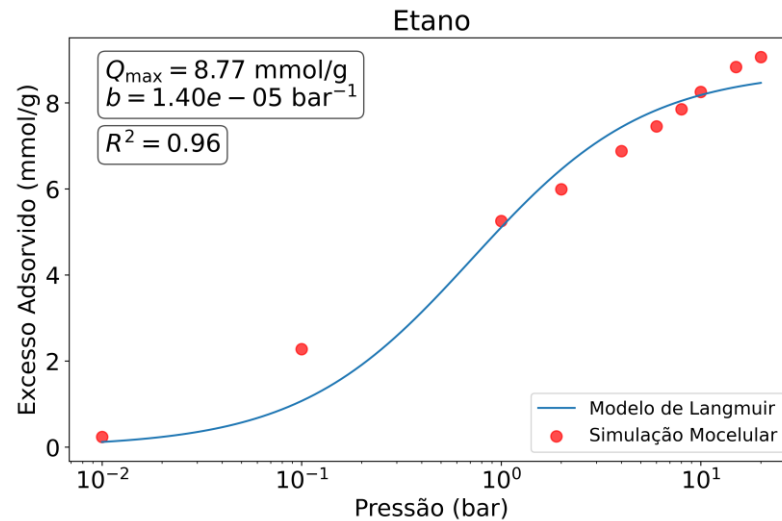
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 9 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (ACC15).



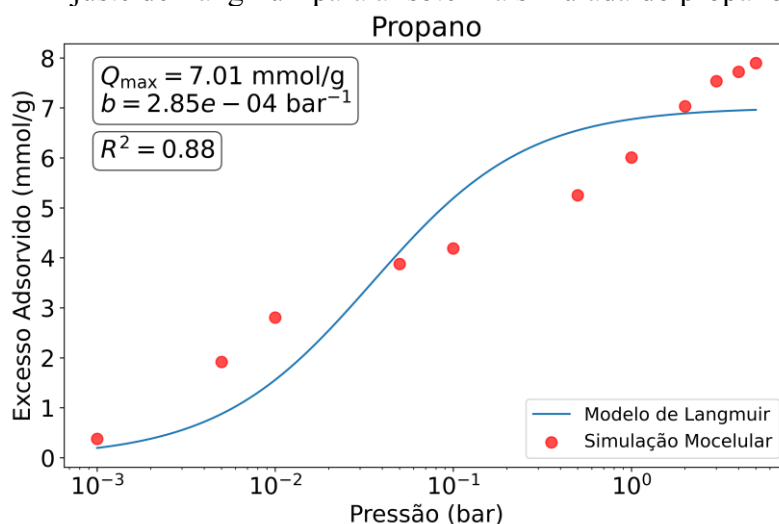
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 10 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (ACC15).



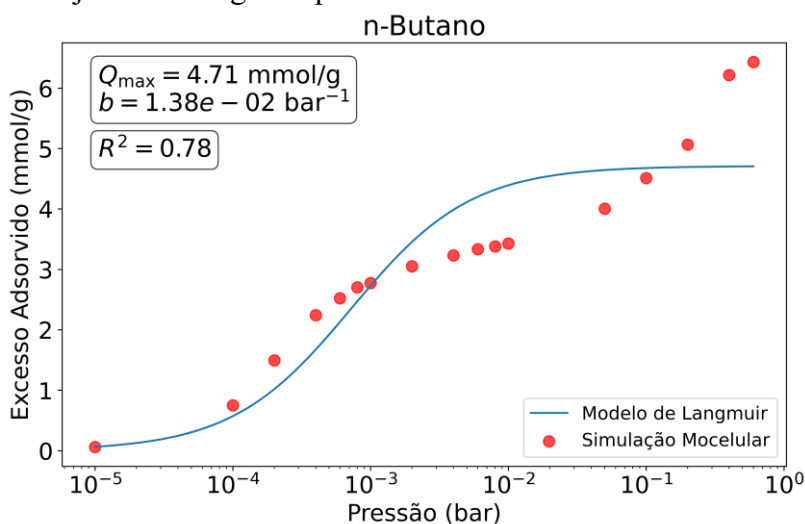
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 11 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (ACC15).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 12 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (ACC15).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.3 ACC20

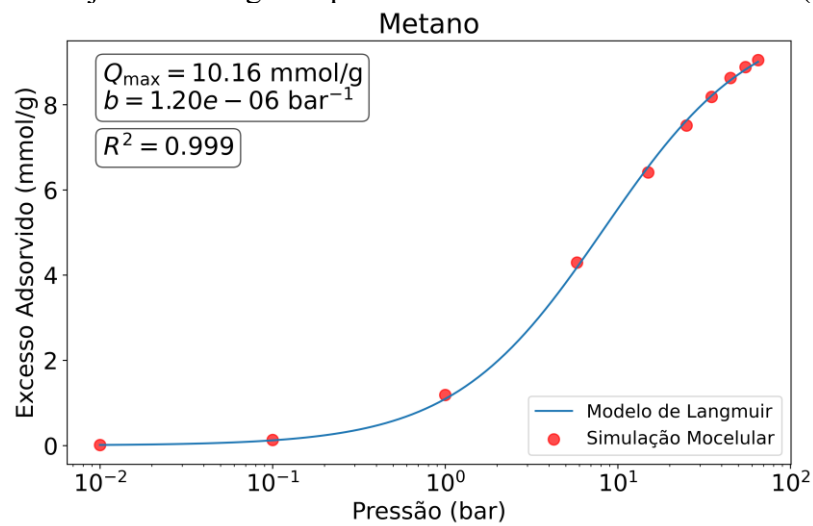
A Tabela 7 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial ACC20. Os Gráficos 13 a 16 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total de poros é atribuída ao poro de 18,5 Å, que representa 52,8% do volume total, enquanto o poro de 8,9 Å contribui com 47,2%. Dessa forma, nota-se uma discrepância ainda maior para o n-butano em relação ao ACC15.

Tabela 7 – Volumes específicos do carbono comercial ACC20.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,42
18,5	0,47
27,9	0,00
Volume Total de Poros	0,89

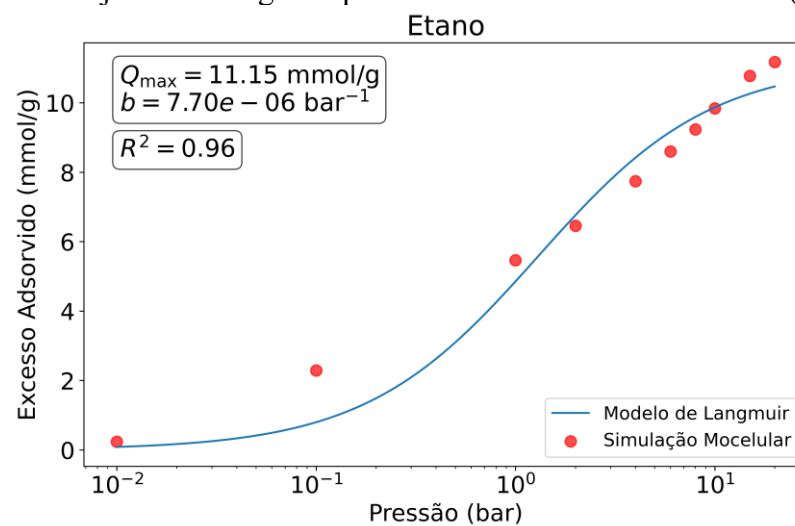
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 13 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (ACC20).



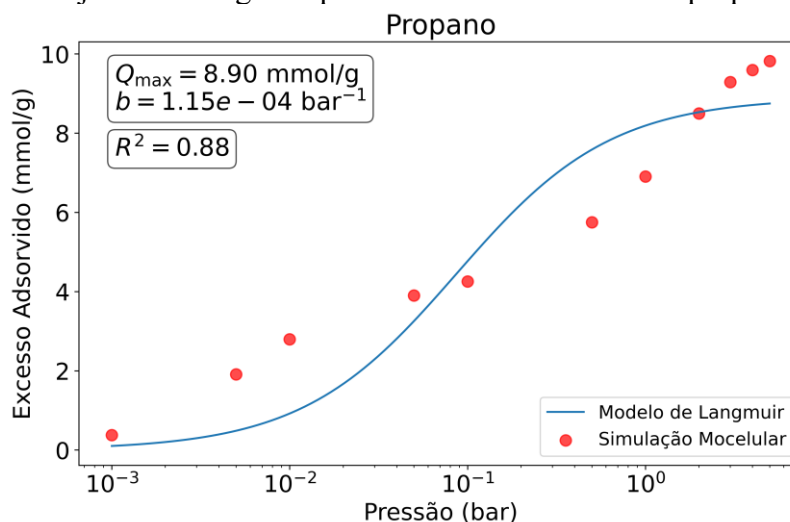
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 14 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (ACC20).



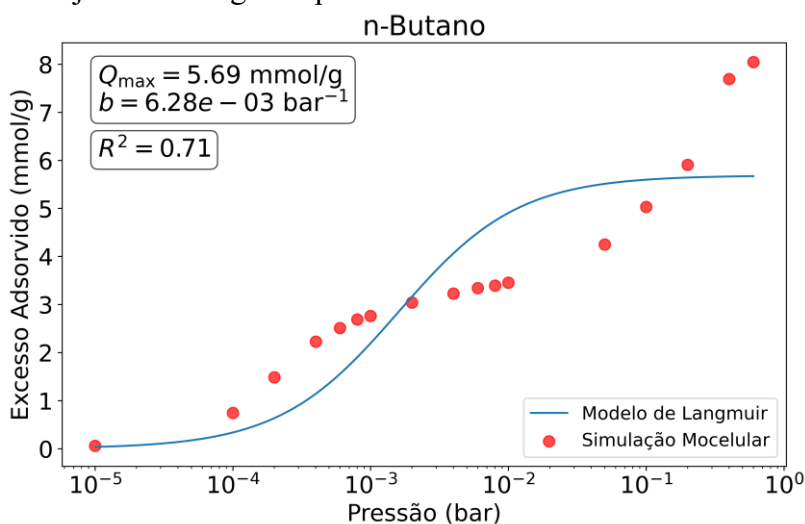
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 15 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (ACC20).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 16 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (ACC20).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.4 ACF15

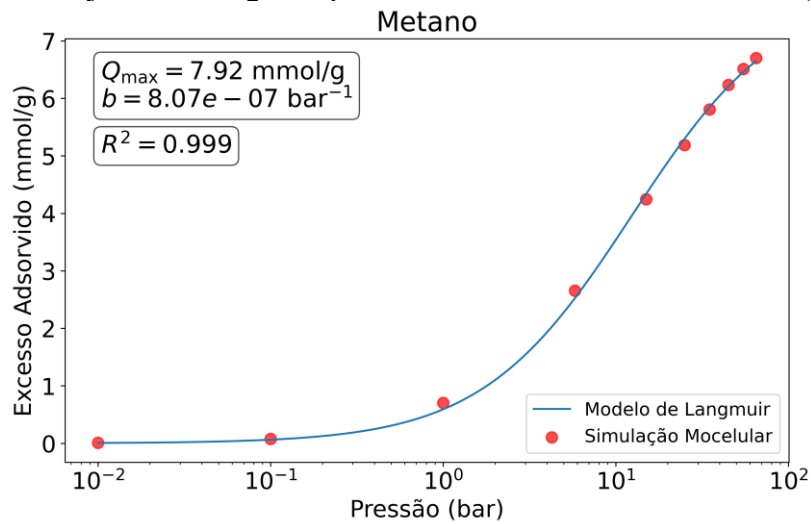
A Tabela 8 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial ACF15. Os Gráficos 17 a 20 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que a maior parte do volume total (50,6%) é atribuída ao poro de 18,5 Å, seguida pelo poro de 8,9 Å (29,1%) e, por último, pelo poro de 27,9 Å (20,3%). Esta distribuição indica que o carbono ACF15 possui uma estrutura mais próxima da faixa de mesoporos.

Tabela 8 – Volumes específicos do carbono comercial ACF15.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,23
18,5	0,40
27,9	0,16
Volume Total de Poros	0,79

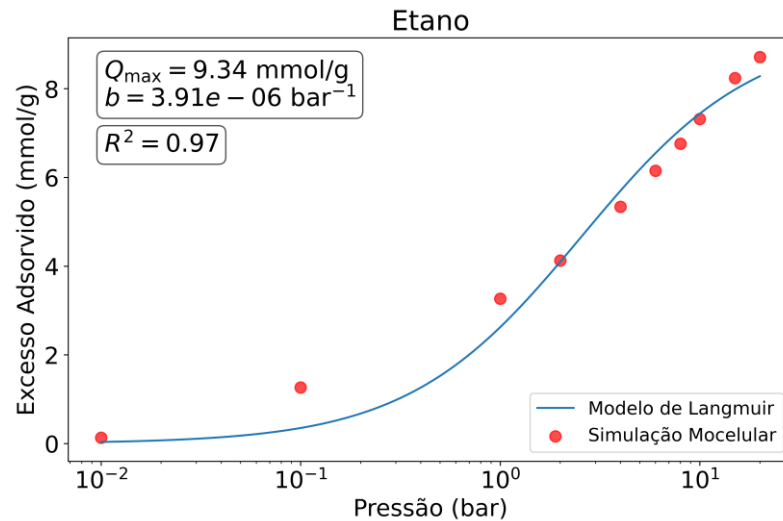
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 17 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (ACF15).



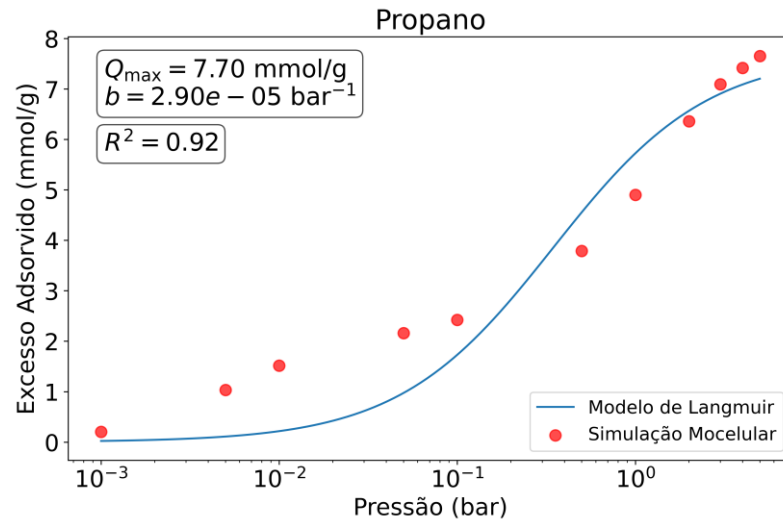
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 18 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (ACF15).



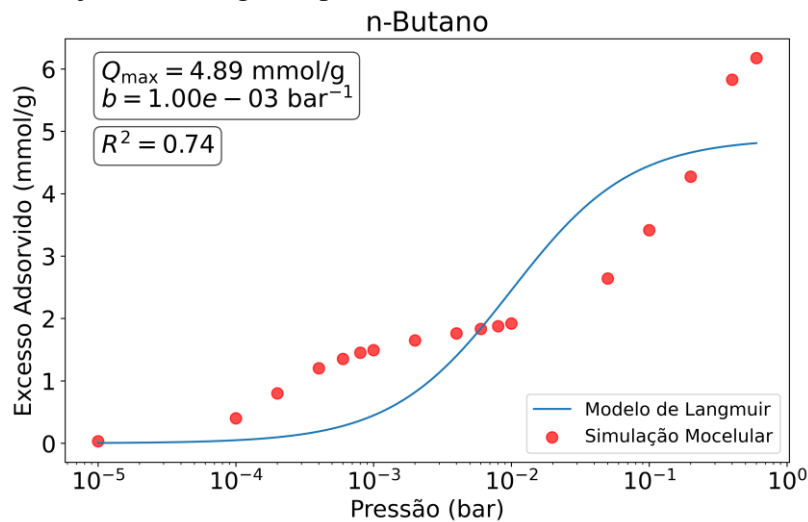
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 19 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (ACF15).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 20 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (ACF15).



Fonte: elaborado pelo autor.

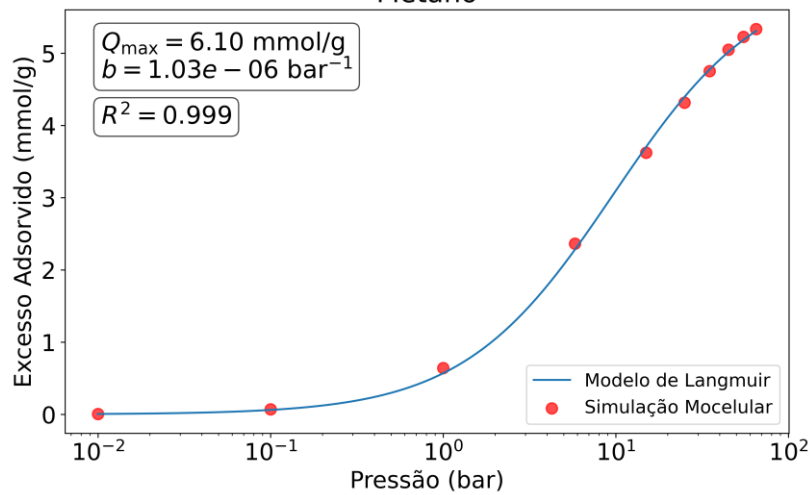
4.1.5 BPL

A Tabela 9 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial BPL. Os Gráficos 21 a 24 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a distribuição dos volumes específicos entre os tamanhos de poros é notavelmente equilibrada, com 34,9% do volume total atribuído ao poro de 8,9 Å, 33,3% ao poro de 18,5 Å e 31,7% ao poro de 27,9 Å.

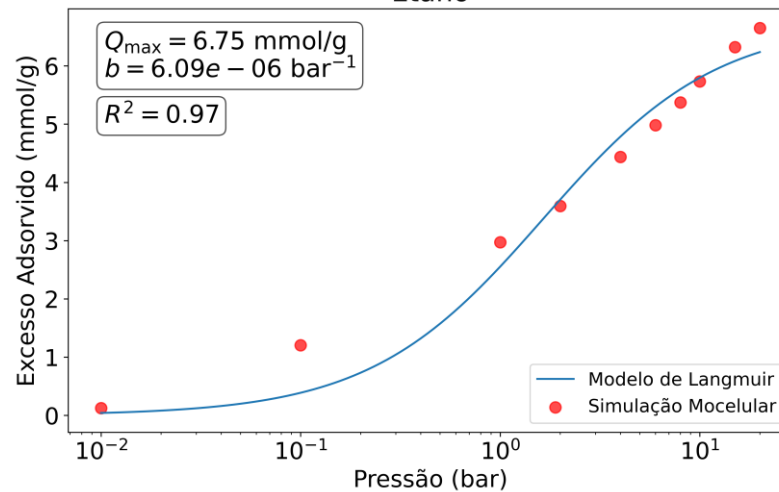
Tabela 9 – Volumes específicos do carbono comercial BPL.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,22
18,5	0,21
27,9	0,20
Volume Total de Poros	0,63

Fonte: elaborado pelo autor.

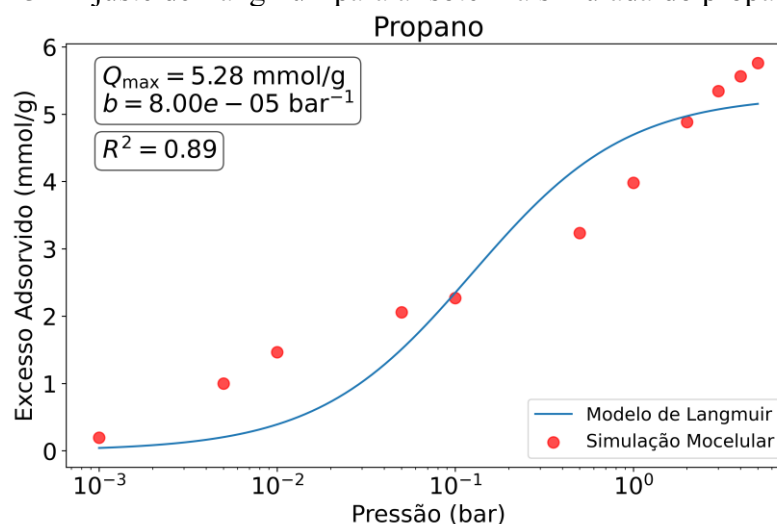
Gráfico 21 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (BPL).
Metano

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 22 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (BPL).
Etano

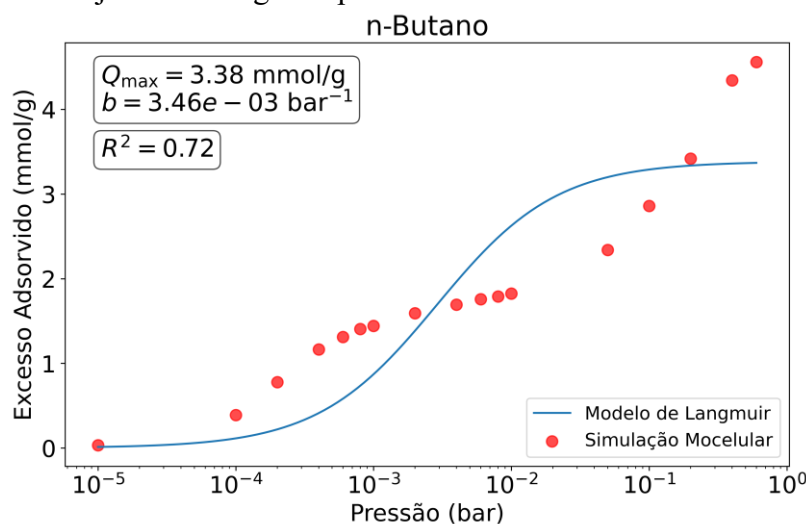
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 23 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (BPL).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 24 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (BPL).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.6 DESOREX

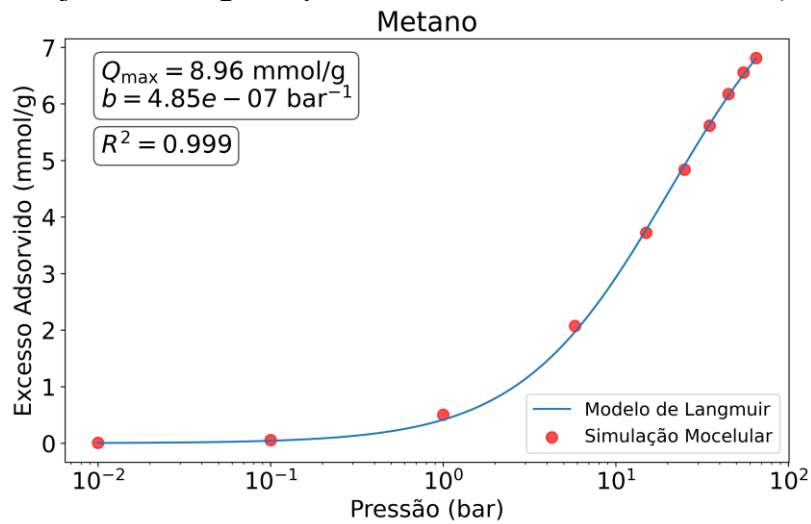
A Tabela 10 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial DESOREX. Os Gráficos 25 a 28 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que 12,1% do volume total dos poros é atribuído ao poro de 8,9 Å, enquanto 29% é destinado ao poro de 18,5 Å e 58,9% ao poro de 27,9 Å. Esta distribuição indica que o carbono DESOREX possui uma estrutura predominantemente na faixa de mesoporos.

Tabela 10 – Volumes específicos do carbono comercial DESOREX.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,13
18,5	0,31
27,9	0,63
Volume Total de Poros	1,07

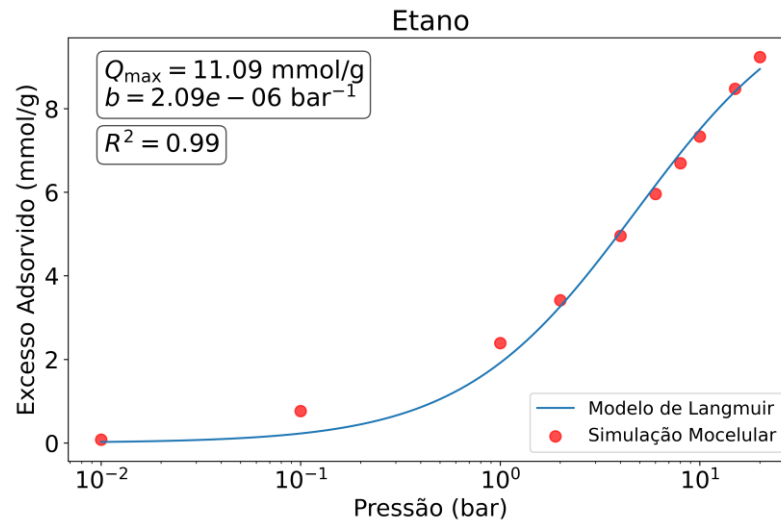
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 25 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (DESOREX).



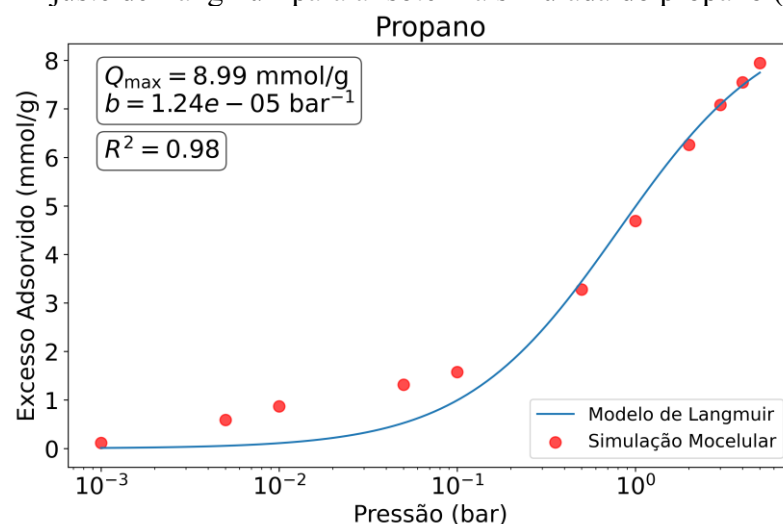
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 26 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (DESOREX).



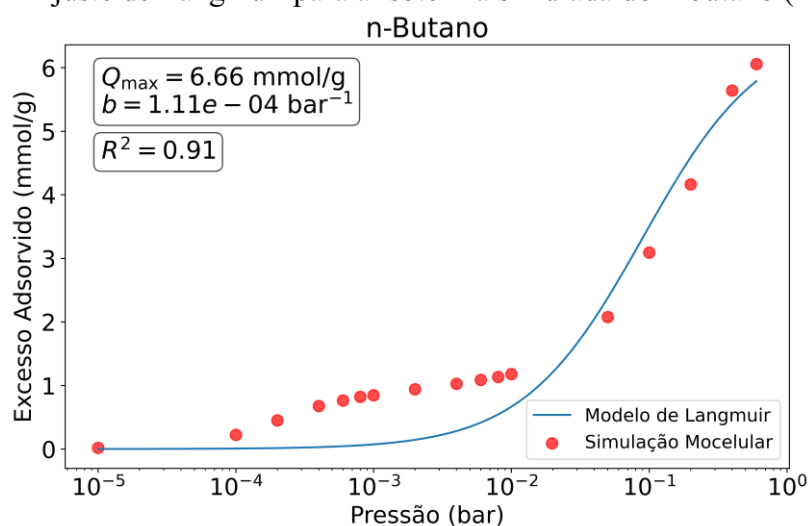
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 27 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (DESOREX).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 28 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (DESOREX).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.7 MAXSORB

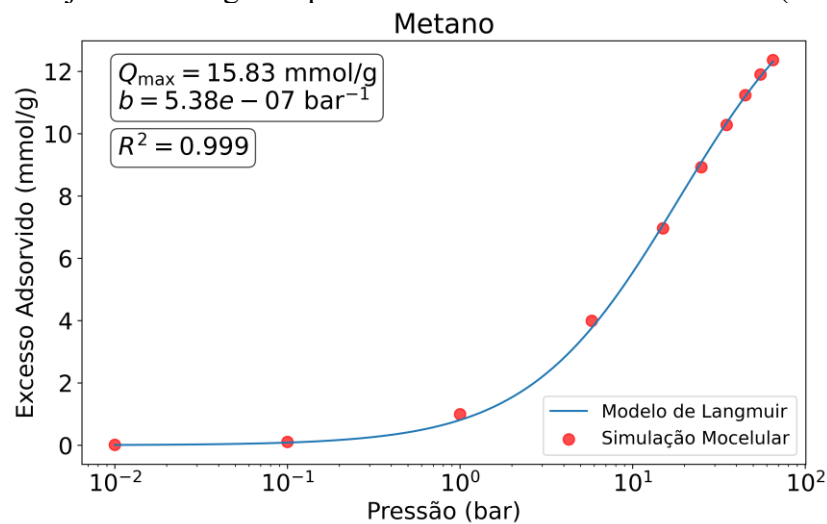
A Tabela 11 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial MAXSORB. Os Gráficos 29 a 32 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total de poros é atribuída ao poro de 18,5 Å, que representa 46,7% do volume total, enquanto o poro de 27,9 Å contribui com 37,3% e o poro de 8,9 Å com 16%. Esta distribuição indica que o carbono MAXSORB possui uma estrutura mais próxima da faixa de mesoporos.

Tabela 11 – Volumes específicos do carbono comercial MAXSORB.

Poros (Å)	<i>VOLUME ESPECÍFICO</i> (cm^3/g)
8,9	0,27
18,5	0,79
27,9	0,63
Volume Total de Poros	1,69

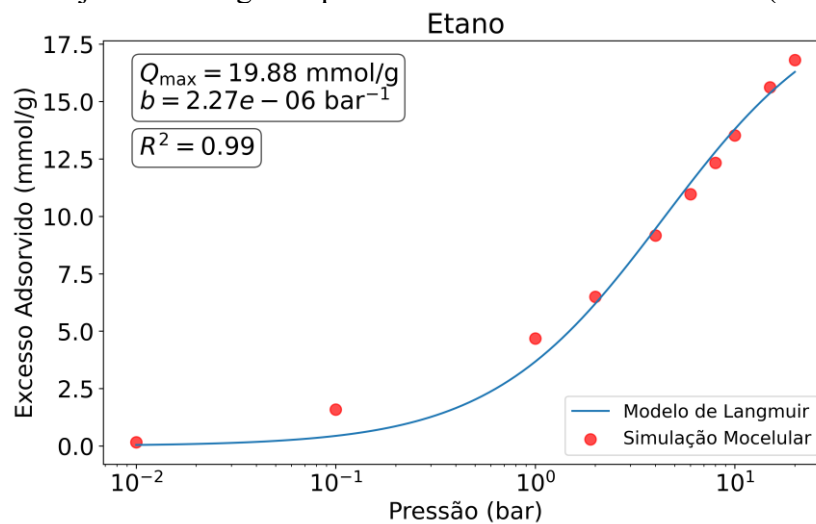
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 29 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (MAXSORB).



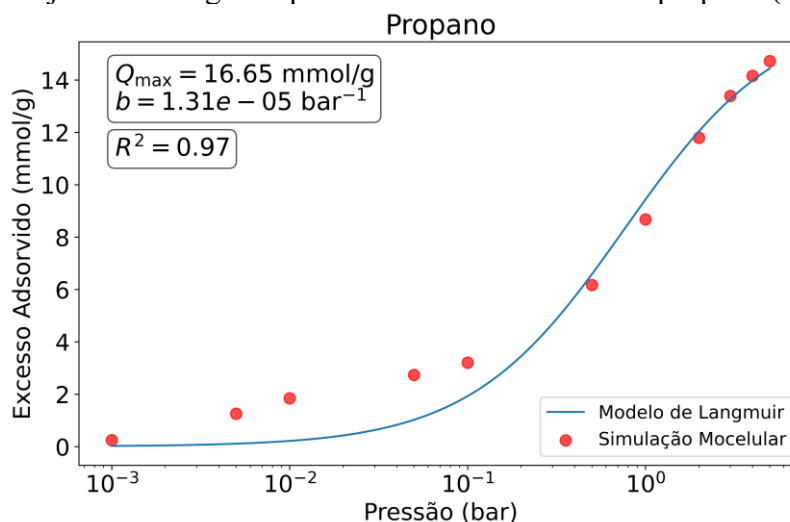
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 30 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (MAXSORB).



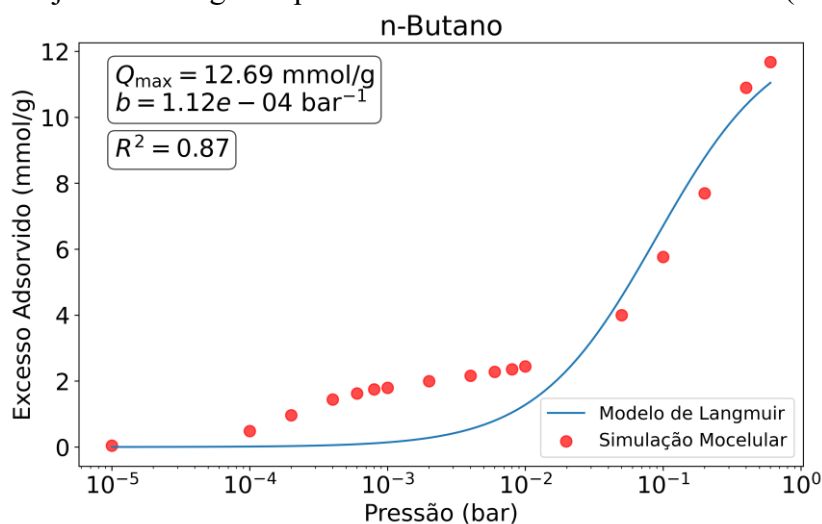
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 31 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (MAXSORB).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 32 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (MAXSORB).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.8 NORIT

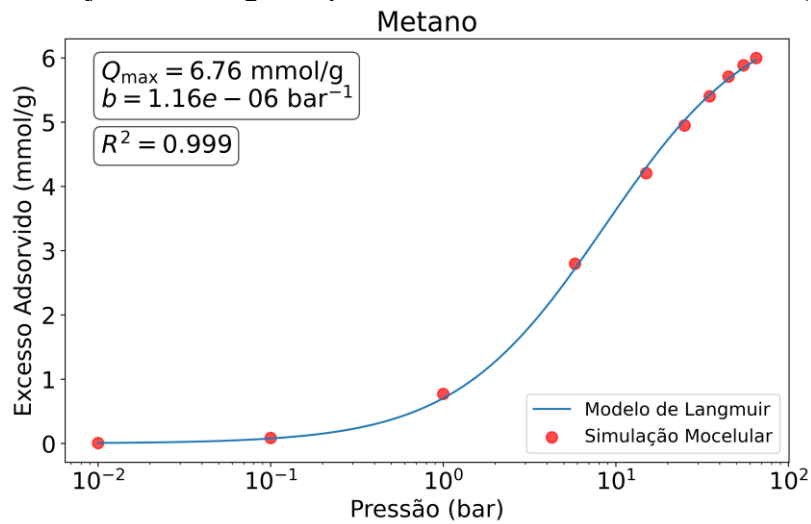
A Tabela 12 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial NORIT. Os Gráficos 33 a 36 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total de poros é atribuída aos poros de 8,9 Å e 18,5 Å, representando, respectivamente, 42,9% e 47,6% do volume total, enquanto o poro de 27,9 Å contribui com 9,5%. Isso indica que o carbono NORIT possui uma estrutura predominantemente na faixa de supermicroporos.

Tabela 12 – Volumes específicos do carbono comercial NORIT.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,27
18,5	0,30
27,9	0,06
Volume Total de Poros	0,63

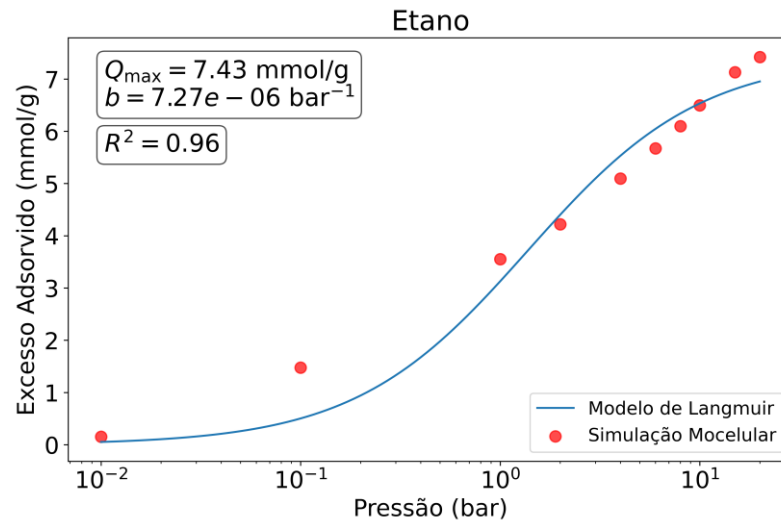
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 33 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (NORIT).



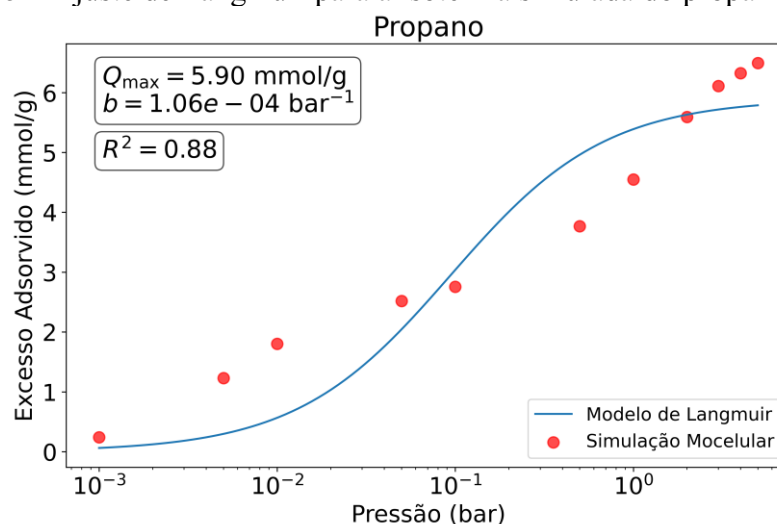
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 34 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (NORIT).



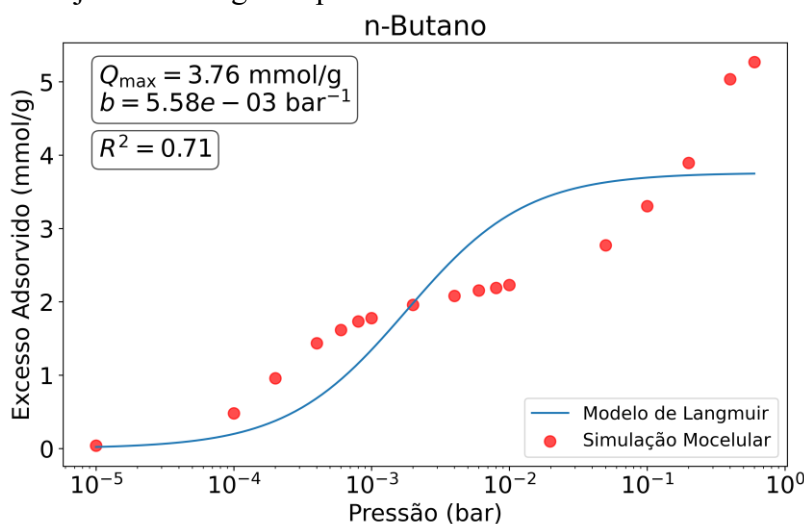
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 35 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (NORIT).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 36 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (NORIT).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.9 PC12

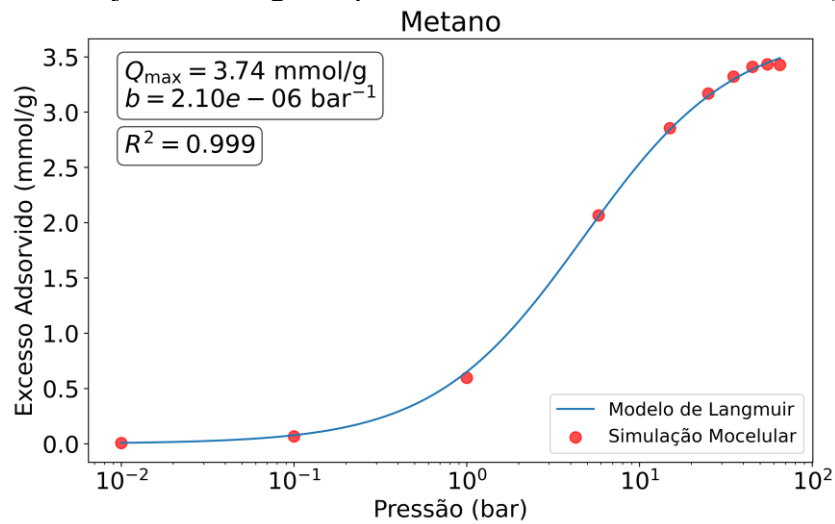
A Tabela 13 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PC12. Os Gráficos 37 a 40 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total de poros é atribuída ao poro de 8,9 Å, que representa 79,3% do volume total, enquanto o poro de 18,5 Å contribui com 20,7%. Esta distribuição indica que o carbono PC12 possui uma estrutura predominantemente na faixa de supermicroporos.

Tabela 13 – Volumes específicos do carbono comercial PC12.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,23
18,5	0,06
27,9	0,00
Volume Total de Poros	0,29

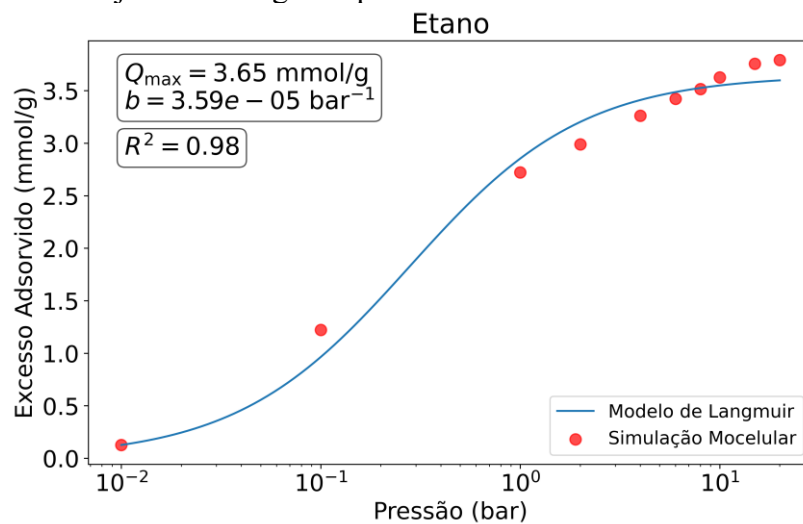
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 37 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PC12).



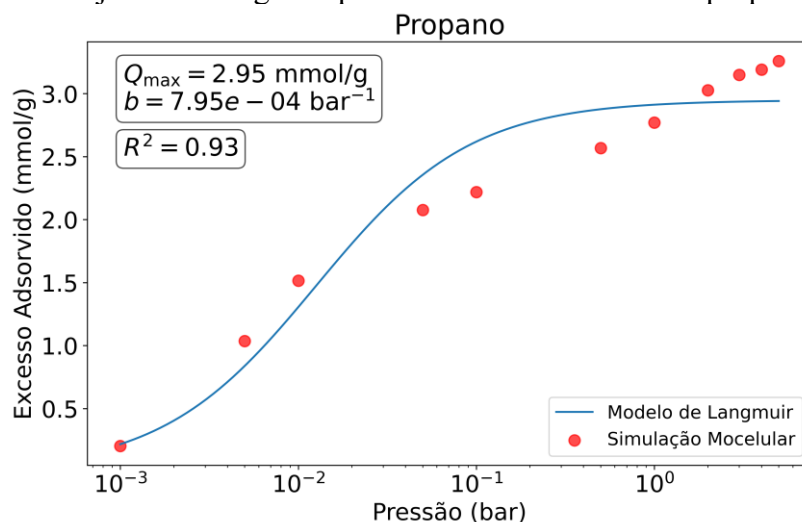
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 38 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PC12).



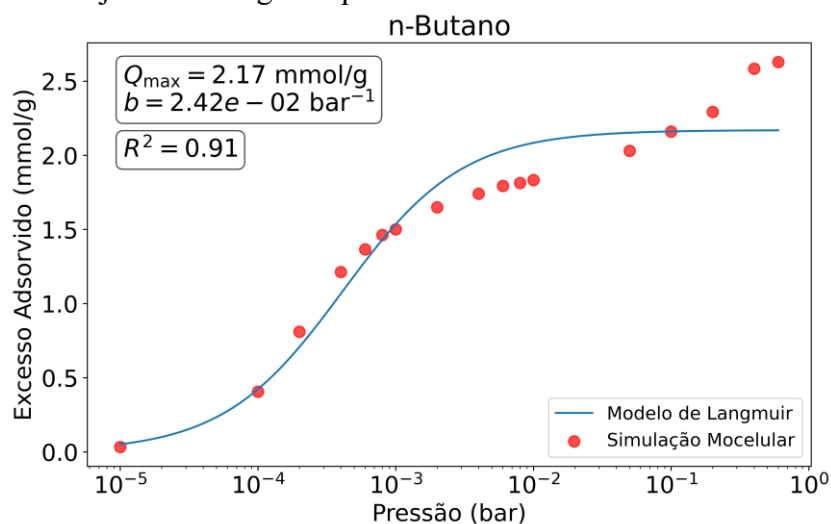
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 39 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PC12).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 40 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PC12).



Fonte: elaborado pelo autor.

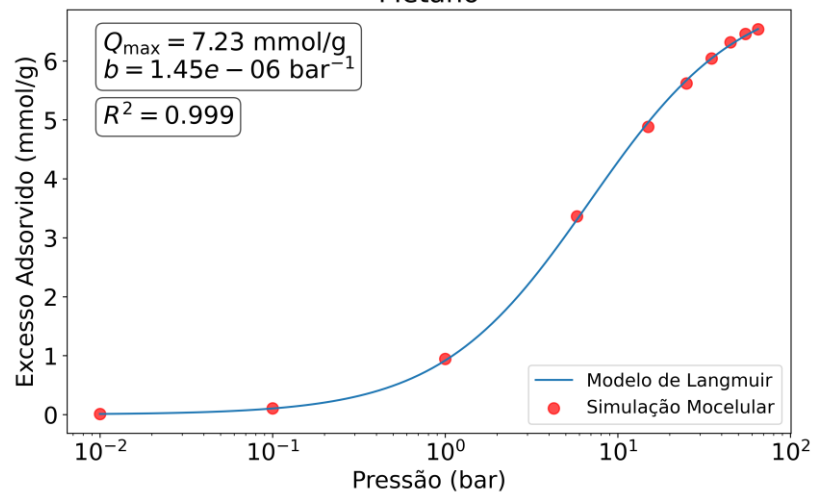
4.1.10 PC35

A Tabela 14 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PC35. Os Gráficos 41 a 44 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que a maior parte do volume total de poros está mais bem distribuída entre os poros de 8,9 Å e 18,5 Å, que representam 56,5% e 43,5% do volume total, respectivamente. Esta distribuição indica que o carbono PC35 possui uma estrutura predominantemente na faixa de supermicroporos.

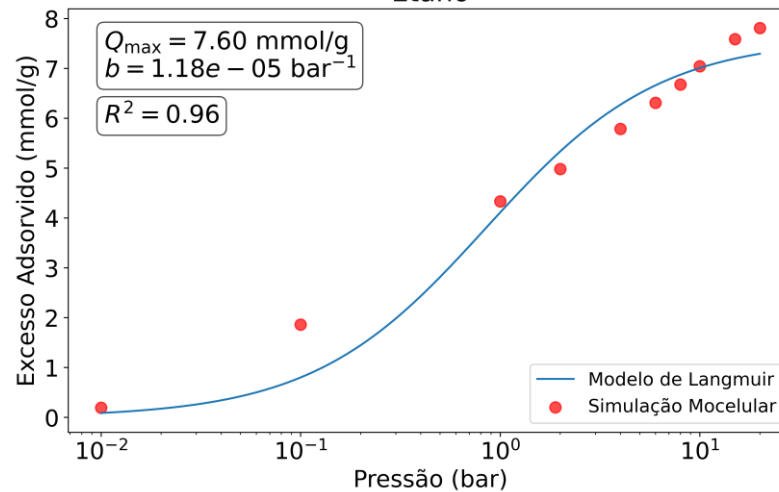
Tabela 14 – Volumes específicos do carbono comercial PC35.

Poros (Å)	<i>VOLUME ESPECÍFICO</i> (cm^3/g)
8,9	0,35
18,5	0,27
27,9	0,00
Volume Total de Poros	0,62

Fonte: elaborado pelo autor.

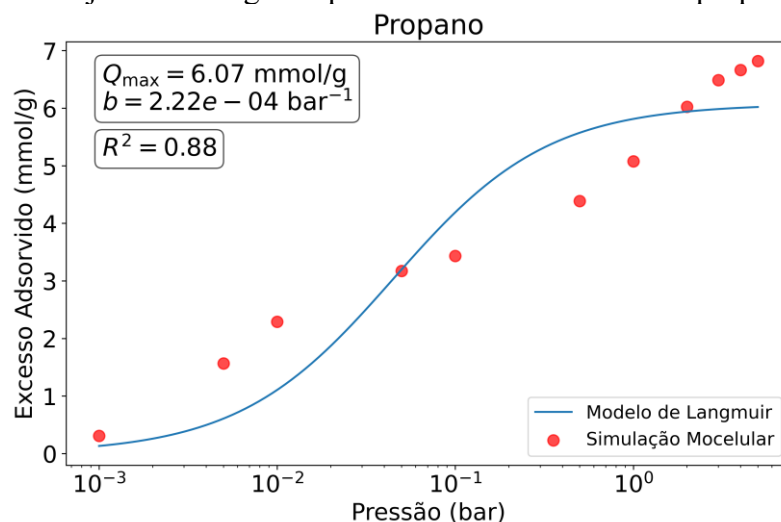
Gráfico 41 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PC35).
Metano

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 42 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PC35).
Etano

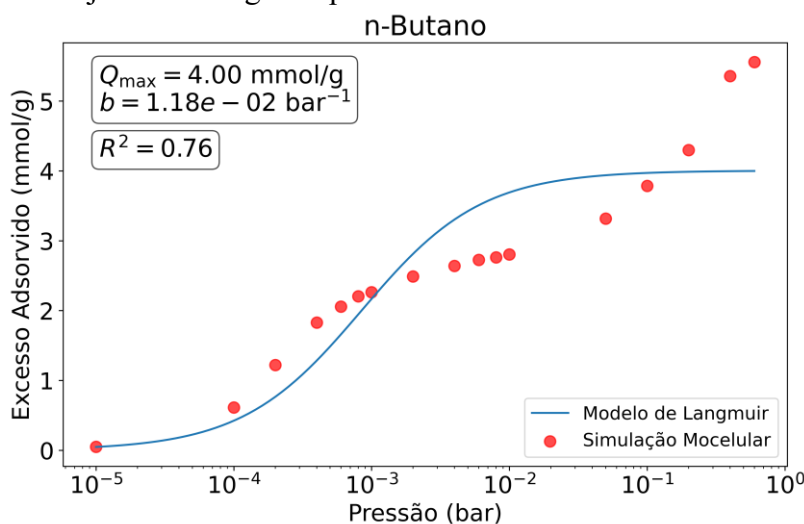
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 43 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PC35).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 44 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PC35).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.11 PC58

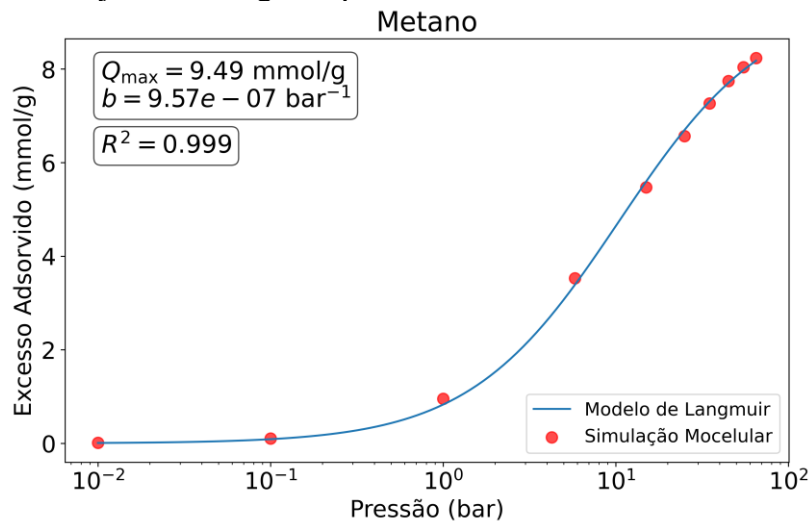
A Tabela 15 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PC58. Os Gráficos 45 a 48 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que a maior parte do volume total de poros está mais bem distribuída entre os poros de 8,9 Å e 18,5 Å, representando 34,8% e 47,8% do volume total, respectivamente, enquanto o poro de 27,9 Å contribui com 17,4%. Isso indica que sua estrutura está mais próxima da faixa de supermicroporos.

Tabela 15 – Volumes específicos do carbono comercial PC58.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,32
18,5	0,44
27,9	0,16
Volume Total de Poros	0,92

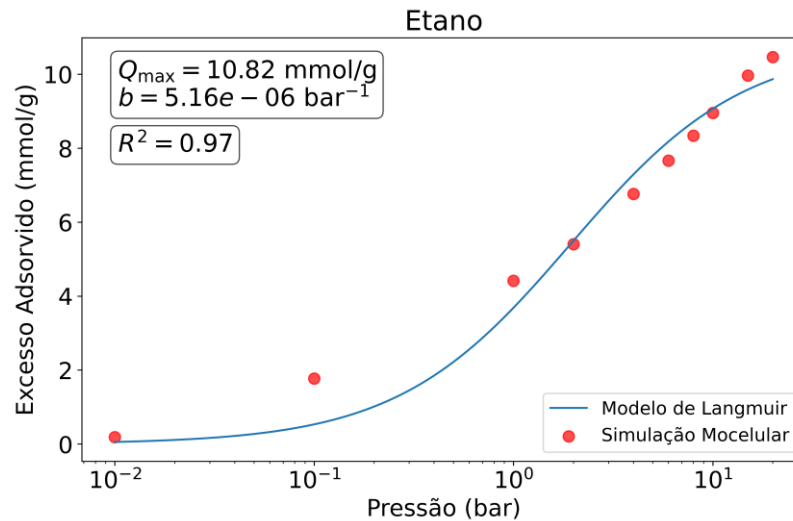
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 45 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PC58).



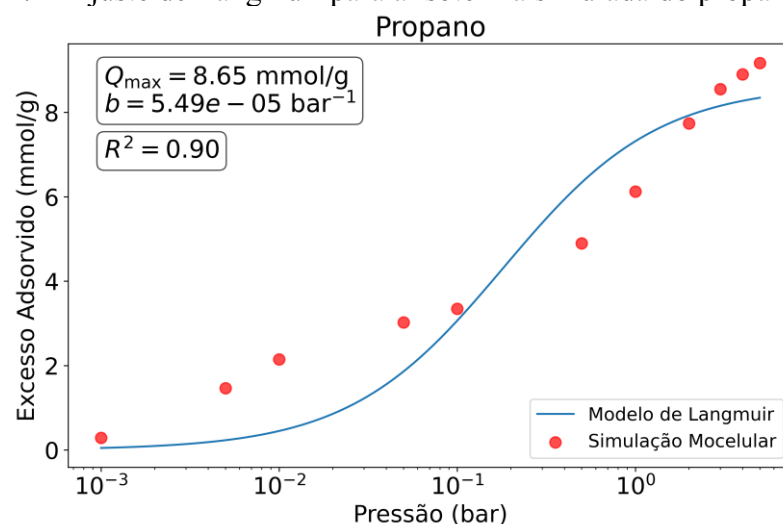
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 46 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PC58).



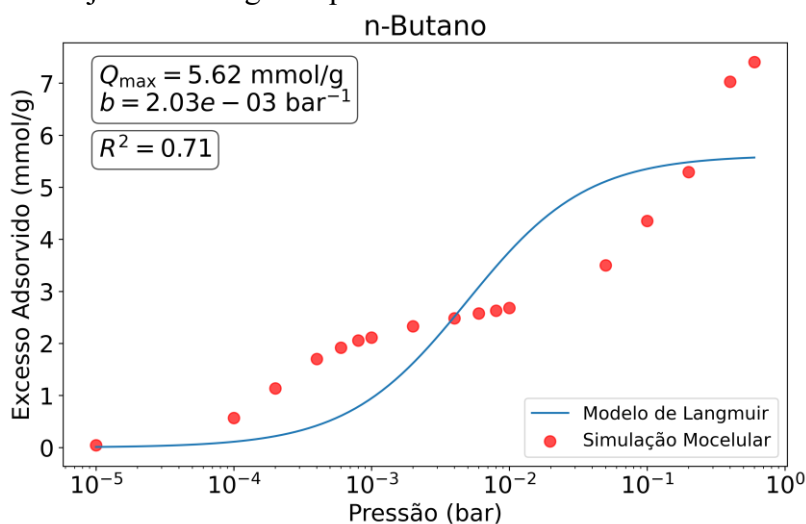
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 47 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PC58).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 48 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PC58).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.12 PC76

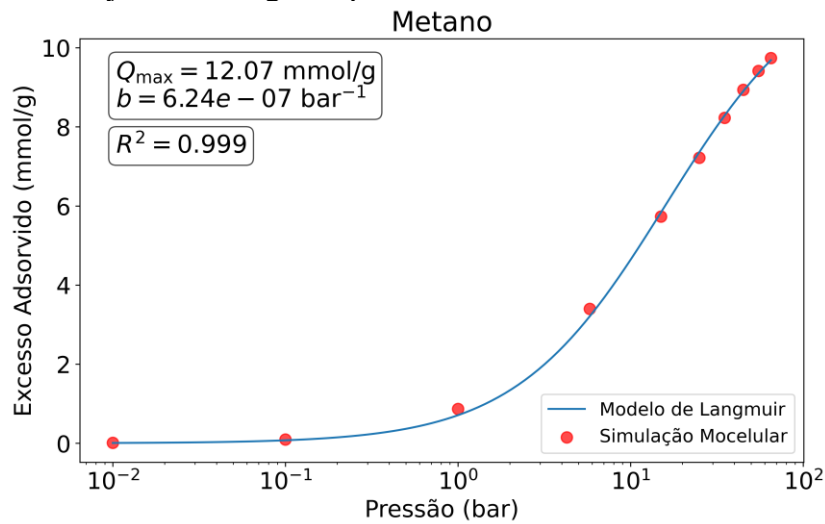
A Tabela 16 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PC76. Os Gráficos 49 a 52 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que a maior parte do volume total de poros está mais bem distribuída entre os poros de 18,5 Å e 27,9 Å, representando 42,3% e 38,5% do volume total, respectivamente, enquanto o poro de 8,9 Å contribui com 19,2%. Isso indica que o carbono PC76 possui uma estrutura mais próxima da faixa de mesoporos.

Tabela 16 – Volumes específicos do carbono comercial PC76.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,25
18,5	0,55
27,9	0,50
Volume Total de Poros	1,30

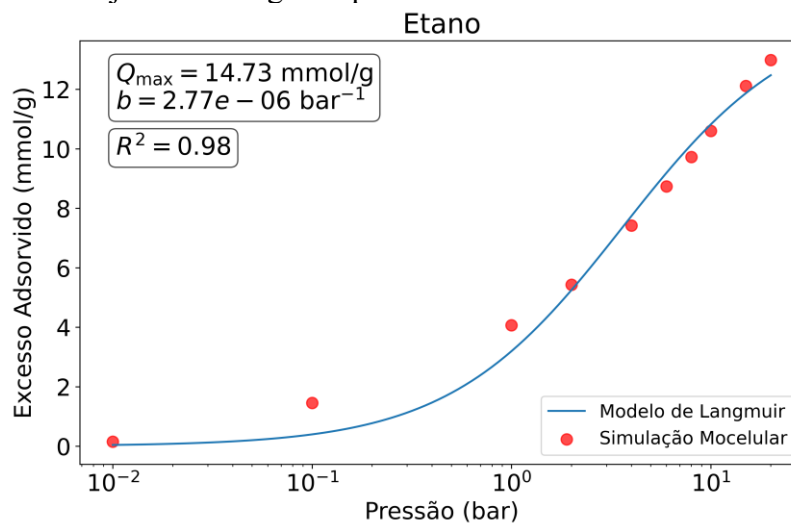
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 49 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PC76).



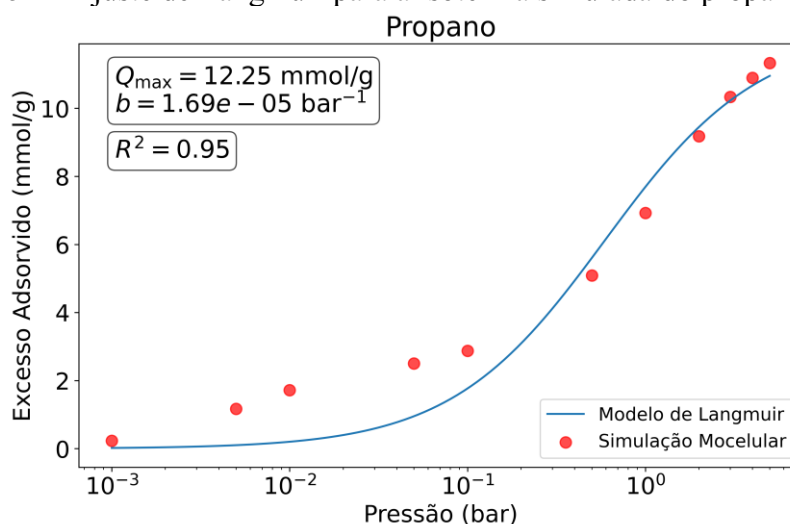
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 50 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PC76).



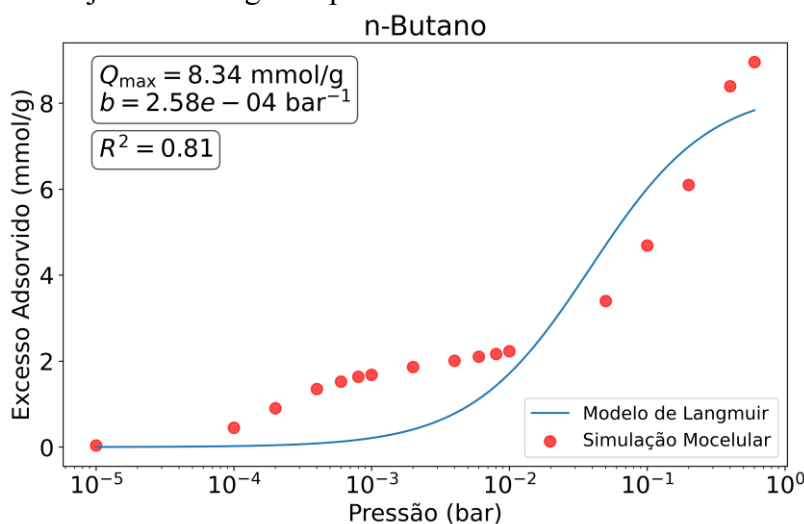
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 51 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PC76).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 52 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PC76).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.13 PER50

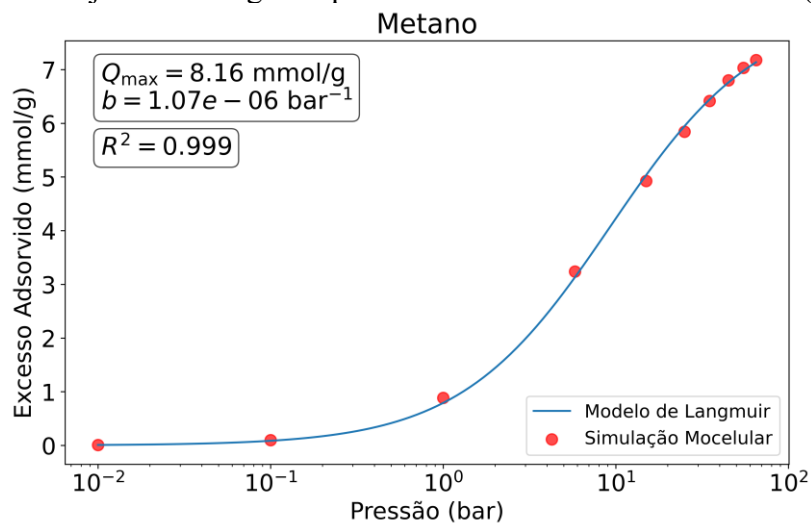
A Tabela 17 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PER50. Os Gráficos 53 a 56 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total de poros está mais bem distribuída entre os poros de 8,9 Å e 18,5 Å, representando 40,3% e 45,5% do volume total, respectivamente, enquanto o poro de 27,9 Å contribui com 14,3%. Isso indica que sua estrutura está mais próxima da faixa de supermicroporos.

Tabela 17 – Volumes específicos do carbono comercial PER50.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,31
18,5	0,35
27,9	0,11
Volume Total de Poros	0,77

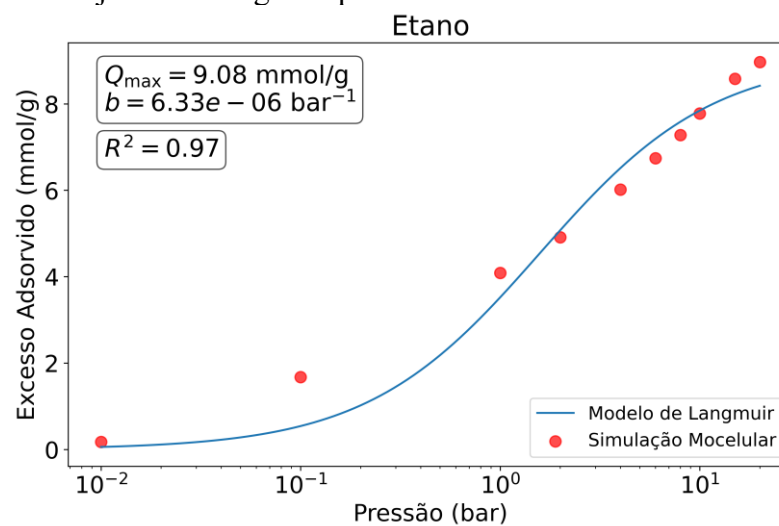
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 53 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PER50).



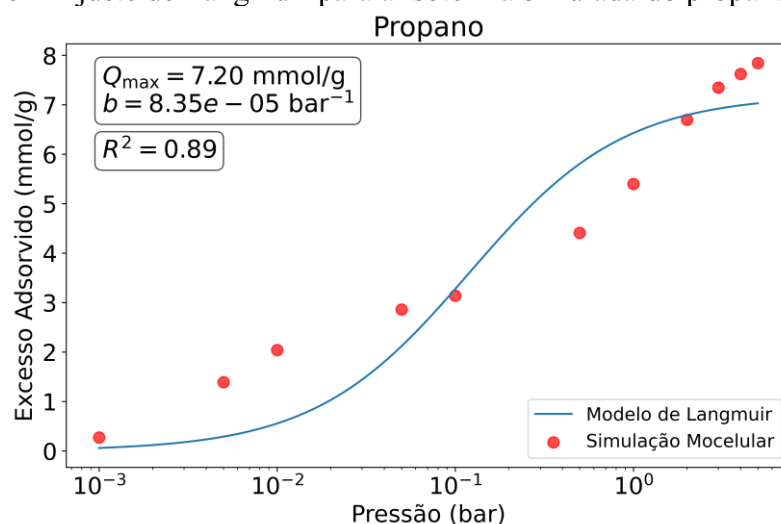
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 54 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PER50).



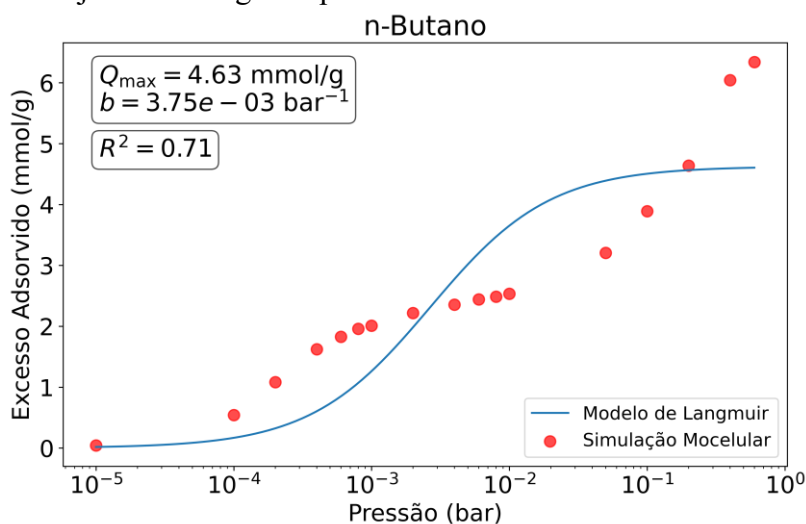
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 55 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PER50).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 56 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PER50).



Fonte: elaborado pelo autor.

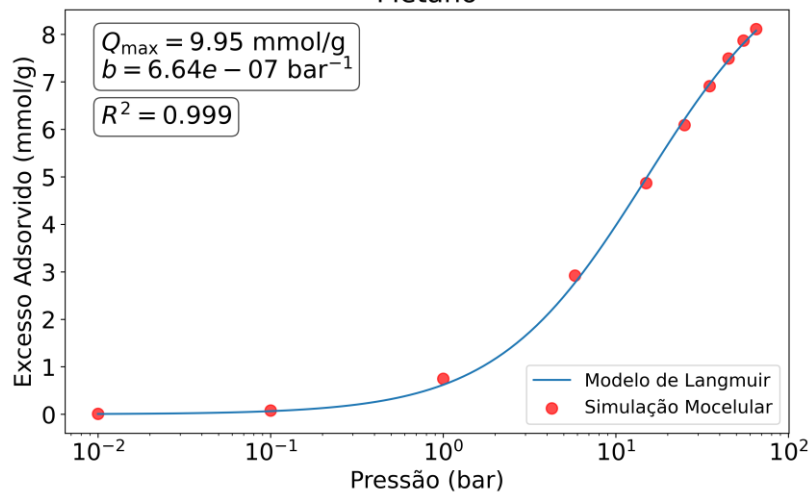
4.1.14 PICA

A Tabela 18 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PICA. Os Gráficos 57 a 60 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que 18,6% do volume total dos poros é atribuído ao poro de 8,9 Å, enquanto 25,4% é destinado ao poro de 18,5 Å e 55,9% ao poro de 27,9 Å. Esta distribuição indica que o carbono PICA possui uma estrutura predominantemente na faixa de mesoporos.

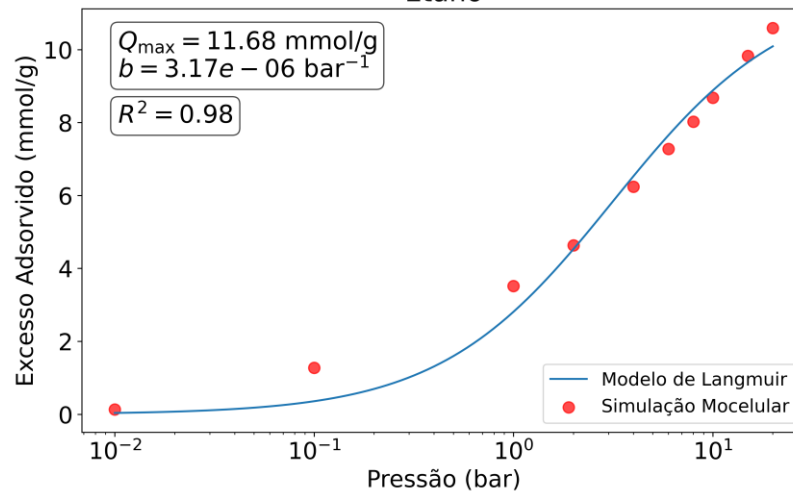
Tabela 18 – Volumes específicos do carbono comercial PICA.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,22
18,5	0,30
27,9	0,66
Volume Total de Poros	1,18

Fonte: elaborado pelo autor.

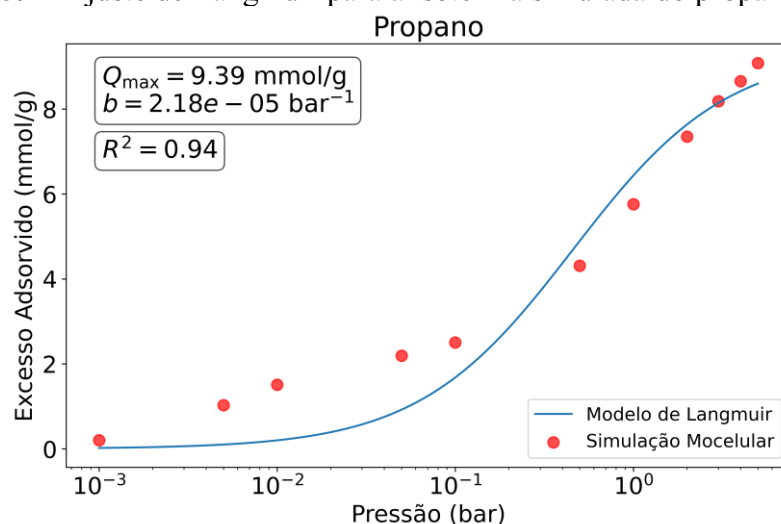
Gráfico 57 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PICA).
Metano

Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 58 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PICA).
Etano

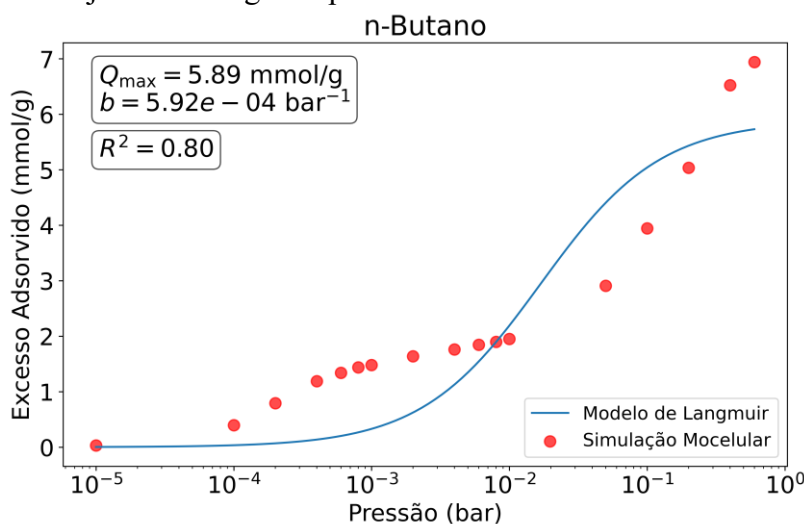
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 59 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PICA).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 60 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PICA).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.15 PRA50

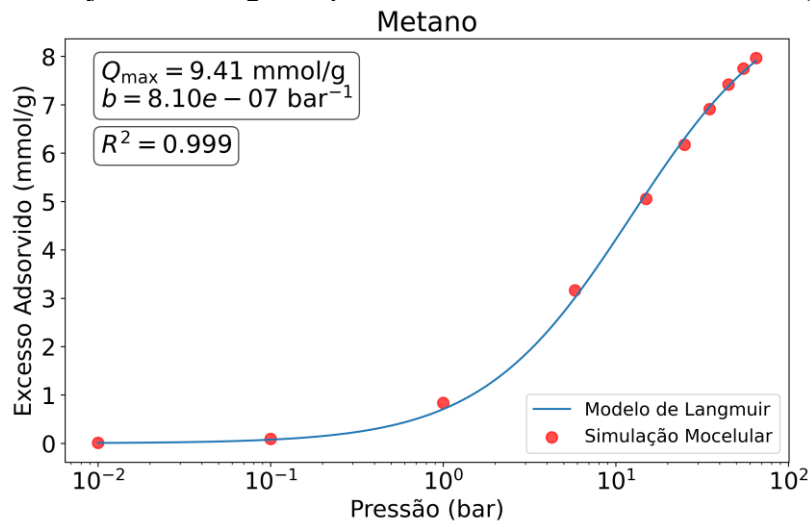
A Tabela 19 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial PRA50. Os Gráficos 61 a 64 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total dos poros (44,3%) é atribuída ao poro de 18,5 Å, enquanto a outra parte está igualmente distribuída entre os poros de 8,9 Å e 27,9 Å, ambos contribuindo com 27,8%. Isso indica que o carbono PRA50 possui uma estrutura predominantemente na faixa de microporos.

Tabela 19 – Volumes específicos do carbono comercial PRA50.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,27
18,5	0,43
27,9	0,27
Volume Total de Poros	0,97

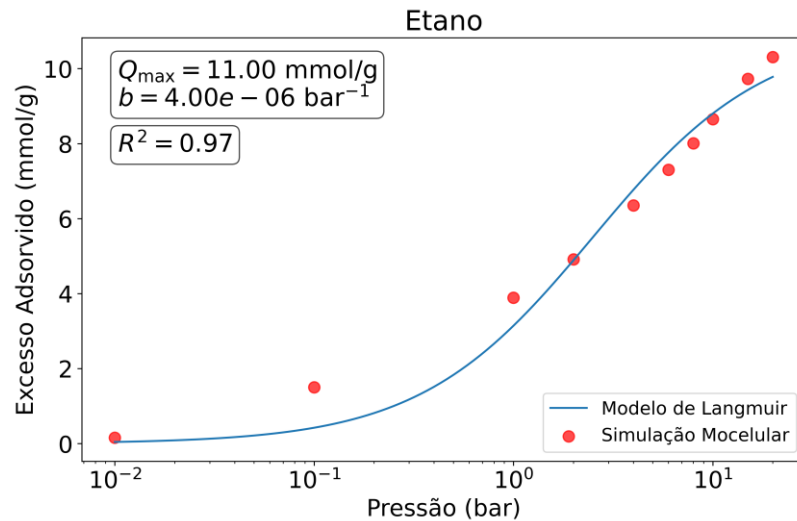
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 61 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (PRA50).



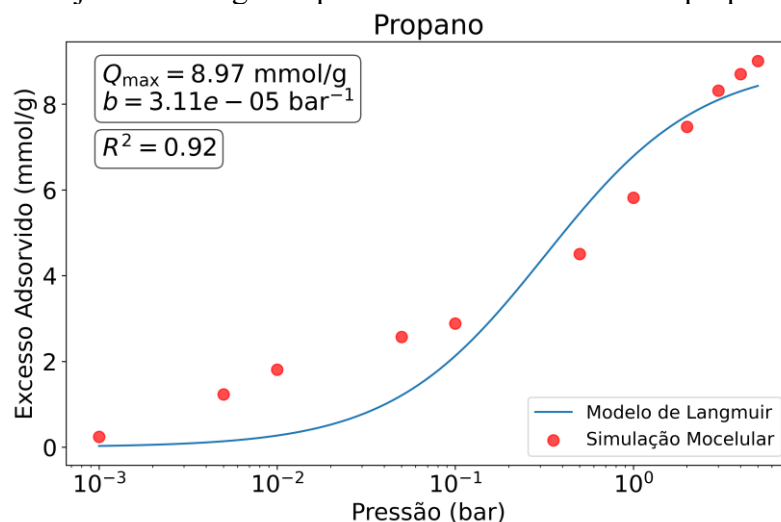
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 62 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (PRA50).



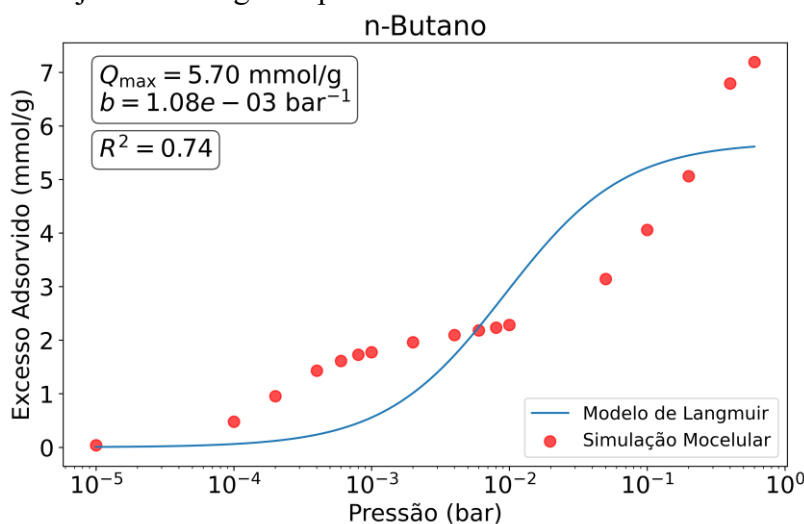
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 63 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (PRA50).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 64 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (PRA50).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.16 WKL20

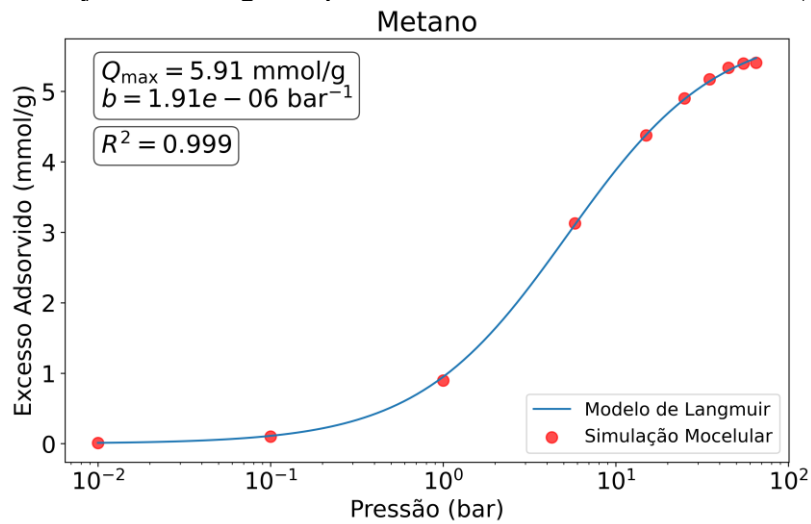
A Tabela 20 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial WKL20. Os Gráficos 65 a 68 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o R^2 do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Observa-se que a maior parte do volume total de poros é atribuída ao poro de 8,9 Å, representando 70,8% do volume total, enquanto o poro de 18,5 Å contribui com 27,1% e o poro de 27,9 Å com 2,1%. Isso indica que o carbono WKL20 possui uma estrutura predominantemente na faixa de supermicroporos.

Tabela 20 – Volumes específicos do carbono comercial WKL20.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,34
18,5	0,13
27,9	0,01
Volume Total de Poros	0,48

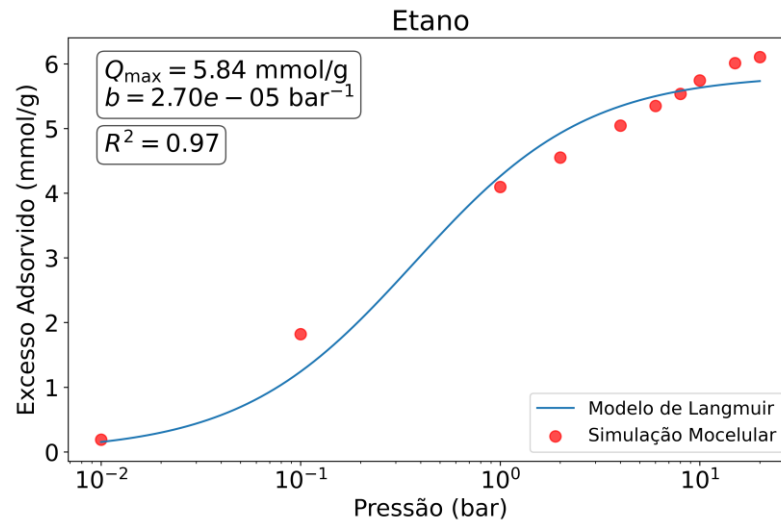
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 65 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (WKL20).



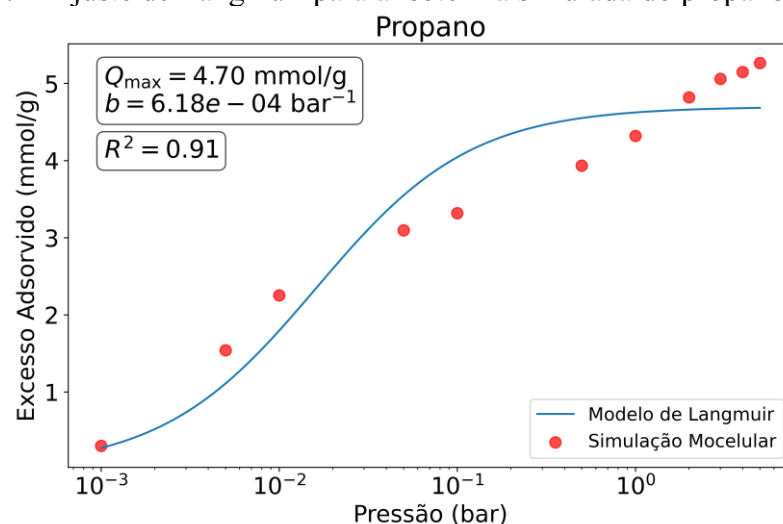
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 66 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (WKL20).



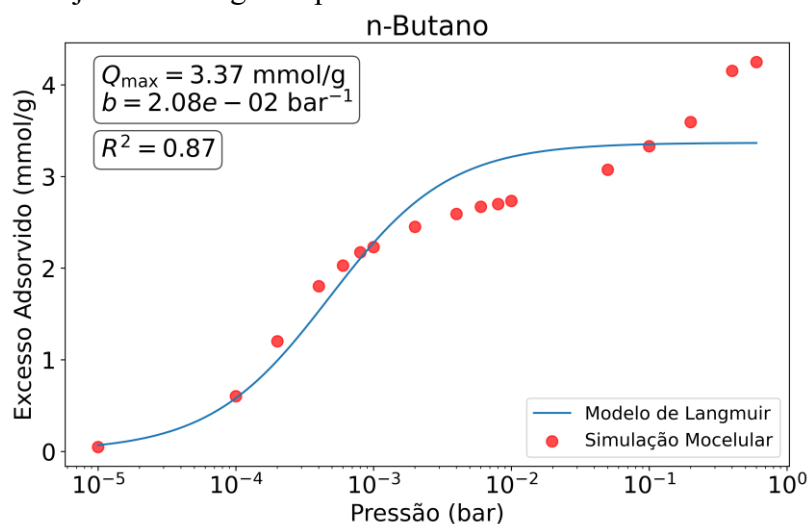
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 67 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (WKL20).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 68 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (WKL20).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.17 WV1050

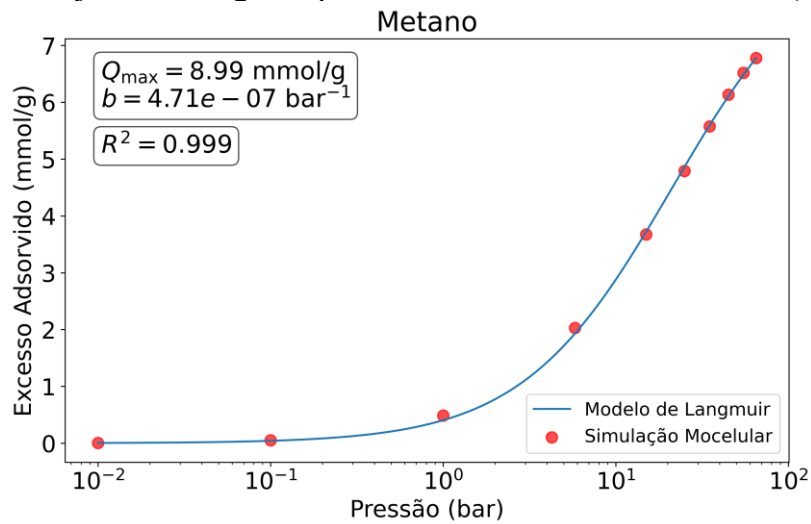
A Tabela 21 apresenta os volumes dos poros representativos para o carbono comercial WV1050. Os Gráficos 69 a 72 representam, respectivamente, os parâmetros calculados para o modelo de Langmuir ajustado às isotermas simuladas, bem como o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste, para o metano, etano, propano e n-butano. Nota-se que 12% do volume total dos poros é atribuído ao poro de 8,9 Å, enquanto 28,7% é destinado ao poro de 18,5 Å e 60,2% ao poro de 27,9 Å. Esta distribuição indica que o carbono WV1050 possui uma estrutura predominantemente na faixa de mesoporos.

Tabela 21 – Volumes específicos do carbono comercial WV1050.

Poros (Å)	<i>Volume específico</i> (cm^3/g)
8,9	0,13
18,5	0,31
27,9	0,65
Volume Total de Poros	1,08

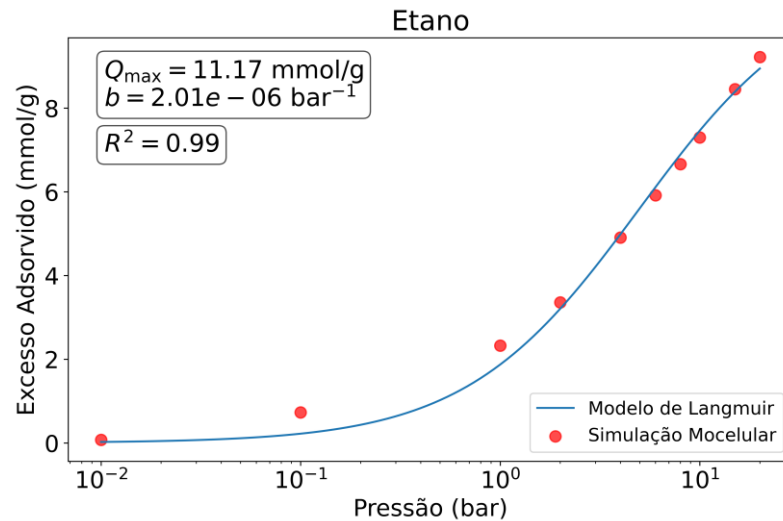
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 69 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do metano (WV1050).



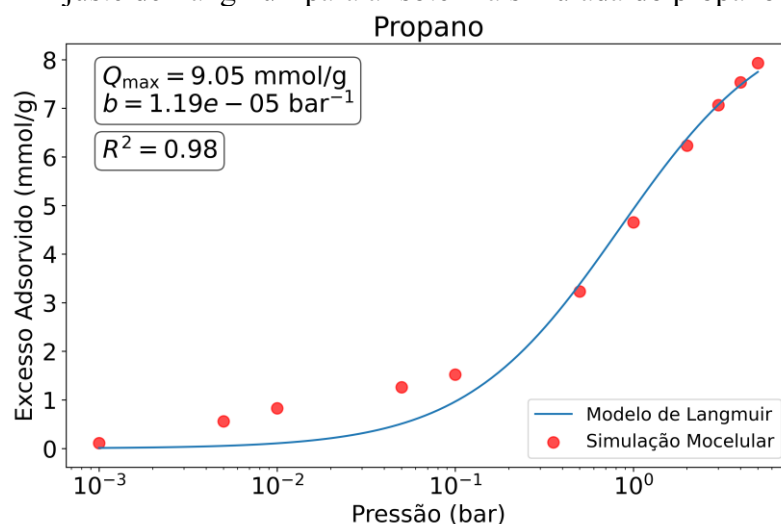
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 70 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do etano (WV1050).



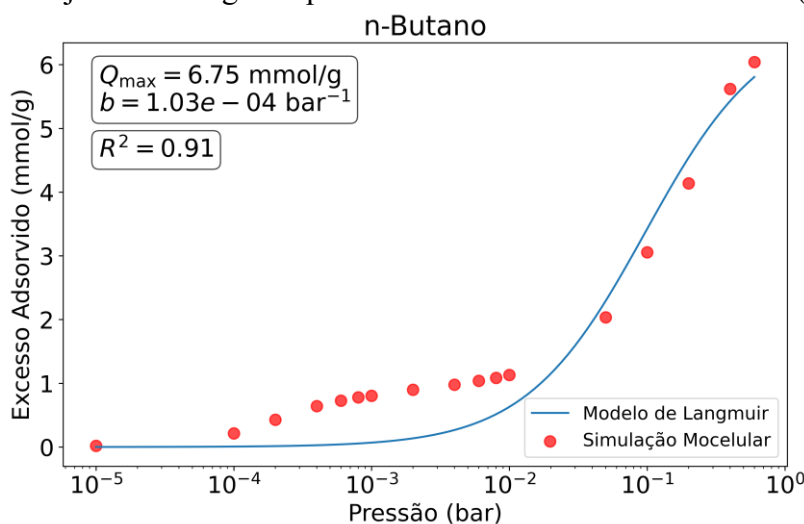
Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 71 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do propano (WV1050).



Fonte: elaborado pelo autor.

Gráfico 72 – Ajuste de Langmuir para a isoterma simulada do n-butano (WV1050).



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 PSD Completa

A PSD Completa é composta por um total de 23 colunas de dados, sendo que 22 delas referem-se à distribuição logarítmica dos tamanhos de poros, enquanto a última coluna representa o volume total. Esse volume é calculado como a soma das 22 colunas mencionadas, conforme apresentado na Tabela 22. Esses valores foram utilizados como variáveis de entrada (*inputs*) nos descritores relacionados à caracterização dos carbonos ativados. É importante ressaltar que algumas linhas de dados da PSD Completa apresentam valores nulos ou muito próximos de zero, o que pode dificultar o treinamento dos modelos de RNA.

Tabela 22 – Volumes de poros para a PSD Completa nos 17 carbonos ativados comerciais.

Dímetro (Å)	ACC10	ACC15	ACC20	WKL20	PER50	PRA50	PICA	PC12	PC35	PC58	PC76	BPL	DESOREX	ACF15	Maxsorb	WV1050	Norit
7,0	9,47E-05	9,64E-06	3,78E-07	1,99E-05	1,72E-07	5,13E-08	1,21E-05	2,87E-08	1,29E-06	1,58E-08	4,73E-06	1,65E-05	4,63E-07	9,75E-07	7,74E-06	2,56E-06	8,00E-07
7,6	5,85E-08	9,08E-09	1,21E-06	2,67E-05	1,45E-07	2,82E-07	2,11E-07	1,78E-06	2,28E-07	9,50E-08	2,71E-05	1,87E-06	2,14E-07	3,03E-07	1,20E-06	7,69E-06	5,05E-07
8,2	1,81E-02	1,59E-01	7,09E-08	7,18E-02	3,01E-08	1,54E-05	1,68E-06	6,12E-07	6,22E-07	3,57E-02	1,36E-04	2,59E-05	1,43E-06	2,89E-02	1,67E-05	5,72E-05	2,71E-05
8,9	1,84E-01	8,43E-02	2,53E-01	1,73E-01	2,14E-01	1,91E-01	1,75E-01	1,06E-01	2,39E-01	1,94E-01	2,17E-01	2,03E-01	1,25E-01	1,38E-01	2,50E-01	1,20E-01	1,96E-01
9,7	9,75E-02	4,16E-02	3,82E-02	2,59E-02	2,51E-08	2,43E-06	4,23E-08	7,55E-02	2,13E-02	4,74E-08	2,23E-05	6,08E-06	2,04E-08	1,05E-05	1,44E-07	8,56E-07	1,42E-06
10,7	5,28E-03	7,72E-04	7,31E-02	3,48E-02	6,71E-02	6,05E-02	4,48E-02	1,20E-02	5,42E-02	6,59E-02	2,77E-02	2,57E-05	5,17E-08	4,24E-02	1,68E-05	8,65E-07	5,76E-02
11,5	3,39E-02	1,79E-05	7,90E-06	4,49E-05	2,13E-06	1,57E-05	1,20E-06	2,99E-04	1,75E-05	1,55E-06	3,93E-08	2,58E-05	8,57E-07	3,95E-06	2,88E-07	2,69E-06	2,30E-06
12,5	5,26E-08	8,28E-02	5,47E-06	6,49E-07	7,84E-08	3,45E-06	3,79E-06	8,37E-05	2,18E-08	1,29E-07	4,30E-06	2,97E-07	6,56E-07	1,09E-08	2,13E-06	6,87E-06	2,03E-05
13,9	6,16E-02	1,57E-01	6,96E-02	2,83E-02	1,32E-02	2,21E-05	1,61E-07	2,86E-02	3,33E-02	8,91E-03	1,64E-05	1,34E-02	1,73E-06	1,25E-06	1,37E-06	8,50E-08	1,74E-02
15,2	1,87E-02	4,45E-02	1,92E-01	5,70E-02	9,97E-02	6,14E-02	3,08E-05	2,78E-02	1,20E-01	1,21E-01	3,23E-07	6,56E-02	6,98E-09	8,00E-02	4,64E-02	1,41E-06	9,16E-02
16,6	1,16E-04	6,36E-06	1,22E-01	2,25E-02	1,11E-01	1,61E-01	1,60E-01	1,28E-02	6,38E-02	1,42E-01	2,51E-01	7,47E-02	1,16E-01	1,67E-01	2,65E-01	1,13E-01	7,14E-02
18,5	9,77E-07	1,06E-05	2,89E-02	8,70E-03	5,10E-02	8,81E-02	7,32E-02	1,46E-06	8,78E-03	7,05E-02	1,38E-01	3,16E-02	1,41E-01	6,51E-02	2,25E-01	1,44E-01	5,41E-02
20,5	1,33E-06	1,87E-04	7,06E-03	5,97E-05	3,24E-02	5,64E-02	4,32E-02	5,30E-04	1,04E-02	6,09E-02	9,91E-02	1,51E-02	3,03E-02	5,73E-02	1,86E-01	2,88E-02	2,83E-02
22,7	3,30E-09	8,43E-03	3,65E-02	2,83E-02	9,65E-02	1,61E-01	1,45E-01	5,00E-05	2,44E-02	1,00E-01	2,33E-01	6,80E-02	1,34E-01	9,70E-02	4,88E-01	1,82E-01	6,72E-02
25,1	2,60E-05	3,45E-05	6,84E-05	1,13E-02	2,44E-02	6,69E-02	7,48E-02	7,56E-06	3,09E-03	4,15E-02	9,82E-02	2,52E-03	6,74E-02	2,15E-02	6,28E-02	6,82E-02	7,37E-03
27,9	6,28E-05	1,26E-02	1,10E-02	1,85E-02	7,57E-03	4,10E-02	7,31E-02	6,99E-04	2,21E-03	2,16E-02	7,95E-02	1,26E-02	1,67E-01	1,07E-02	5,64E-02	1,46E-01	1,81E-02
31,0	2,35E-06	1,13E-05	1,32E-02	1,50E-04	2,48E-02	4,20E-02	1,11E-01	5,18E-03	1,14E-02	2,20E-02	8,02E-02	5,06E-02	1,09E-01	2,73E-02	3,07E-02	9,08E-02	2,09E-04
34,4	1,11E-06	6,97E-03	1,02E-06	3,72E-06	2,39E-06	2,54E-05	1,00E-06	5,88E-05	4,03E-05	4,74E-07	2,08E-07	1,07E-06	4,07E-05	1,32E-04	8,18E-05	2,57E-05	2,57E-04
38,3	4,29E-04	3,51E-06	1,96E-02	2,69E-05	1,06E-02	3,29E-03	2,74E-01	1,91E-05	7,21E-03	2,42E-02	7,74E-02	7,43E-02	1,04E-01	4,03E-02	5,48E-02	9,83E-02	1,09E-02
42,7	2,31E-04	1,09E-04	1,01E-06	2,71E-06	1,90E-06	4,58E-06	4,38E-06	1,95E-07	1,24E-05	4,23E-06	1,37E-04	4,87E-04	7,70E-05	4,63E-04	7,53E-08	3,67E-06	3,47E-06
47,5	1,92E-04	1,19E-04	1,43E-04	3,34E-05	1,01E-02	2,84E-02	6,25E-02	2,88E-04	3,53E-05	7,11E-06	1,74E-04	2,72E-02	1,23E-01	7,83E-03	2,38E-06	1,59E-01	4,14E-04
53,0	6,32E-05	0	2,07E-06	5,26E-05	3,88E-06	8,97E-07	3,01E-05	1,07E-05	3,04E-05	9,19E-08	2,01E-06	1,66E-04	2,60E-06	1,29E-04	5,42E-07	4,27E-06	1,91E-05
Volume total (cm ³ /g)	0,42	0,60	0,86	0,48	0,76	0,96	1,24	0,27	0,60	0,91	1,30	0,64	1,12	0,78	1,67	1,15	0,62

Fonte: elaborado pelo autor.

A caracterização através da PSD Completa apresentou a maior média (0,49%) entre o erro relativo para as 336 curvas do treinamento (0,46%) e o das 10 curvas da validação (0,51%), com uma diferença entre ambos de 0,05%, evidenciando sua eficácia na generalização para todos os conjuntos de dados.

4.3 PSD Representativa

A PSD Representativa é composta por um total de 5 colunas de dados, sendo que 4 delas referem-se aos tamanhos de poros representativos selecionados, e a última coluna representa o volume total desses poros, tornando-se o modelo mais simples em termos de quantidade de dados. Esses valores foram utilizados como variáveis de entrada (*inputs*) nos descritores relacionados à caracterização dos carbonos ativados. A Tabela 23 apresenta os volumes de poros em cm^3/g obtidos para cada um dos 4 diâmetros da PSD Representativa, bem como o volume total de poros nos 17 carbonos ativados.

Tabela 23 – Volumes de poros para a PSD Representativa nos 17 carbonos ativados comerciais.

Diâmetro (Å)	7,0	8,9	18,5	27,9	Volume total (cm ³ /g)
ACC10	1,17E-05	3,96E-01	3,82E-02	2,99E-06	0,43
ACC15	9,34E-07	4,22E-01	2,88E-01	6,46E-07	0,71
ACC20	7,31E-07	4,19E-01	4,71E-01	9,18E-06	0,89
WKL20	2,53E-05	3,40E-01	1,23E-01	1,22E-02	0,48
PER50	1,30E-06	3,05E-01	3,54E-01	1,14E-01	0,77
PRA50	6,56E-07	2,69E-01	4,25E-01	2,74E-01	0,97
PICA	2,89E-06	2,23E-01	2,98E-01	6,59E-01	1,18
PC12	3,74E-06	2,29E-01	6,02E-02	1,17E-04	0,29
PC35	6,13E-06	3,44E-01	2,69E-01	2,96E-03	0,62
PC58	9,98E-07	3,20E-01	4,40E-01	1,58E-01	0,92
PC76	8,55E-07	2,53E-01	5,54E-01	4,96E-01	1,30
BPL	8,77E-05	2,19E-01	2,12E-01	1,96E-01	0,63
DESOREX	4,15E-06	1,26E-01	3,09E-01	6,31E-01	1,07
ACF15	6,61E-06	2,26E-01	3,98E-01	1,63E-01	0,79
Maxsorb	2,53E-06	2,72E-01	7,86E-01	6,31E-01	1,69
WV1050	1,31E-06	1,25E-01	3,09E-01	6,46E-01	1,08
Norit	2,20E-07	2,73E-01	2,97E-01	6,17E-02	0,63

Fonte: elaborado pelo autor.

A abordagem mais enxuta dessa representação, com apenas 5 colunas de dados, sugere que a seleção criteriosa dos tamanhos de poros pode ser eficaz na redução do tempo de processamento, mantendo a precisão do modelo. Apresentou a menor média (0,40%) entre o erro relativo para o treinamento (0,37%) e o da validação (0,44%), com uma diferença entre ambos de 0,07%, além de apresentar os maiores valores de R^2 , demonstrando a maior acurácia e alta precisão na generalização para todos os conjuntos de dados.

4.4 Planejamento experimental

A implementação da técnica de *Latin Hypercube Sampling* (LHS) revelou-se fundamental na determinação das combinações ideais das frações molares dos componentes do gás natural. Essas combinações foram essenciais para as simulações da energia entregue na saída do tanque de combustível em cada ciclo de operação, a variável-chave deste estudo.

Os resultados apresentados abaixo refletem o processo meticuloso de otimização, maximizando a correlação entre as frações molares de metano, etano, propano e butano. A utilização da biblioteca pyDOE em Python, empregando a função LHS, proporcionou uma distribuição mais uniforme no espaço de parâmetros do modelo. A Tabela 24 apresenta os valores máximos e mínimos para cada componente do gás natural, assim como as combinações das frações molares calculadas de acordo com a técnica LHS para esses valores extremos.

Tabela 24 – Valores máximos e mínimos e combinações calculadas por LHS.

Metano		Etano		Propano		Butano	
máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín
0,900	0,875	0,100	0,075	0,018	0,001	0,010	0,001
0,8975		0,0775		0,0163		0,0087	
0,8925		0,0825		0,0177		0,0073	
0,8875		0,0875		0,0159		0,0091	
0,8825		0,0925		0,0180		0,0070	
0,8775		0,0975		0,0150		0,0100	
0,8895		0,0955		0,0095		0,0055	
0,8959		0,0995		0,0027		0,0019	
0,8884		0,0950		0,0129		0,0037	
0,8900		0,0989		0,0061		0,0050	
0,8980		0,1000		0,0010		0,0010	
0,9000		0,0750		0,0175		0,0075	
0,8750		0,1000		0,0170		0,0080	

Fonte: elaborado pelo autor.

4.5 *Particle Swarm Optimization (PSO)* e Abordagem Heurística

Os resultados provenientes da aplicação da técnica PSO são essenciais para avaliar a eficácia do método na otimização dos modelos de Redes Neurais Artificiais (RNAs). Focando particularmente na PSD Representativa, que demonstrou o melhor desempenho ao exibir uma maior capacidade de generalização para todos os conjuntos de dados, apresenta-se a seguir uma visão abrangente desse processo.

A PSO contribuiu significativamente para aprimorar a capacidade preditiva da PSD Representativa, visto que os resultados apresentados não apenas evidenciam sua eficácia global na otimização, mas também destacam a capacidade dessa técnica em ajustar especificamente os parâmetros que resultam em um ajuste mais preciso para se atingir a função objetivo: elevar o R^2 das curvas do treinamento, ao mesmo tempo que se diminui o desvio padrão entre os valores, visando garantir tanto acurácia como precisão do modelo.

Dessa forma, os resultados obtidos ressaltam não somente a eficácia da PSO na otimização geral do modelo, mas também sua capacidade de proporcionar melhorias que se refletem diretamente na validação das previsões. Esse enfoque na PSD Representativa destaca a importância da escolha da abordagem de caracterização dos carbonos ativados na eficácia global do modelo de RNA. Além disso, os resultados obtidos para a abordagem heurística são condizentes com os obtidos pela PSO, reforçando a consistência e a confiabilidade das metodologias empregadas. Essa concordância entre as abordagens heurística e PSO não apenas valida a robustez dos métodos, mas também demonstra que ambas as técnicas podem ser eficazmente aplicadas em conjunto ou separadamente para a caracterização dos carbonos ativados. Isso sugere que a utilização de múltiplas abordagens pode oferecer uma perspectiva mais abrangente e detalhada, aumentando a precisão e a confiabilidade do modelo preditivo.

As Tabelas 25 a 30 apresentam os hiperparâmetros obtidos para os modelos de RNA. As Tabelas 31 a 36 mostram os valores de eficiência energética teórica e prevista, bem como o erro relativo entre eles. As Figuras 12 a 15 exibem os histogramas dos erros relativos médios entre as curvas de desativação teórica e prevista para as 10 curvas utilizadas na validação e as 336 curvas utilizadas no treinamento. As Figuras 16 a 21 mostram as curvas de desativação energética dos leitos de adsorção teórica e prevista utilizadas na validação, assim como os respectivos valores de R^2 , MSE e MRE. As Tabelas 37 e 38 oferecem uma análise detalhada dos valores de R^2 obtidos para todos os modelos. As representações gráficas e tabulares fornecem uma visão detalhada dos desempenhos comparativos e evidenciam como a caracterização dos carbonos ativados impacta a eficácia global dos modelos de RNA.

Tabela 25 – Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Representativa (PSO).

Hiperparâmetro	Valor
hidden_layer_sizes	(145, 154, 49)
batch_size	178
random_state1	12607
random_state2	19558
learning_rate_init	0,001
alpha	0,0003
epsilon	5,41E-08
beta_1	0,987
beta_2	0,948
tol	1E-01
n_iter_no_change	9

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 26 – Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Completa (PSO).

Hiperparâmetro	Valor
hidden_layer_sizes	(111, 61, 95)
batch_size	85
random_state1	2819
random_state2	542
learning_rate_init	0,001
alpha	0,0006
epsilon	1,65E-08
beta_1	0,846
beta_2	0,948
tol	1E-01
n_iter_no_change	8

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 27 – Hiperparâmetros do modelo de RNA para a isoterma de Langmuir (PSO).

Hiperparâmetro	Valor
hidden_layer_sizes	(170, 172)
batch_size	290
random_state1	6660
random_state2	3304
learning_rate_init	0,004
alpha	0,0004
epsilon	7,80E-09
beta_1	0,944
beta_2	0,923
tol	1E-01
n_iter_no_change	8

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 28 – Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Representativa (heurística).

Hiperparâmetro	Valor
hidden_layer_sizes	(198, 32, 100, 26)
batch_size	53
random_state1	4824
random_state2	23
learning_rate_init	0,001
alpha	0,0001
epsilon	6,03E-11
beta_1	0,900
beta_2	0,999
tol	1E-01
n_iter_no_change	10

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 29 – Hiperparâmetros do modelo de RNA para a PSD Completa (heurística).

Hiperparâmetro	Valor
hidden_layer_sizes	(193, 23, 56, 21)
batch_size	289
random_state1	7221
random_state2	51
learning_rate_init	0,001
alpha	0,0006
epsilon	1,60E-10
beta_1	0,899
beta_2	0,811
tol	1E-01
n_iter_no_change	3

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 30 – Hiperparâmetros do modelo de RNA para a isoterma de Langmuir (heurística).

Hiperparâmetro	Valor
hidden_layer_sizes	(194, 67, 77, 66)
batch_size	43
random_state1	1335
random_state2	30
learning_rate_init	0,001
alpha	0,0002
epsilon	1,00E-08
beta_1	0,900
beta_2	0,999
tol	1E-01
n_iter_no_change	8

Fonte: elaborado pelo autor.

Na abordagem heurística, os hiperparâmetros iniciais otimizados foram aqueles que mais impactam no desempenho dos modelos e que apresentam valores inteiros: o número de camadas, o número de neurônios em cada camada, a quantidade de lotes de treinamento (*batch_size*) e as sementes de inicialização aleatória da função *train_test_split*, que separa os dados em treinamento e teste (*random_state1*) e dos pesos iniciais da rede (*random_state2*). A otimização começou com o modelo mais simples, apenas com uma camada, e foi notado que o desempenho dos modelos melhorava até 4 camadas, não apresentando melhorias significativas a partir desse ponto. Verificou-se que variando a tolerância (*tol*) e fixando o número de iterações sem melhoria no desempenho do modelo (*n_iter_no_change*) e vice-versa, os modelos alcançavam o mesmo valor de R^2 , ou seja, esses são hiperparâmetros de impacto similar no desempenho. Dessa forma, optou-se por fixar a tolerância no maior valor possível e variar apenas o *n_iter_no_change* no intervalo de 1 a 10, visando diminuir o custo computacional. Foi observado que os modelos não apresentavam bom desempenho limitando o número de neurônios até 100, sendo necessário elevar essa quantidade no espaço de busca até 200 neurônios. Após estabelecer os hiperparâmetros com valores inteiros, iniciou-se a otimização daqueles com valores decimais, também considerando a ordem de impacto no desempenho dos modelos: a taxa de aprendizado (*learning_rate*), o parâmetro de regularização e penalização dos pesos (*alpha*), os pesos dos gradientes de primeira (*beta_1*) e segunda ordem (*beta_2*) do otimizador Adam, e o parâmetro de estabilidade que evita divisões por zero (*epsilon*).

Diferentemente da abordagem heurística, que apresenta uma ordem preferencial na otimização dos hiperparâmetros, o algoritmo PSO otimiza todos simultaneamente. Conforme os resultados, todos os melhores modelos encontrados na abordagem heurística apresentaram 4 camadas, enquanto na PSO variaram entre 3 e 2 camadas. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o PSO busca minimizar a função de custo globalmente, podendo encontrar soluções mais enxutas que preservam um bom desempenho, sem necessariamente priorizar modelos mais complexos. Apesar de a quantidade de camadas e de neurônios representar, de forma geral, a complexidade de um modelo, esses não são necessariamente os fatores que mais impactam no custo computacional. A análise dos tempos de treinamento mostrou que, devido à grande quantidade de dados utilizados, o *batch_size* se destacou como o hiperparâmetro mais influente no tempo entre as iterações, já que lotes maiores reduzem o número total de atualizações de peso, enquanto lotes menores aumentam a precisão do gradiente, mas elevam o tempo total de execução. Após estabelecer todos os hiperparâmetros na otimização, os modelos de ambas as abordagens apresentaram tempos similares para realizar o ajuste dos pesos da rede aos dados, variando entre 30 e 90 segundos.

Tabela 31 – Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Representativa (PSO).

Carbono Ativado	Eficiência Energética Teórica (%)	Eficiência Energética Prevista (%)	Erro Relativo (%)
NORIT (1 - 35 bar)	51,22	53,42	4,29
NORIT (5.8 - 65 bar)	76,47	76,40	0,09
MAXSORB (1 - 35 bar)	91,03	91,22	0,21
MAXSORB (5.8 - 65 bar)	92,35	92,60	0,27
WV1050 (1 - 35 bar)	92,40	92,12	0,30
WV1050 (5.8 - 65 bar)	93,92	94,08	0,18
DESOREX (1 - 35 bar)	91,90	91,62	0,31
DESOREX (5.8 - 65 bar)	93,67	93,83	0,17
PRA50 (1 - 35 bar)	65,12	65,12	0,00
PRA50 (5.8 - 65 bar)	80,26	80,71	0,57

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 32 – Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Completa (PSO).

Carbono Ativado	Eficiência Energética Teórica (%)	Eficiência Energética Prevista (%)	Erro Relativo (%)
NORIT (1 - 35 bar)	51,22	52,06	1,64
NORIT (5.8 - 65 bar)	76,47	78,03	2,03
MAXSORB (1 - 35 bar)	91,03	91,65	0,68
MAXSORB (5.8 - 65 bar)	92,35	92,76	0,44
WV1050 (1 - 35 bar)	92,40	92,94	0,59
WV1050 (5.8 - 65 bar)	93,92	94,62	0,75
DESOREX (1 - 35 bar)	91,90	91,49	0,45
DESOREX (5.8 - 65 bar)	93,67	93,40	0,29
PRA50 (1 - 35 bar)	65,12	64,72	0,62
PRA50 (5.8 - 65 bar)	80,26	81,48	1,52

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 33 – Eficiências energéticas teórica e prevista com a isoterma de Langmuir (PSO).

Carbono Ativado	Eficiência Energética Teórica (%)	Eficiência Energética Prevista (%)	Erro Relativo (%)
NORIT (1 - 35 bar)	51,22	52,84	3,16
NORIT (5.8 - 65 bar)	76,47	78,06	2,07
MAXSORB (1 - 35 bar)	91,03	91,78	0,82
MAXSORB (5.8 - 65 bar)	92,35	92,96	0,67
WV1050 (1 - 35 bar)	92,40	93,22	0,89
WV1050 (5.8 - 65 bar)	93,92	94,02	0,11
DESOREX (1 - 35 bar)	91,90	92,48	0,64
DESOREX (5.8 - 65 bar)	93,67	93,64	0,03
PRA50 (1 - 35 bar)	65,12	65,99	1,32
PRA50 (5.8 - 65 bar)	80,26	82,53	2,84

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 34 – Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Representativa (heurística).

Carbono Ativado	Eficiência Energética Teórica (%)	Eficiência Energética Prevista (%)	Erro Relativo (%)
NORIT (1 - 35 bar)	51,22	52,17	1,85
NORIT (5.8 - 65 bar)	76,47	76,51	0,05
MAXSORB (1 - 35 bar)	91,03	91,10	0,07
MAXSORB (5.8 - 65 bar)	92,35	92,78	0,47
WV1050 (1 - 35 bar)	92,40	92,31	0,10
WV1050 (5.8 - 65 bar)	93,92	94,22	0,33
DESOREX (1 - 35 bar)	91,90	91,85	0,05
DESOREX (5.8 - 65 bar)	93,67	94,07	0,43
PRA50 (1 - 35 bar)	65,12	65,72	0,91
PRA50 (5.8 - 65 bar)	80,26	80,40	0,17

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 35 – Eficiências energéticas teórica e prevista com a PSD Completa (heurística).

Carbono Ativado	Eficiência Energética Teórica (%)	Eficiência Energética Prevista (%)	Erro Relativo (%)
NORIT (1 - 35 bar)	51,22	52,47	2,42
NORIT (5.8 - 65 bar)	76,47	78,53	2,69
MAXSORB (1 - 35 bar)	91,03	90,67	0,40
MAXSORB (5.8 - 65 bar)	92,35	92,67	0,34
WV1050 (1 - 35 bar)	92,40	93,08	0,73
WV1050 (5.8 - 65 bar)	93,92	94,01	0,10
DESOREX (1 - 35 bar)	91,90	92,07	0,18
DESOREX (5.8 - 65 bar)	93,67	93,72	0,05
PRA50 (1 - 35 bar)	65,12	66,00	1,34
PRA50 (5.8 - 65 bar)	80,26	82,06	2,24

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 36 – Eficiências energéticas teórica e prevista com a isoterma de Langmuir (heurística).

Carbono Ativado	Eficiência Energética Teórica (%)	Eficiência Energética Prevista (%)	Erro Relativo (%)
NORIT (1 - 35 bar)	51,22	52,90	3,27
NORIT (5.8 - 65 bar)	76,47	77,90	1,87
MAXSORB (1 - 35 bar)	91,03	91,02	0,01
MAXSORB (5.8 - 65 bar)	92,35	93,08	0,79
WV1050 (1 - 35 bar)	92,40	91,55	0,92
WV1050 (5.8 - 65 bar)	93,92	94,30	0,41
DESOREX (1 - 35 bar)	91,90	90,75	1,25
DESOREX (5.8 - 65 bar)	93,67	93,82	0,16
PRA50 (1 - 35 bar)	65,12	66,93	2,77
PRA50 (5.8 - 65 bar)	80,26	81,69	1,78

Fonte: elaborado pelo autor.

Pelas tabelas de valores das eficiências energéticas teórica e prevista, pode-se observar, de forma geral, maiores valores para as pressões mais elevadas. Esse comportamento era esperado, pois, em pressões mais altas, a adsorção nos leitos ocorre de maneira mais eficaz devido ao aumento das interações entre as moléculas do gás e a superfície do material adsorvente. Esse fenômeno está diretamente relacionado à capacidade de adsorção dos carbonos ativados, um fator essencial para o desempenho do sistema de armazenamento.

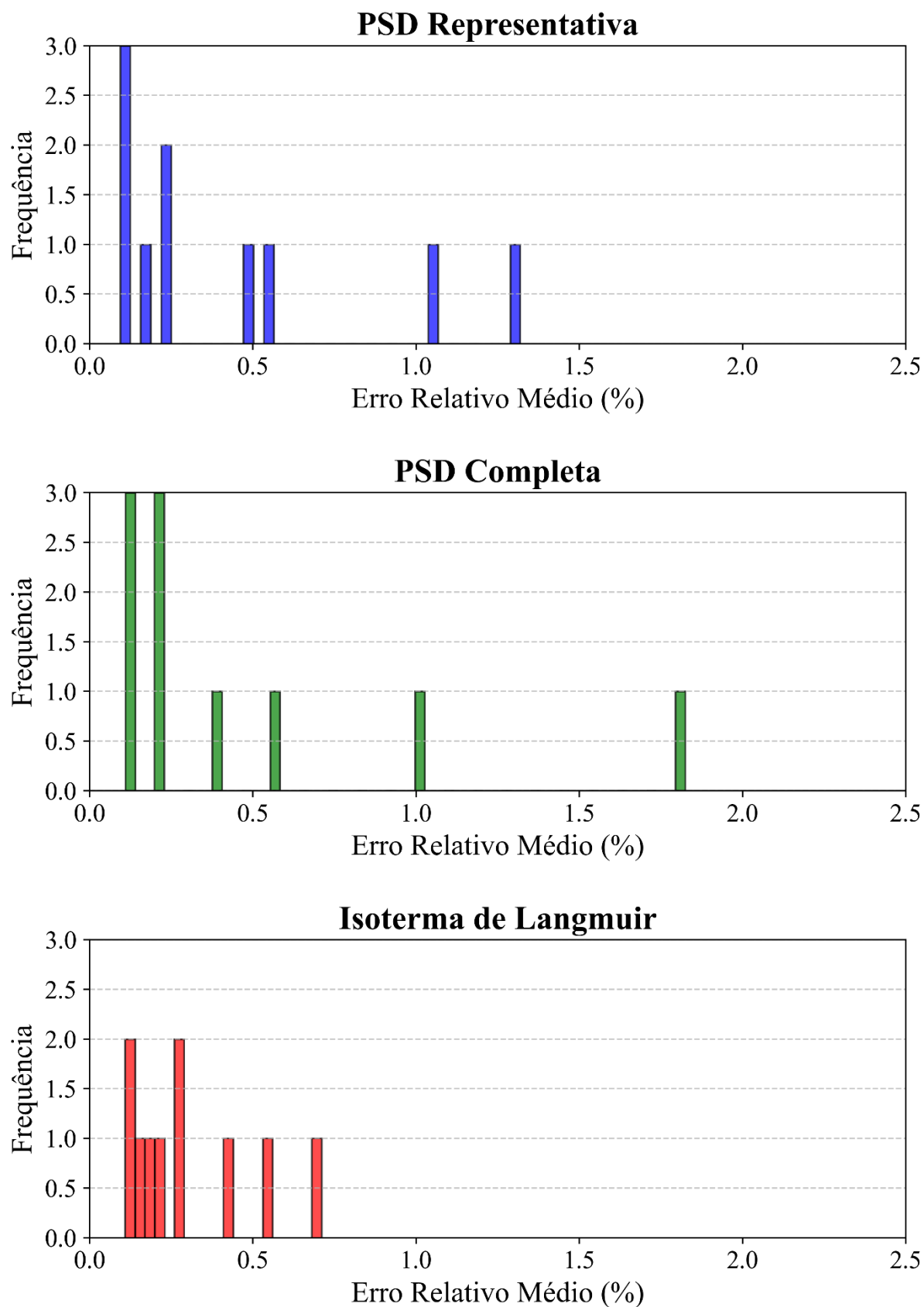
A importância dessa variável reside no fato de que ela define a capacidade de adsorção de um determinado carbono ativado utilizado no leito do tanque de combustível. Esse fator deve ser analisado tanto no ciclo inicial quanto após vários ciclos de abastecimento, uma vez que a eficiência do material pode se alterar ao longo do tempo. A degradação da estrutura porosa do adsorvente, a possível saturação do leito e até mesmo a formação de depósitos de impurezas podem comprometer a capacidade de armazenamento e a liberação do gás, impactando a estabilidade operacional do sistema.

Além disso, a eficiência energética não apenas impacta a durabilidade do leito de adsorção, mas também influencia diretamente o desempenho do sistema de armazenamento e liberação do gás. Um material que mantém alta eficiência reduz a necessidade de substituição frequente, o que resulta em menor manutenção e menores custos operacionais. Isso se torna um diferencial competitivo, especialmente para aplicações comerciais e industriais, onde a confiabilidade e a longevidade dos materiais empregados são fatores críticos.

Outro aspecto relevante é que a eficiência do processo de adsorção está fortemente associada às propriedades físico-químicas do material adsorvente, como sua área superficial específica, o volume de poros e a distribuição do tamanho dos poros. Materiais com maior área superficial e porosidade bem distribuída tendem a apresentar melhor desempenho na adsorção do gás, garantindo um armazenamento mais eficiente. No entanto, é necessário um equilíbrio entre a capacidade de adsorção e a facilidade de liberação do gás durante o ciclo de operação, pois um material excessivamente microporoso pode reter o gás de maneira excessiva, dificultando sua liberação no momento do consumo.

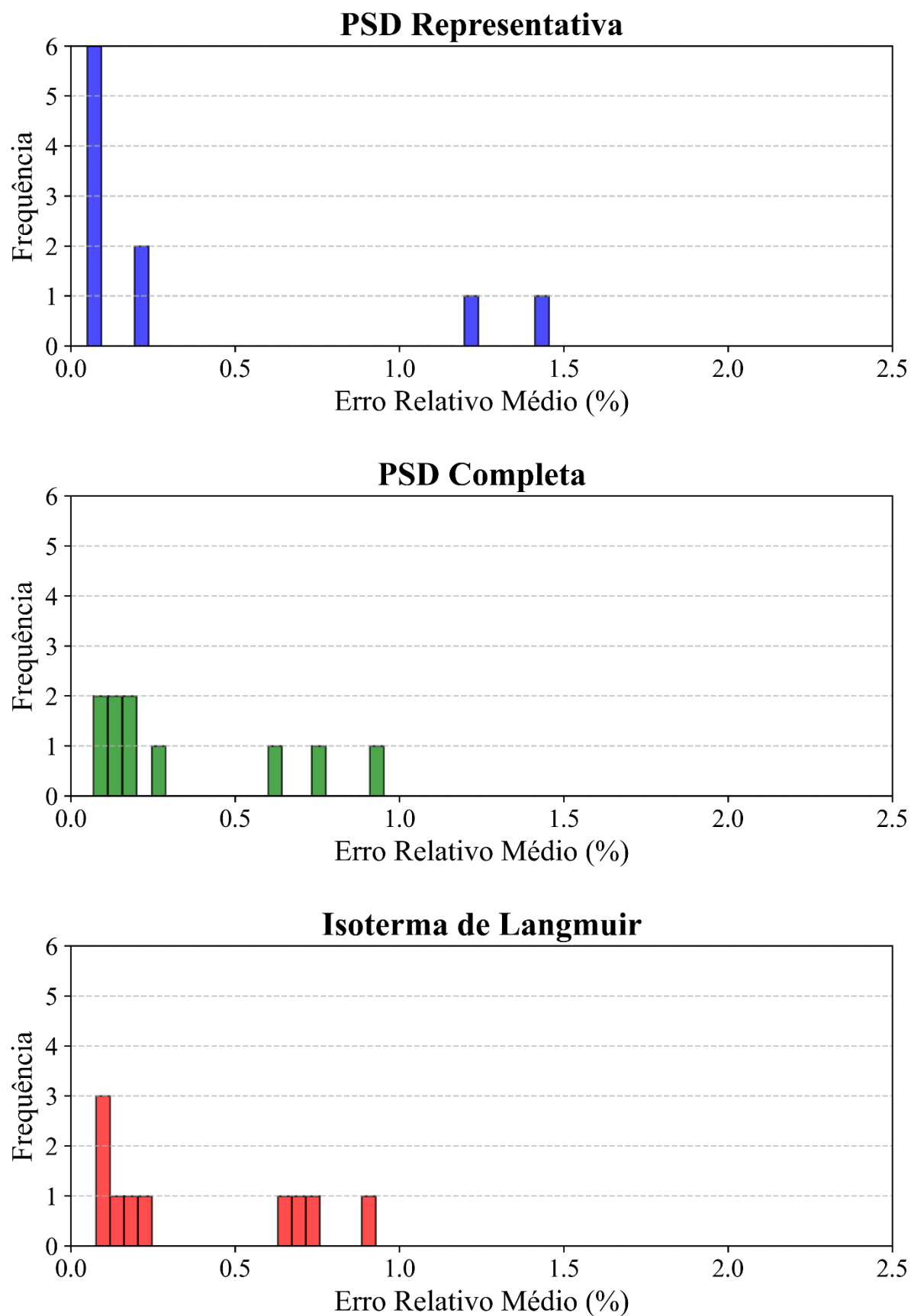
Esse aspecto é especialmente relevante para aplicações veiculares, onde a variação na pressão e na eficiência de adsorção pode afetar o desempenho do motor e a autonomia do veículo. Um sistema de gás natural adsorvido eficiente deve garantir que o gás seja armazenado em altas densidades sem comprometer sua liberação adequada para o motor. Dessa forma, a escolha do material adsorvente e o controle preciso das condições operacionais, como a pressão de trabalho e a temperatura do sistema, são fundamentais para otimizar a eficiência e a viabilidade da tecnologia.

Figura 12 – Histograma dos erros relativos médios para as curvas da validação (PSO).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 13 – Histograma dos erros relativos médios para as curvas da validação (heurística).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 14 – Histograma dos erros relativos médios para as curvas do treinamento (PSO).

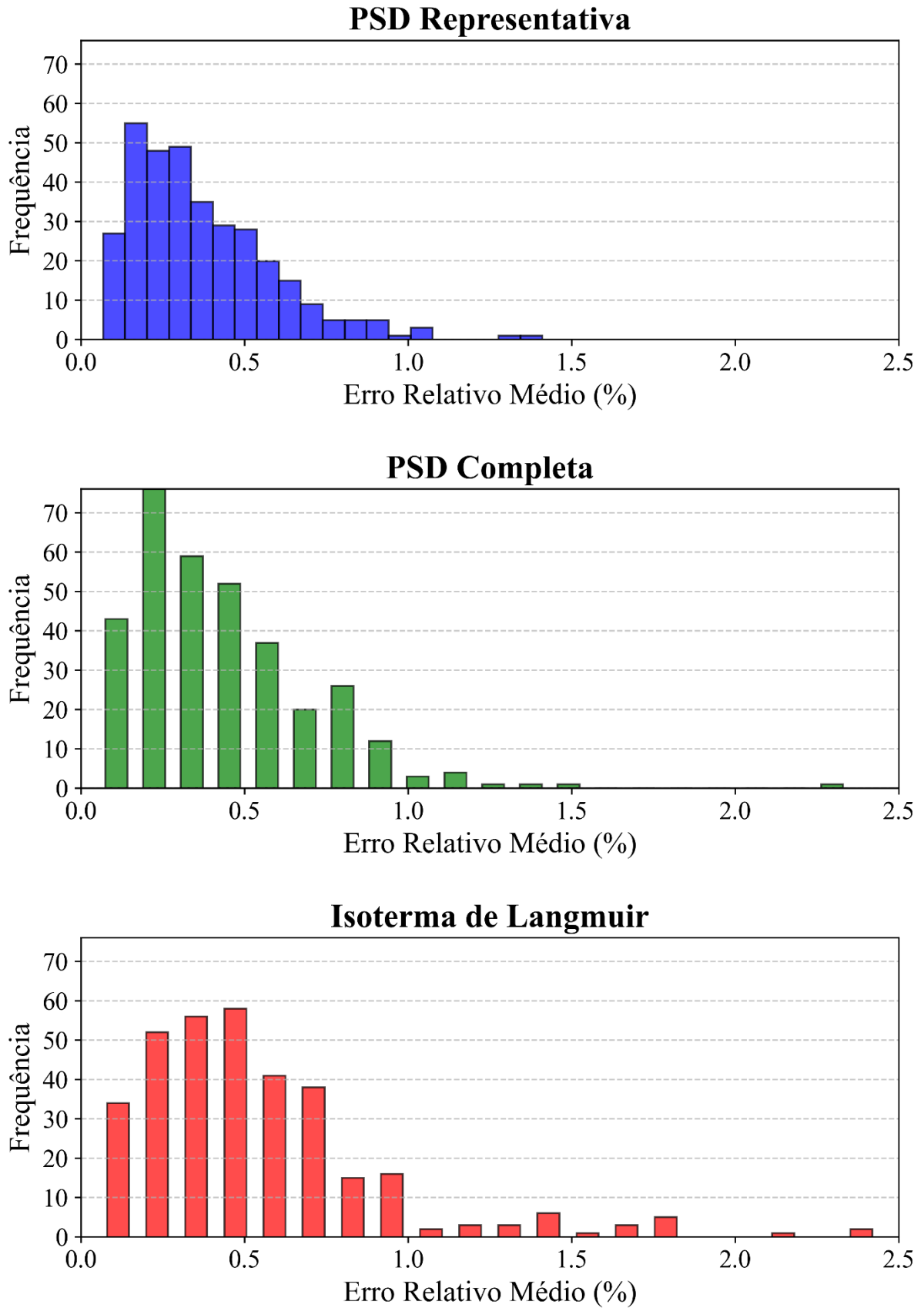


Figura 15 – Histograma dos erros relativos médios para as curvas do treinamento (heurística).

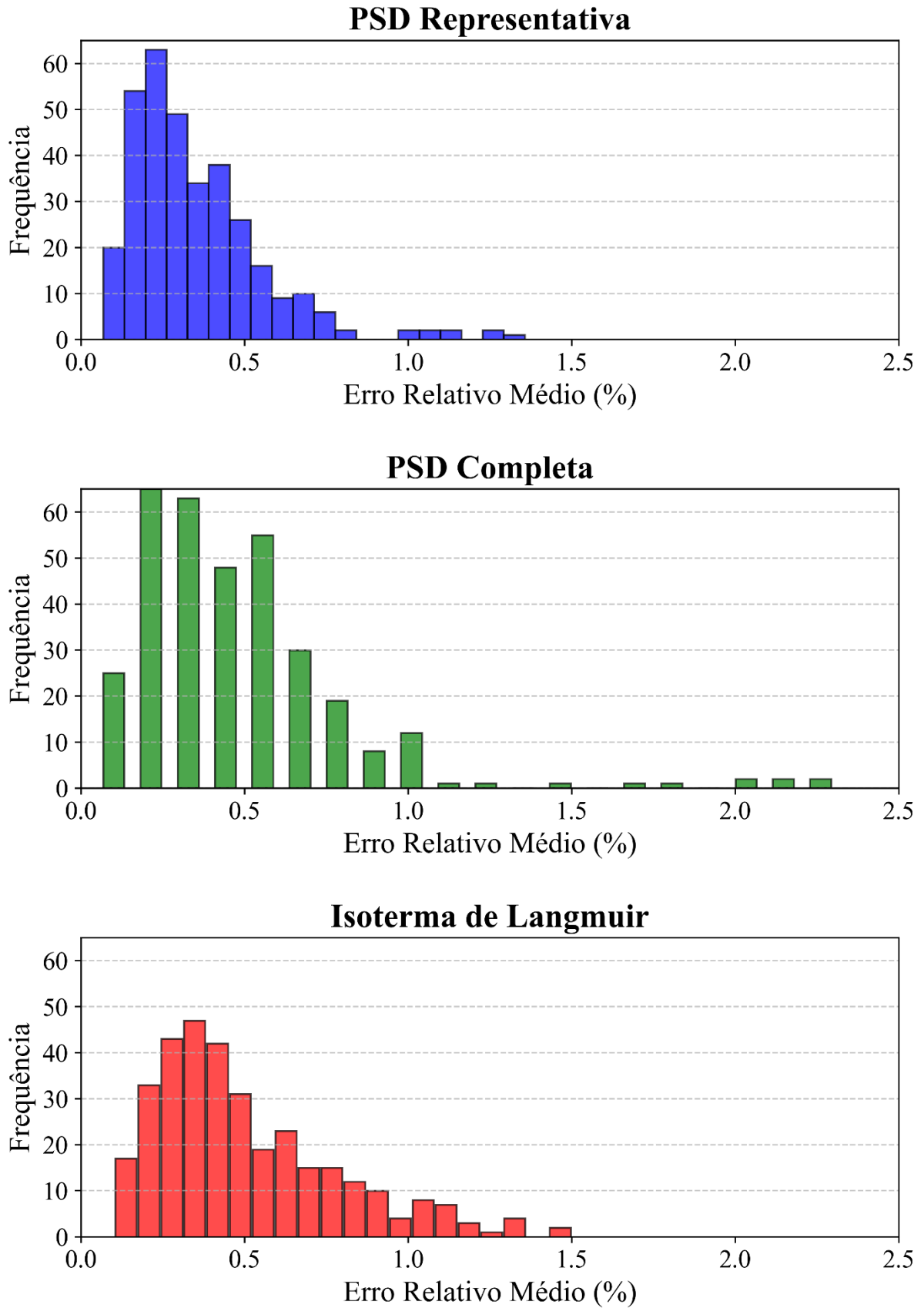
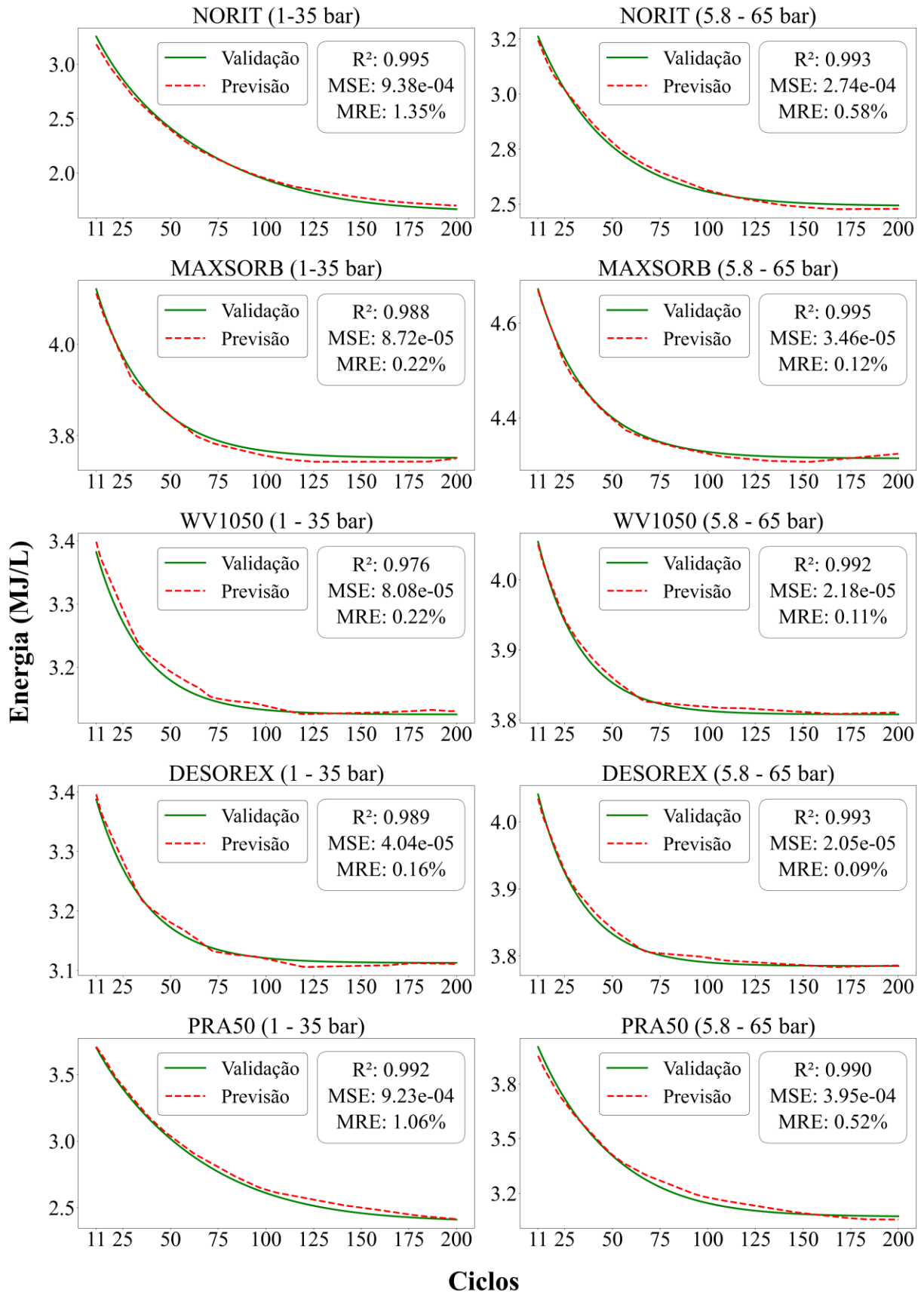
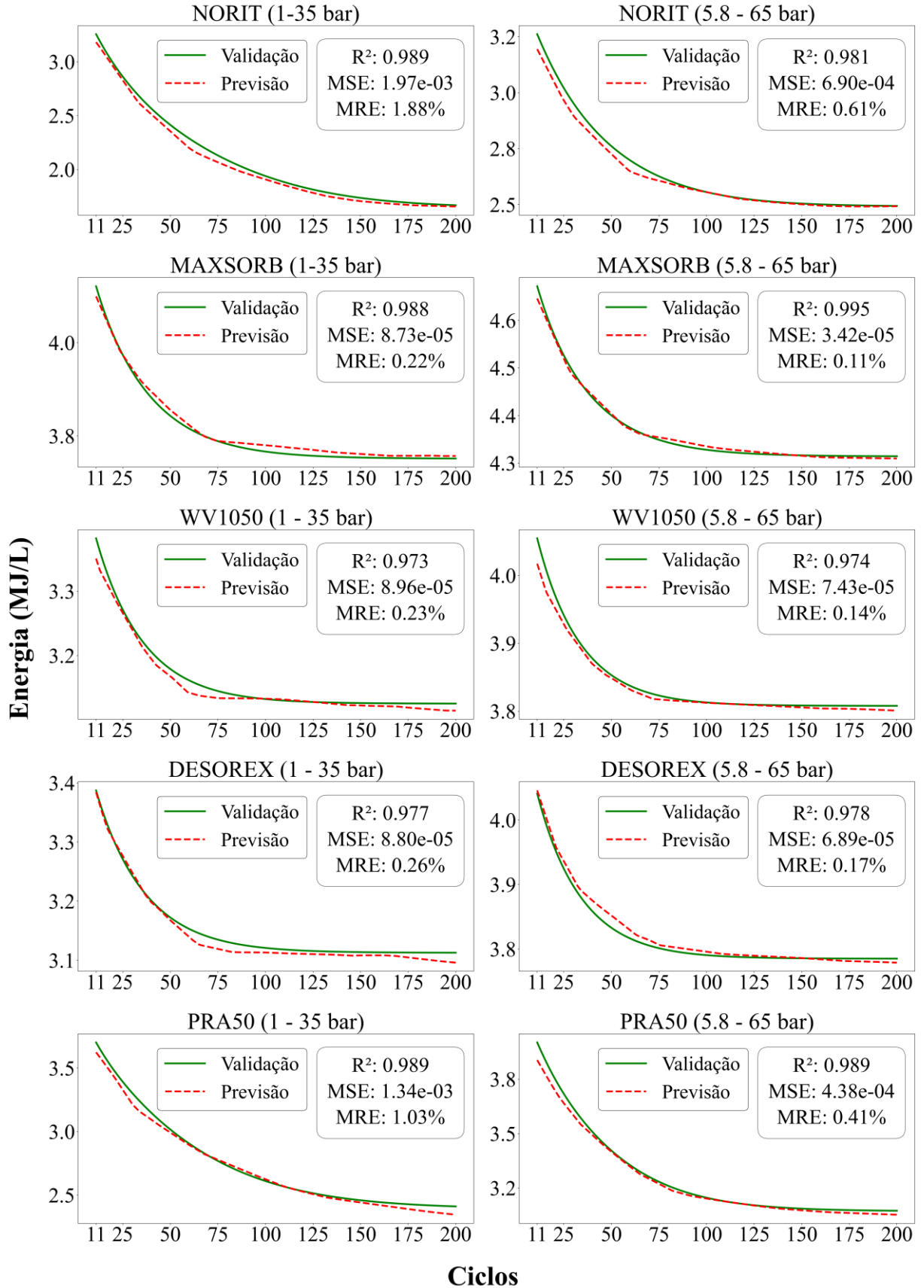


Figura 16 – Previsões com a PSD Representativa (PSO).



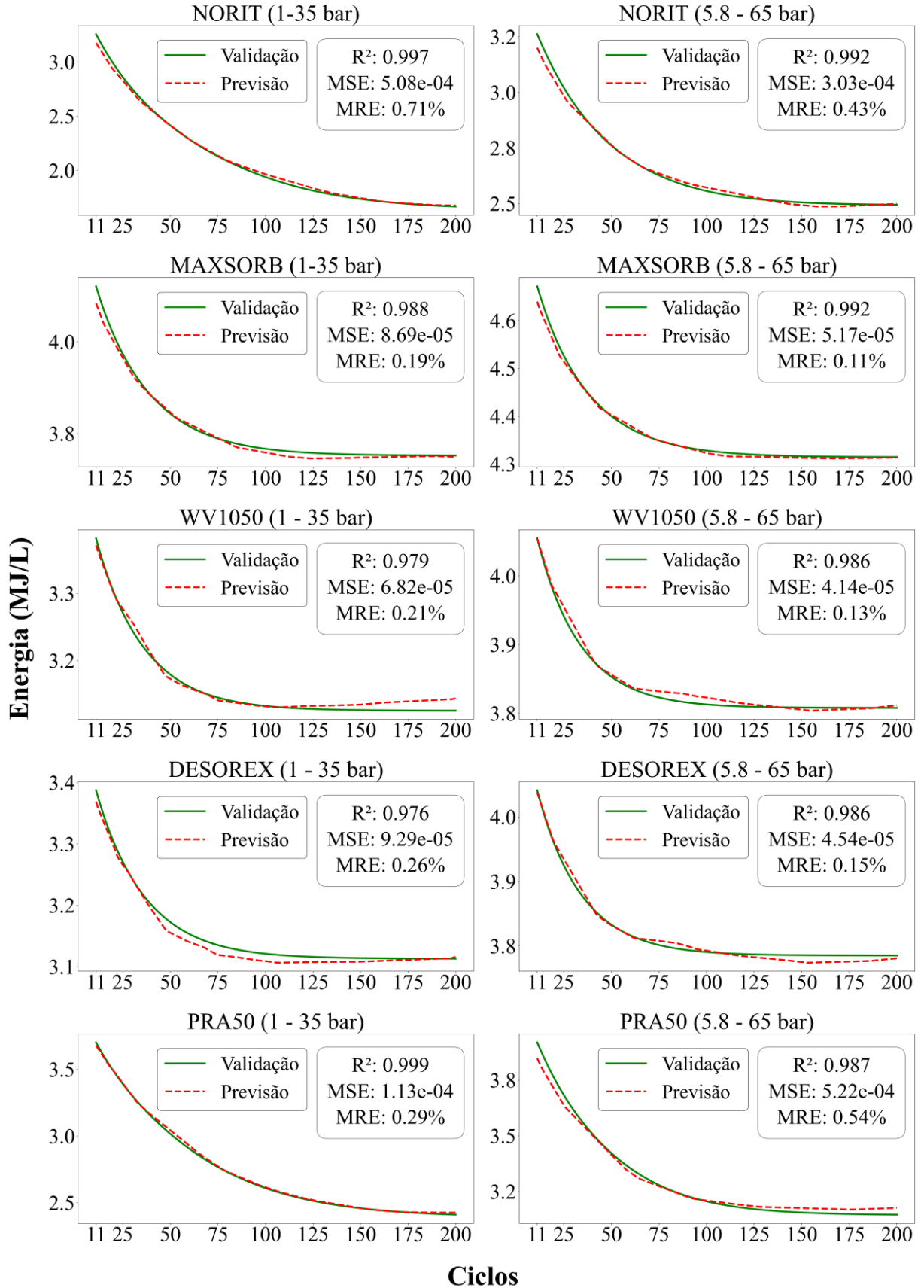
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 17 – Previsões com a PSD Completa (PSO).



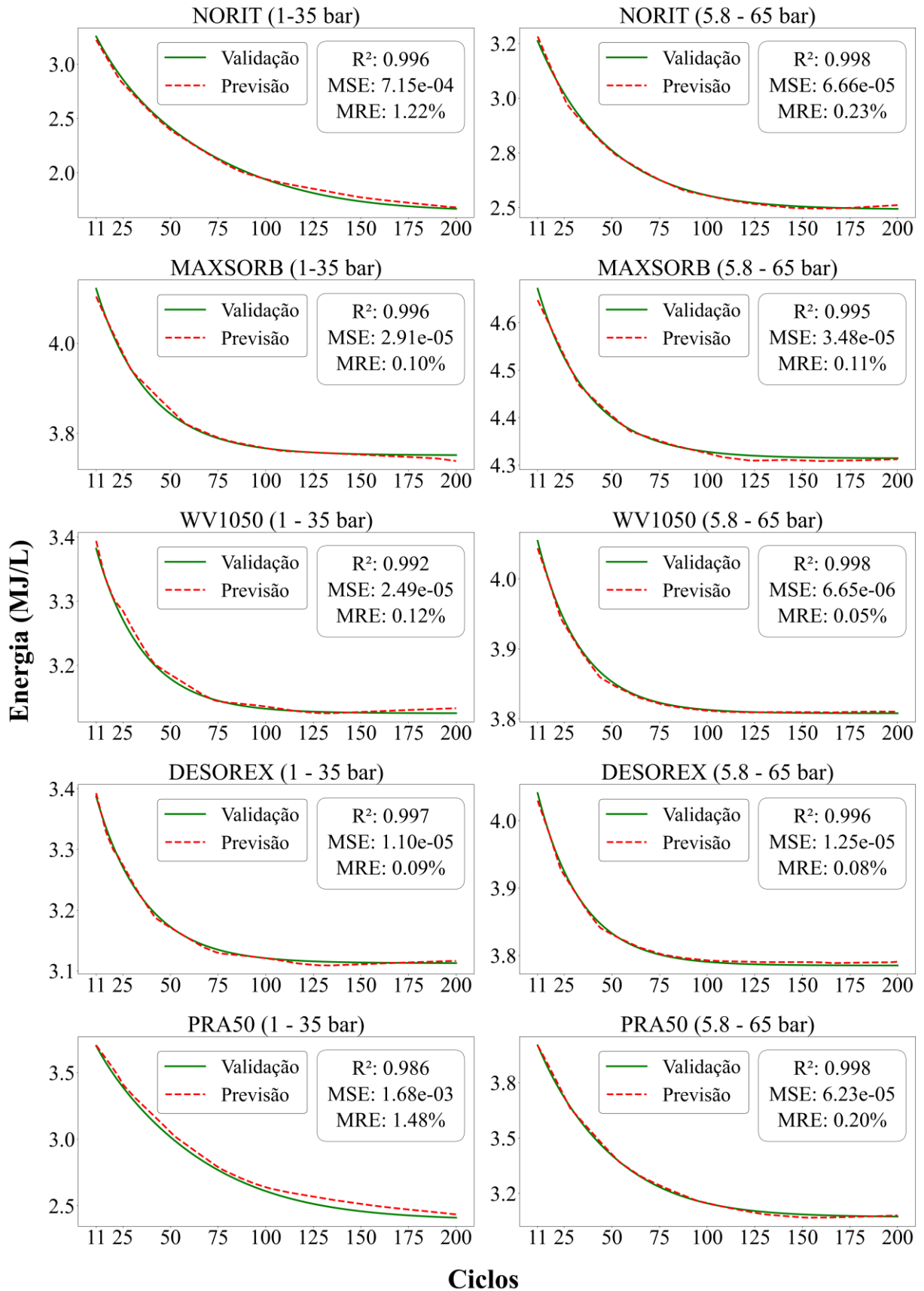
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 18 – Previsões com a isoterma de Langmuir (PSO).



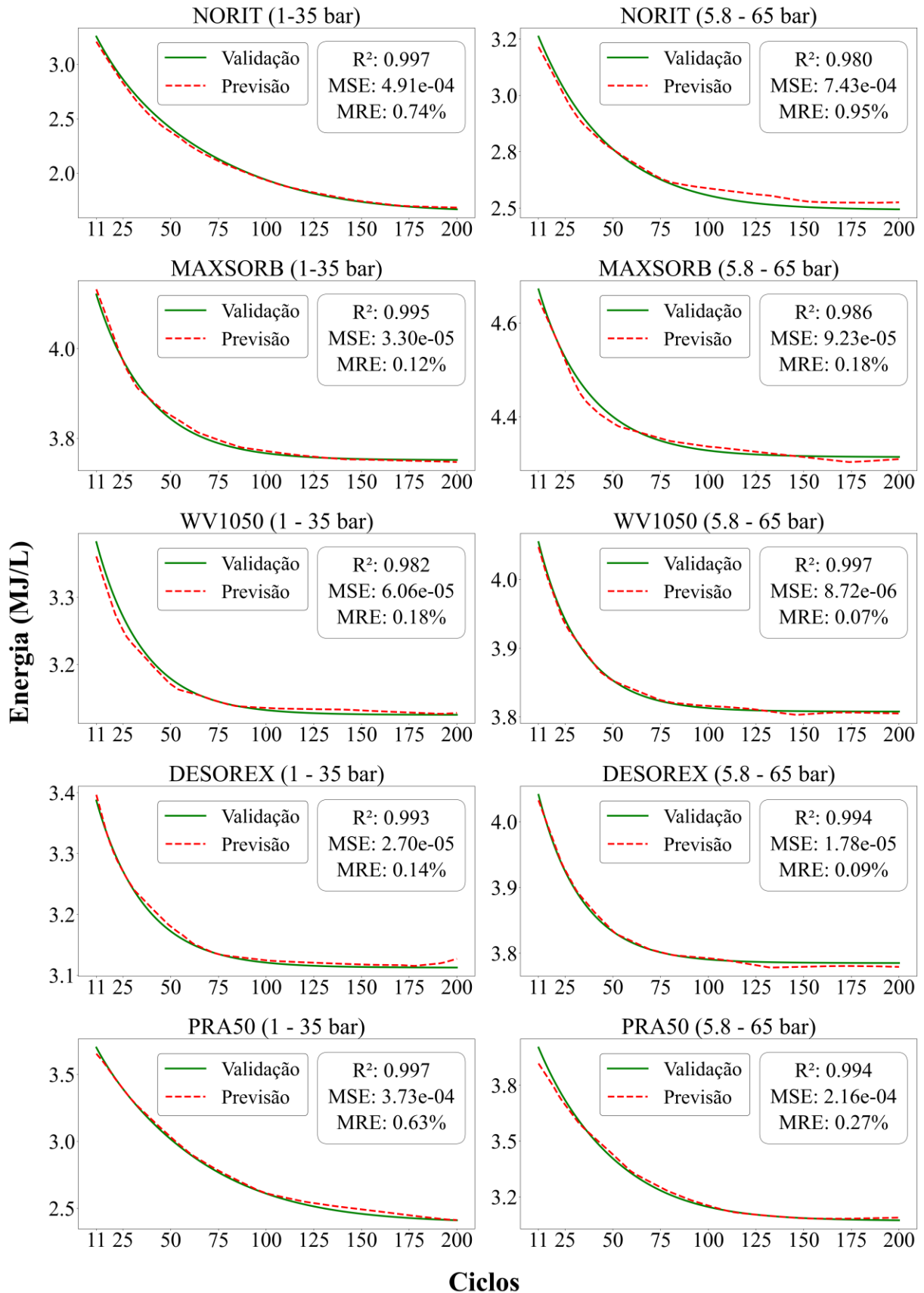
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19 – Previsões com a PSD Representativa (heurística).



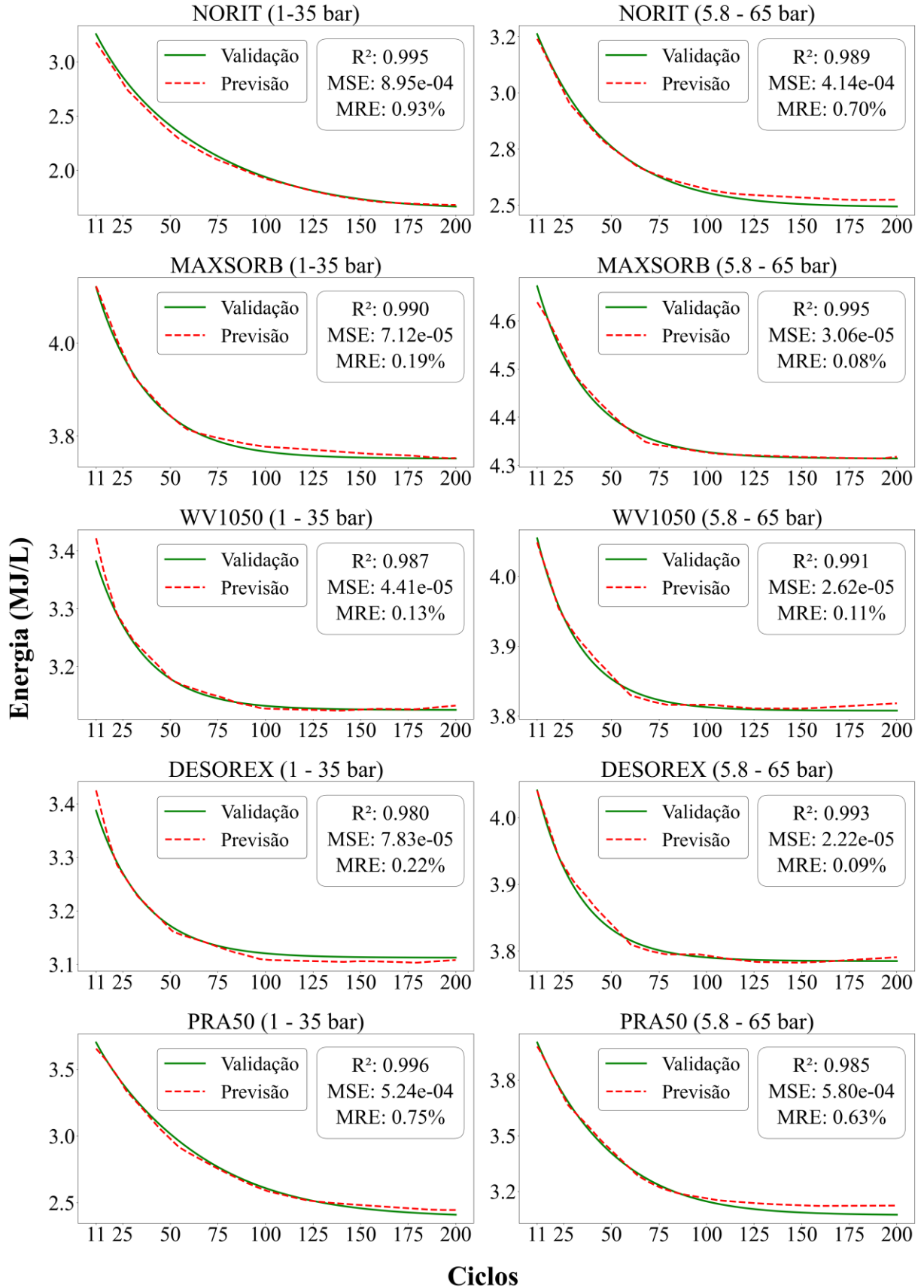
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 20 – Previsões com a PSD Completa (heurística).



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 21 – Previsões com a isoterma de Langmuir (heurística).



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 37 – Análise detalhada dos coeficientes de determinação dos modelos (PSO).

R²	PSO		
	Representativa	Completa	Langmuir
Treino (336 curvas)	0,977	0,959	0,934
Validação (10 curvas)	0,990	0,983	0,988

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 38 – Análise detalhada dos coeficientes de determinação dos modelos (heurística).

R²	Abordagem Heurística		
	Representativa	Completa	Langmuir
Treino (336 curvas)	0,977	0,952	0,952
Validação (10 curvas)	0,995	0,992	0,990

Fonte: elaborado pelo autor.

Pelos histogramas dos erros relativos médios, observa-se que as três formas de caracterização dos carbonos ativados apresentaram acurácias semelhantes para as 10 curvas previstas na validação, tanto na metodologia PSO quanto na abordagem heurística. Na análise da dispersão das 336 curvas de treinamento, a metodologia PSO resultou em menores valores de erro para a PSD Representativa, seguida pela PSD Completa e, por último, pelos parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir. Na abordagem heurística, a PSD Representativa também apresentou os menores erros relativos médios. Embora algumas curvas tenham registrado erros mais elevados, a PSD Completa exibiu uma distribuição mais concentrada de curvas com erros reduzidos em comparação ao modelo de Langmuir. Os erros relativos em todas as previsões permaneceram abaixo de 5%, o que é consistente com os valores de R² obtidos.

De forma geral, pode-se observar uma elevada acurácia tanto para as curvas de desativação quanto para o cálculo da eficiência energética, nas três formas de caracterização dos carbonos ativados utilizadas, e desempenho similar dos modelos em ambas as abordagens de otimização. As métricas de desempenho concordam entre si, demonstrando elevados valores de R² e valores baixos de MSE e MRE. A precisão dos modelos se manteve consistente, reforçando a robustez das abordagens utilizadas. Isso é particularmente importante, pois sugere que os modelos podem ser aplicados com confiança em diferentes condições. A baixa variabilidade nos erros relativos médios (< 5%) e os altos valores de R² indicam não apenas uma boa adequação dos modelos aos dados teóricos, mas também uma excelente capacidade de generalização para novos dados.

4.6 Comparação entre os métodos de caracterização

Durante o período de cálculo de ambas as abordagens de otimização dos hiperparâmetros dos modelos de RNA, observou-se que a caracterização pelo modelo de Langmuir, em conjunto com a PSD Representativa, alcançava valores superiores de R^2 de forma mais rápida em comparação com a PSD Completa. Isso sugere que formas mais simples de caracterização dos carbonos ativados podem reduzir o custo computacional no treinamento dos modelos de RNA, sem comprometer a precisão e a eficácia do modelo.

A PSD Representativa demonstrou os melhores resultados na validação das previsões e menor discrepância entre o R^2 médio das curvas de treinamento e das curvas previstas na validação, tanto com a metodologia PSO quanto na abordagem heurística. Isso indica que, apesar de sua simplicidade em relação à PSD Completa, a PSD Representativa é eficaz na caracterização da distribuição dos poros e na reprodução de dados texturais, como volume e área, proporcionando desempenho consistente nos modelos de RNA.

A PSD Completa demandou o maior tempo de processamento em ambas as abordagens para elevar os valores de R^2 nos conjuntos de treinamento e teste. Embora essa abordagem de caracterização possa ser considerada mais robusta, o desafio no treinamento pode derivar da complexidade associada à quantidade significativa de *inputs*. É importante ressaltar que o desempenho do modelo não necessariamente reflete a qualidade intrínseca da PSD Completa, mas sim a habilidade do modelo de RNA em lidar com essa complexidade.

A escolha pela PSD Representativa contribui para a escalabilidade do modelo. Em sistemas onde a quantidade de dados cresce exponencialmente, como em processos industriais em larga escala, uma caracterização mais simples permite que o modelo seja adaptável a grandes volumes de dados, garantindo que o tempo de execução continue otimizado. Isso torna o modelo mais viável em ambientes onde a rapidez de decisão e a capacidade de processar grandes volumes de dados em tempo real são fatores determinantes para o sucesso da operação. A redução do custo computacional, associada a um desempenho robusto, oferece ainda a possibilidade de integrar essa abordagem em sistemas de controle em tempo real, onde a precisão e a velocidade de previsão são essenciais para a manutenção da eficiência do processo.

Portanto, ao se considerar a aplicação prática e a eficiência computacional, a utilização da PSD Representativa se mostra uma abordagem mais vantajosa para a caracterização de carbonos ativados nos modelos de RNA. Essa simplificação permite não apenas uma redução significativa no tempo de processamento, mas também mantém a precisão e a confiabilidade das previsões, facilitando a implementação em cenários de produção real.

5 CONCLUSÕES

- A utilização de modelos de inteligência artificial (IA) em conjunto com a metodologia de distribuição de poros (PSD) é pioneira neste estudo. A IA revelou-se eficaz na previsão da variável de interesse, emergindo como uma alternativa à resolução complexa de sistemas de equações diferenciais que exigem maior custo computacional.
- As três formas distintas de caracterizar os carbonos ativados para o treinamento dos modelos de RNA demonstraram eficácia na realização de previsões dos valores referentes às curvas de desativação energética dos leitos de adsorção. Embora as diferenças na média dos valores de R^2 para as 10 curvas previstas entre as três formas tenham sido pequenas, discrepâncias mais evidentes surgiram ao considerar as 336 curvas utilizadas no treinamento, o que é útil para identificar a forma de caracterização que promoveu uma melhor generalização a todos os conjuntos de dados.
- A PSD Representativa apresentou a maior precisão e acurácia, seguida pela PSD Completa e, por último, pelos parâmetros do modelo de Langmuir. Importante ressaltar que a PSD Representativa se mostra como o modelo de caracterização mais simples, com apenas 5 colunas de dados, enquanto o modelo de Langmuir tem 8 colunas de dados, e a PSD Completa conta com 23 colunas de dados. A complexidade do modelo de caracterização influencia consideravelmente no treinamento da RNA, visto que uma maior quantidade de dados de entrada aumenta o custo computacional em cada iteração do treinamento.
- Pesquisas futuras podem ser realizadas para verificar a combinação de diferentes métodos de caracterização na previsão da energia entregue na saída do tanque, além de desenvolver novos modelos de RNA para a previsão de outras variáveis de interesse envolvidas no processo de adsorção. Os modelos de RNA permitem investigar como as variáveis envolvidas em um determinado fenômeno se correlacionam entre si, possibilitando testar uma vasta gama de combinações.

REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, jul. 2020.
- ALMEIDA, E.F.; FERRARO, M.C. Indústria do Gás Natural: Fundamentos Técnicos e Econômicos. **Rio de Janeiro: Synergia**, 2013.
- AYINLA, R. T. et al. A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 1427–1442, ago. 2019.
- BABY MARUTHI, PUVVADI; PRASAD, S.; TYAGI, A. K. **Machine Learning Algorithms Using Scikit and TensorFlow Environments**. [s.l.] IGI Global, 2023.
- BERGSTRA, J.; BENGIO, Y. Random search for hyper-parameter optimization. **Journal of machine learning research**, v. 13, n. 2, 2012.
- BERRAR, D. et al. Cross-Validation. 2019.
- BURCHELL, T. D. **Carbon Materials for Advanced Technologies**. Burlington: Elsevier Science, 1999.
- BURCHELL, T.; ROGERS, M. Low Pressure Storage of Natural Gas for Vehicular Applications. **SAE technical paper series**, 19 jun. 2000.
- CELZARD, A. et al. Advanced preparative strategies for activated carbons designed for the adsorptive storage of hydrogen. **Adsorption Science & Technology**, v. 25, n. 3-4, p. 129-142, 2007.
- CHEN, Z. et al. Porous materials for hydrogen storage. **Chem**, fev. 2022.
- CHIOU, C. T. **Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems**. John Wiley & Sons, 2003.
- CLAESEN, M.; MOOR, B. D. Hyperparameter search in machine learning. **arXiv preprint arXiv:1502.02127**, 2015.
- DAVIES, G. M.; SEATON, N. A.; VASSILIADIS, V. S. Calculation of Pore Size Distributions of Activated Carbons from Adsorption Isotherms. **Langmuir**, v. 15, n. 23, p. 8235 – 8245, nov. 1999.
- DE OLIVEIRA, J. C. A. et al. Representative Pores: An Efficient Method to Characterize Activated Carbons. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, 28 jan. 2021.
- DE OLIVEIRA, J. C. A. et al. Predicting hydrogen storage at 298 K in activated carbons. **Adsorption**, 17 out. 2023.

DE OLIVEIRA, J. C. A.; RODRIGUES, P. R. M.; LUCENA, S. M. P. Prediction of chlorophenols adsorption on activated carbons by representative pores method. **Research Square (Research Square)**, 3 nov. 2021.

DUBBELDAM, D. et al. RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. **Molecular Simulation**, v. 42, n. 2, p. 81–101, 26 fev. 2015.

DUCHI, J.; HAZAN, E.; SINGER, Y. Adaptive subgradient methods for online learning and stochastic optimization. **Journal of machine learning research**, v. 12, n. 7, 2011.

DYMOND, J. D.; MARSH, K. N.; WILHOIT, R. C. **Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures**. [s.l.] Springer, 2003.

ELLIOTT, J. A. W. Gibbsian surface thermodynamics. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 48, p. 10859-10878, 2020.

GAVRILOV, A. D. et al. Preventing model overfitting and underfitting in convolutional neural networks. **International Journal of Software Science and Computational Intelligence (IJSSCI)**, v. 10, n. 4, p. 19-28, 2018.

GONÇALVES, D. V. et al. Prediction of the monocomponent adsorption of H₂S and mixtures with CO₂ and CH₄ on activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 559, p. 342–350, dez. 2018.

GOODFELLOW, I.; BENGIO, Y.; COURVILLE, A. **Deep Learning**. Cambridge, Massachusetts: The Mit Press, 2016.

HASTIE, T. et al. **The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction**. New York: springer, 2009.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e prática**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2001.

HELTON, J. C.; DAVIS, F. J. Latin hypercube sampling and the propagation of uncertainty in analyses of complex systems. **Reliability Engineering & System Safety**, v. 81, n. 1, p. 23 – 69, jul. 2003.

JABBAR, H.; KHAN, R. Z. Methods to avoid over-fitting and under-fitting in supervised machine learning (comparative study). **Computer Science, Communication and Instrumentation Devices**, v. 70, n. 10.3850, p. 978-981, 2015.

JO, H. S. et al. Path Loss Prediction Based on Machine Learning Techniques: Principal Component Analysis, Artificial Neural Network, and Gaussian Process. **Sensors**, v. 20, n. 7, p. 1927, 30 mar. 2020.

KINGMA, D. P.; BA, J. Adam: A method for stochastic optimization. **arXiv preprint arXiv:1412.6980**, 2014.

KUMAR, K. V. et al. Nanoporous materials for the onboard storage of natural gas. **Chemical reviews**, v. 117, n. 3, p. 1796-1825, 2017.

LOLLAR, B. S. et al. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. **Nature**, v. 416, n. 6880, p. 522–524, abr. 2002.

LUCENA, S. M. P. et al. Molecular simulation of the accumulation of alkanes from natural gas in carbonaceous materials. **Carbon**, v. 61, p. 624–632, 2013.

MARCON, R. F. et al. Uso de redes neurais para obtenção de modelos de predição para controladores preditivos lineares. 2019.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**. [s.l.] Elsevier, 2006.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 17 mar. 1998.

MATRANGA, K. R.; MYERS, A. L.; GLANDT, E. D. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. **Chemical engineering science**, v. 47, n. 7, p. 1569–1579, 1992.

MCCLURE, J. E.; BERG, S.; ARMSTRONG, R. T. Geometric evolution as a source of discontinuous behavior in soft condensed matter. **arXiv preprint arXiv:1906.04073**, 2019.

MOVE: Methane Opportunities for Vehicular Energy. **Advanced Research Projects Agency-Energy**, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2012.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.

NELLES, O. **Nonlinear System Identification: From Classical Approaches to Neural Networks and Fuzzy Models**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2001.

PAI, K. N.; PRASAD, V.; RAJENDRAN, A. Generalized, Adsorbent-Agnostic, Artificial Neural Network Framework for Rapid Simulation, Optimization, and Adsorbent Screening of Adsorption Processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 38, p. 16730–16740, 27 ago. 2020.

PEDERSEN, M. E. H.; CHIPPERFIELD, A. J. Simplifying Particle Swarm Optimization. **Applied Soft Computing**, v. 10, n. 2, p. 618 – 628, mar. 2010.

PEIXOTO, H. R. Viabilidade energética da tecnologia gás natural adsorvido em carbonos ativados. 2020.

QUINN, D. F.; MACDONALD, J. A. Natural gas storage. **Carbon**, v. 30, n. 7, p. 1097–1103, 1992.

REIS, C. H. Otimização de Hiperparâmetros em Redes Neurais Profundas. **Minas Gerais**, 2021.

RUTHVEN, D. M. Adsorption, fundamentals. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2000.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.

SHAFEEYAN, M. S. et al. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010.

SPEIRS, J. et al. Natural gas fuel and greenhouse gas emissions in trucks and ships. **Progress in Energy**, v. 2, n. 1, p. 012002, 20 jan. 2020.

SREEDHAR, I. et al. Carbon capture by absorption-Path covered and ahead. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 76, p. 1080-1107, 2017.

VAROQUAUX, G. et al. Scikit-learn. **GetMobile: Mobile Computing and Communications**, v. 19, n. 1, p. 29–33, 1 jun. 2015.

ZEILER, M. D. Adadelta: an adaptive learning rate method. **arXiv preprint arXiv:1212.5701**, 2012.

ZDRAVKOV, B. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Open Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385-395, 2007.