

Problemas inversos em cinética química: Análise de desempenho de um algoritmo baseado em redes neurais

Larissa Z. Besse*(IC)¹, Giordano T. Paganoto(IC)¹, Emilio Borges(PQ)¹ e João Pedro Braga(PQ)²
 larissa.besse@ufv.br

1-Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas - Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa.

2-Instituto de Ciências Exatas - Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais.

Palavras Chave: Cinética química, Algoritmos, Problema Inverso.

Introdução

No processo de modelagem numérica de um problema científico real dois tipos de filosofias gerais são possíveis: o problema pode ser considerado direto (obtem-se efeitos mensuráveis experimentalmente a partir de causas quase sempre inacessíveis diretamente) e o problema inverso (determinam-se causas a partir de efeitos). A obtenção de constantes de velocidade para mecanismo de reações a partir de dados experimentais relacionados às concentrações das espécies é classificada como um problema inverso. Esse tipo de problema não possui solução trivial se ruídos estiverem presentes nos dados medidos tornando-se mal-colocado¹. A fim de solucionar esse tipo de problema, técnicas especiais se tornam necessárias; por exemplo, redes neurais artificiais têm sido aplicadas a diferentes problemas inversos, inclusive ao problema da cinética. No presente trabalho, foi escolhido um protótipo de modelo cinético que possui aplicações em problemas relevantes em diversas áreas² para testar a robustez e estabilidade de um algoritmo baseado em redes neurais do tipo Hopfield para resolução desse problema inverso.

Resultados e Discussão

Utilizando a seguinte reação $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} C$ tem-se que k_1 , k_{-1} , k_2 e k_{-2} são as constantes de velocidade que a descrevem. Todo problema cinético pode ser modelado a partir da forma genérica $K(f)=g$, em que K é um modelo diferencial; f se relaciona com os parâmetros diretamente inacessíveis, as constantes de velocidade e, g se refere a dados acessíveis por medidas experimentais que são as concentrações das espécies reativas, nesse caso de A , obtidas a partir da solução analítica. Para aplicação da rede neural defini-se uma diferença $e_j = P_{cal_j} - P_{exp_j}$ em que P_{cal_j} é um conjunto de dados obtidos a partir de uma condição inicial para as constantes e do modelo diferencial e P_{exp_j} é o conjunto de dados simulados através da solução analítica que representam as concentrações experimentais. Essa diferença é utilizada para o cálculo de um funcional dado por

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m e_j^2$$

para m dados. A rede neural possui uma propriedade de reduzir o valor desse funcional na medida em que ocorre a propagação da informação em sua estrutura¹. Para testar a robustez da rede, foram aplicados às concentrações iniciais de A diversos níveis de ruídos randômicos gerados por uma distribuição estatística normal. Observa-se na tabela 1 os valores das constantes invertidas na presença de níveis de ruídos aleatórios entre 0 e 4%. Pode-se perceber que, mesmo na presença de tais ruídos, os valores numéricos das constantes de velocidade concordam com os valores iniciais, i.e, aqueles obtidos na ausência de ruído. Dessa forma, a rede neural se mostra bastante robusta e promissora para a resolução desse tipo de problema.

Tabela 1. Análise do ruído randômico nas concentrações experimentais de A

Ruído	k_1 invertida/ t^{-1}	k_{-1} invertida/ t^{-1}	k_2 invertida/ t^{-1}	k_{-2} invertida/ t^{-1}	Erro Médio/ %
0	0.21409	5.1729×10^{-3}	9.4319×10^{-6}	2.0790×10^{-3}	-
±1	0.21409	5.1701×10^{-3}	9.53801×10^{-6}	2.07889×10^{-3}	1.1
±2	0.21413	5.1624×10^{-3}	9.3188×10^{-6}	2.0791×10^{-3}	1.2
±3	0.21410	5.1605×10^{-3}	9.6349×10^{-6}	2.0788×10^{-3}	2.2
±4	0.21406	5.1567×10^{-3}	9.5983×10^{-6}	2.0788×10^{-3}	1.8

Conclusões

A obtenção dos parâmetros cinéticos que descrevem a reação escolhida mostrou ser eficiente ao passo que foi utilizado um método numérico robusto que obtém valores para as constantes com uma margem aceitável de erros, eliminando o aspecto mal-colocado desse problema inverso.

Agradecimentos

Suporte Financeiro: Fapemig

¹ Borges, E; *Problemas diretos e inversos em dinâmica molecular, espectroscopia vibracional, cinética química e espalhamento quântico*; 2008.

² Arnaut, L.; Formosinho, S.; Burrows, H.; *Chemical Kinetics From Molecular Structure to Chemical Reactivity*; 2007.