

ENG 07737

Modelagem e Simulação de Processos

PARTE I: Introdução

Prof. Argimiro R. Secchi

Departamento de Engenharia Química
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

1995/1

Conteúdo

0. Programa da Disciplina	3
1. Introdução a Modelagem Matemática de Processos.....	8
1.1 Conceitos básicos de modelagem e simulação	8
1.2 Classificação de modelos matemáticos de processos	15
1.3 Usos de Modelos Matemáticos na Engenharia Química	27
1.4 Classificação de Métodos Numéricos para Simulação de Modelos	28
1.5 Introdução a Técnicas Computacionais	30
1.5.1 Sistema Operacional DOS.....	30
1.5.2 Técnicas de Programação.....	33
1.5.3 Linguagens C, FORTRAN e PASCAL	36

0. Programa da Disciplina

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DISCIPLINA: ENG07737 - **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS**

CRÉDITOS: 04

PRÉ-REQUISITOS: ENG07758 e ENG07761

PERÍODO: 2002/1

RECOMENDADO: INF01211

SÚMULA: Introdução à modelagem matemática de processos da engenharia química. Aplicação das leis de conservação em sistemas estacionários e dinâmicos. Simulação estática e dinâmica de processos e operações da indústria química. Introdução à otimização de processos. Introdução a pacotes computacionais de simulação.

OBJETIVOS: Introduzir os conceitos de modelagem matemática de processos da engenharia química através da aplicação das leis fundamentais de conservação de massa, energia e quantidade de movimento e de métodos matemáticos e computacionais para a simulação e otimização de processos e operações da indústria química.

PROGRAMA

1. Introdução a modelagem matemática de processos
 - 1.1. Conceitos básicos de modelagem e simulação
 - 1.2. Classificação de modelos matemáticos de processos
 - 1.3. Usos de modelos matemáticos na engenharia química
 - 1.4. Classificação de métodos numéricos para simulação de modelos
 - 1.5. Introdução a técnicas computacionais

2. Aplicação das leis fundamentais de conservação
 - 2.1. Sistemas de parâmetros concentrados
 - 2.2. Sistemas de parâmetros distribuídos
 - 2.3. Variáveis de processos e parâmetros de modelos
 - 2.4. Relações constitutivas
 - 2.5. Modelagem de reatores químicos
 - 2.6. Modelagem de sistemas de separação

3. Simulação estacionária
 - 3.1. Métodos numéricos para a solução de equações algébricas
 - 3.2. Critérios de convergência
 - 3.3. Multiplicidade de soluções
 - 3.4. Análise de estabilidade e sensibilidade paramétrica
 - 3.5. Métodos numéricos para a solução de problemas de contorno
 - 3.6. Técnicas de aproximação polinomial
 - 3.7. Simulação estacionária de reatores químicos
 - 3.8. Simulação estacionária de sistemas de separação

4. Simulação dinâmica
 - 4.1. Métodos numéricos para a solução de equações diferenciais ordinárias
 - 4.2. Conceito de rigidez
 - 4.3. Métodos numéricos para a solução de equações algébrico-diferenciais
 - 4.4. Problemas de índice
 - 4.5. Consistência das condições iniciais
 - 4.6. Métodos numéricos para a solução de equações diferenciais parciais
 - 4.7. Simulação dinâmica de reatores químicos
 - 4.8. Simulação dinâmica de processos de separação

5. Introdução à otimização de processos
 - 5.1. Fundamentos matemáticos
 - 5.2. Otimização sem restrição
 - 5.3. Otimização com restrições

6. Introdução a pacotes computacionais de simulação
 - 6.1. Técnicas de Simulação
 - 6.2. Softwares para a simulação estática de processos
 - 6.3. Softwares para a simulação dinâmica de processos
 - 6.4. Softwares para o projeto e otimização de processos
 - 6.5. Softwares para o controle de processos
 - 6.6. Programas gerenciadores
 - 6.7. Modelagem e simulação de um processo da indústria química

CRONOGRAMA

- 1ª semana: tópicos 1.1 a 1.2
- 2ª semana: tópicos 1.2 a 1.5
- 3ª semana: tópicos 2.1 a 2.2
- 4ª semana: tópicos 2.2 a 2.5
- 5ª semana: tópicos 2.6 a 3.1
- 6ª semana: tópicos 3.2 a 3.5
- 7ª semana: tópicos 3.6 a 3.7
- 8ª semana: tópico 3.8, 1ª PROVA
- 9ª semana: tópicos 4.1 a 4.3
- 10ª semana: tópicos 4.4 a 4.6
- 11ª semana: tópico 4.7
- 12ª semana: tópico 4.8
- 13ª semana: tópico 5.1
- 14ª semana: tópico 5.2
- 15ª semana: tópico 5.3
- 16ª semana: tópicos 6.1 a 6.5
- 17ª semana: tópico 6.6, 2ª PROVA
- 18ª semana: EXAME

METODOLOGIA: O curso será ministrado através de aulas expositivas, acompanhadas por exemplos de processos e operações da indústria química, com aplicações práticas dos conceitos em listas de exercícios a serem resolvidos extra-classe pelos alunos.

SISTEMA DE AVALIAÇÃO: O aproveitamento do aluno será avaliado mediante duas provas teórico-práticas e resolução das listas de exercícios. A nota final será obtida pela média ponderada entre as provas teórico-práticas (peso 3,5 por prova) e listas de exercícios (peso 3,0). O aluno com média normalizada igual ou superior a 4,0 poderá melhorar seu conceito mediante exame geral. O conceito será atribuído conforme tabela abaixo das médias normalizadas:

[9,0 , 10]	→	conceito A
[7,5 , 9,0)	→	conceito B
[6,0 , 7,5)	→	conceito C
[0,0 , 6,0)	→	conceito D
freqüência < 60%	→	conceito E

onde Média Normalizada = $\text{Min} \{10; \text{Max} [0, 6 + 1,5 (Média - \mu + \sigma) / \sigma]\}$, μ e σ são a média e o desvio padrão da turma.

OBSERVAÇÃO: As notas das listas de exercícios entregues atrasados em até uma semana após o prazo estipulado serão depreciadas proporcionalmente ao tempo de atraso em até 50%. Após este período as listas entregues serão corrigidas, porém não contribuirão para a nota final.

BIBLIOGRAFIA

1. Fröberg, C. E., "Introduction to Numerical Analysis", Addison-Wesley, 1965.
2. Himmelblau, D. M. & Bischoff, K. B., "Process Analysis and Simulation - Deterministic Systems", John Wiley & Sons, 1968.
3. Carnahan, B. Luther, H. A. & Wilkes, J. O., "Applied Numerical Methods", Wiley, 1969.
4. Beveridge, G. S. G. & Schechter, R. S., "Optimization: Theory and Practice", McGraw Hill, 1970.
5. Himmelblau, D. M., "Process Analysis by Statistical Methods", Wiley, 1970.
6. Crowe, C. M., "Chemical Plant Simulation. An Introduction to Computer-Aided Steady State Process Analysis", Prentice-Hall, 1971.
7. Finlayson, B. A., "The Method of Weighted Residuals and Variational Principles with Application in Fluid Mechanics, Heat and Mass Transfer", Academic Press, 1972.
8. Himmelblau, D. M., "Applied Nonlinear Programming", McGraw-Hill, 1972.
9. Franks, R. G. E., "Modeling and Simulation in Chemical Engineering", Wiley Interscience, 1972.
10. Seinfeld, J. H. & Lapidus, L., "Mathematical Methods in Chemical Engineering - vol. 3 - Process Modeling, Estimation and Identification", Prentice-Hall, 1974.
11. Villadsen, J. & Michelsen, M. L., "Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", Prentice-Hall, 1978.
12. Felder, R. M. & Rousseau, R. W., "Elementary Principles of Chemical Processes", John Wiley & Sons, 1978.
13. Finlayson, B. A., "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw Hill, 1980.
14. Holland, C. D. & Liapis, A. I., "Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems", McGraw Hill, 1983.
15. Rice, J. R., "Numerical Methods, Software and Analysis", McGraw-Hill, 1983.
16. Davis, M. E., "Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineers", John Wiley & Sons, 1984.
17. Denn, M., "Process Modeling", Longman, New York, 1986.
18. Minoux, M., "Mathematical Programming. Theory and Algorithms", John Wiley & Sons, 1986.
19. Mahey, P., "Programação Não-Linear. Introdução à Teoria e aos Métodos", Editora Campus, 1987.

20. Edgar, T.F. & Himmelblau, D.M., "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill, 1988.
20. Brenan, K. E., Campbell, S. L. & Petzold, L. R., "Numeical Solution of Initial-Value Problems in Differential Algebraic Equations", North-Holland, 1989.
21. Luyben, W. L., "Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers", McGraw-Hill, 1990.
22. Silebi, C.A. & Schiesser, W.E., "Dynamic Modeling of Transport Process Systems", Academic Press, Inc., 1992.
23. Ogunnaike, B.A. & Ray, W.H., "Process Dynamics, Modeling, and Control", Oxford Univ. Press, New York, 1994.
24. Rice, R.G. & Do, D.D., "Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers", John Wiley & Sons, 1995.
25. Bequette, B.W., "Process Dynamics: Modeling, Analysis, and Simulation", Prentice Hall, 1998.

1. Introdução a Modelagem Matemática de Processos

A necessidade de contenção de despesas tem introduzido na indústria química uma tendência para a realização de processos fortemente integrados, que são caracterizados pela diversidade de ciclos de massa e energia. Para estes processos, a validação da integridade do projeto e a sua operabilidade prática requerem a simulação de toda planta com o uso de modelos rigorosos.

O interesse industrial em técnicas e pacotes computacionais para a modelagem e simulação de processos tem crescido muito nestes últimos anos, influenciado por vários fatores, tais como os fatores econômicos citados acima e a necessidade de uma melhor produção química, incluindo análises de segurança e risco, redução da concentração de emissões químicas e reprodutibilidade de produtos químicos de alta qualidade. Entretanto, estas ferramentas ainda não estão sendo muito usadas em processos industriais, principalmente, pela complexidade envolvida na análise de modelos de processos associada a falta de treinamento dos engenheiros de processo.

A medida que um processo torna-se mais complexo, haverá uma maior necessidade de técnicas de análise dos problemas associados com seu projeto e operação. Análises modernas de problemas de processos envolvem alguma forma de modelagem matemática e isto deveria atrair engenheiros químicos em favor da competitividade das plantas comerciais. Naturalmente, existem vários modelos matemáticos para o mesmo sistema, cada um ajustado para resolver um problema particular associado ao sistema, onde o grau de detalhe requerido depende do problema a ser resolvido e da quantidade de dados disponíveis. Quanto mais rigorosa for a descrição de um processo químico, o conjunto de equações resultantes será maior e mais difícil de tratar. Embora elas possam ser resolvidas, é aconselhável ao analista usar julgamentos de engenharia para reduzir as equações para um conjunto menos complexo que, para propósitos práticos, resultará em soluções dentro da precisão dos dados proporcionados.

1.1 Conceitos básicos de modelagem e simulação

Processo: arranjo de unidades de operação (reatores, trocadores de calor, colunas de destilação, etc.) integradas entre si em uma maneira racional e sistemática.

Modelo: descrição matemática de processos.

Bases para os modelos matemáticos: leis fundamentais da física e química, tais como as leis de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, e os conceitos de equilíbrio.

Áreas de conhecimento básico:

- escoamento de fluidos
- transferência de calor
- transferência de massa
- cinética
- termodinâmica
- controle

Definições:

variável: símbolo matemático.

variável de estado: descreve o comportamento do sistema.

variável a determinar: variável cujo valor é desconhecido.

equação: expressão matemática relacionando as variáveis.

parâmetro: uma propriedade do processo ou de seu ambiente, que pode assumir um valor conhecido ou ser estimado (uma constante ou coeficiente em uma equação).

especificação: variável cujo valor é atribuído a cada simulação.

força motriz: variável gerada por uma função conhecida imposta ao processo (existe somente em simulação dinâmica).

condição inicial: estado inicial do processo.

condição de contorno: delimitação do processo (restrições nas variáveis espaciais).

graus de liberdade: n° de variáveis – n° de parâmetros – n° de especificações – n° de forças motrizes – n° de equações = n° de variáveis a determinar – n° de equações.

Elementos básicos na modelagem:

- descrição do processo e definição do problema
- teoria e aplicação das leis fundamentais
- equacionamento
- considerações
- consistência
- solução desejada
- matemática e computação
- solução e validação

Descrição do processo e definição do problema: talvez a parte mais importante para a análise de um processo seja o conhecimento dos fenômenos que o envolvem e o que se deseja conhecer de suas causas e efeitos, ainda que não seja possível estabelecer regras para a definição do problema.

Teoria e aplicação das leis fundamentais: uma vez entendido o processo, define-se a teoria que governa os seus fenômenos. Esta teoria é, usualmente, disponível através de uma variedade de fontes, publicadas ou não. Entretanto, para aqueles casos isolados onde não há uma teoria disponível é de grande mérito postular uma, ou várias, e testar sua validade mais tarde comparando a solução do modelo matemático com os resultados experimentais.

Equacionamento: o próximo passo no desenvolvimento de um modelo é escrever a teoria em simbologia matemática.

Considerações: provavelmente o papel mais importante do engenheiro na modelagem é o julgamento que faz em relação as considerações a serem feitas. Obviamente, um modelo extremamente rigoroso que inclui detalhes microscópicos de cada fenômeno é tão complexo que tomará um longo tempo para o seu desenvolvimento, podendo até ser intratável com os recursos atuais. Um compromisso deve existir entre a descrição rigorosa e chegar a uma resposta suficientemente boa.

As considerações feitas devem ser listadas e analisadas cuidadosamente para assegurar que qualquer termo omitido é de fato insignificante durante toda a simulação do processo. Elas sempre impõem limitações no modelo que deve se ter em mente ao buscar valores preditos. Frequentemente é possível eliminar equações por inteiro pelo simples fato de desprezar pequenas flutuações em certas variáveis intermediárias. Por exemplo, supondo que o calor específico de uma mistura multicomponente requerido para o balanço de energia varie somente 1% de seu valor devido a variações na composição, então, um valor médio constante poderia substituir uma equação do modelo que calcula um valor continuamente.

Como resultado das considerações tem-se um conjunto menos complexo de equações a serem resolvidas.

Consistência: checar se o número de equações é igual ao número de variáveis a determinar (ou grau de liberdade igual a zero) é uma tarefa importante para confirmar a consistência matemática do modelo; isto é particularmente importante em sistemas complexos e grandes. Se isto não ocorrer o sistema está

sub-especificado ou sobre-especificado e, as vezes, errado com a formulação do problema.

Outra verificação que se faz importante é a da consistência das unidades de medida de todos termos envolvidos nas equações.

Solução desejada: uma consideração das soluções requeridas do modelo é um passo necessário antes de suas obtenções propriamente ditas. Uma lista de vários casos requeridos e a informação que é esperada em cada caso podem revelar possíveis situações redundantes, auxiliando na etapa de simulação.

Matemática e computação: a natureza das equações do modelo é que determina o método para obtenção da solução a ser selecionado, seja ele analítico, numérico ou por inspeção. Embora existe uma variedade de métodos para a solução de um determinado conjunto de equações, deve se ter uma noção básica sobre a adequabilidade de cada método em função das características do problema a ser resolvido; por exemplo, se um sistema de equações diferenciais ordinárias deve ser integrado através de métodos implícitos ou explícitos (Capítulo 4).

Solução e validação: a última fase do desenvolvimento de modelos de um processo é o estudo e verificação das soluções obtidas do modelo matemático através de comparações com dados experimentais ou julgamentos de engenharia. Qualquer solução não esperada deve ser racionalizada para assegurar que não ocorreram erros de computação.

Exemplo 1.1: (modelagem) tanque agitado com válvula na saída (Figura 1.1).

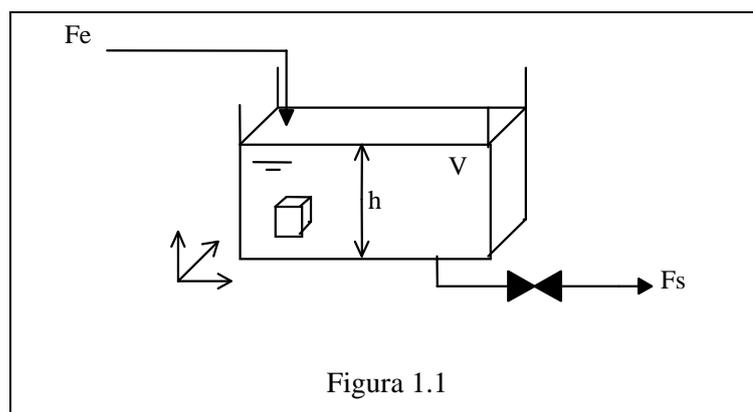


Figura 1.1

Descrição do processo: um líquido entra e sai de um tanque pela ação da gravidade.

Deseja-se analisar a variação de volume, altura e vazão do tanque

(resposta do sistema) frente a variações na alimentação (perturbação no sistema).

Teoria: - conservação de massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho v)$$

- conservação da quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = \underbrace{-[\nabla \cdot \rho v v]}_{\text{advecção}} \quad \underbrace{-\nabla P}_{\text{força de pressão}} \quad \underbrace{-[\nabla \cdot \tau]}_{\text{transf. viscosa}} \quad \underbrace{+ \rho g}_{\text{força gravitacional}}$$

- conservação de energia

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) \right] = \underbrace{- \left(\nabla \cdot \rho v \left(\hat{U} + \frac{1}{2} v^2 \right) \right)}_{\text{advecção}} \quad \underbrace{- (\nabla \cdot q)}_{\text{condução}} \\ \underbrace{- \rho (v \cdot \nabla \hat{\phi})}_{\text{trab. forças gravit.}} \quad \underbrace{- (\nabla \cdot P v)}_{\text{trab. forças de pressão}} \quad \underbrace{- (\nabla \cdot [\tau \cdot v])}_{\text{trab. forças viscosas}}$$

onde $\nabla \hat{\phi} = -g$.

Considerações: - massa específica constante

- isotérmico

- mistura perfeita

$$- F_s = K \sqrt{h}$$

Equacionamento:

$$\text{balanço material: } F_e - F_s = \rho \frac{dV}{dt}$$

$$\text{dimensão: } V = Ah$$

$$\text{hidrodinâmica: } F_s = K \sqrt{h}$$

Consistência: - checar se o número de equações é igual ao número de variáveis a determinar (grau de liberdade zero).

$$\text{variáveis: } F_e, F_s, \rho, V, A, h, K, t \Rightarrow 8$$

$$\text{equações: } 3$$

$$\text{constantes: } \rho, K, A \Rightarrow 3$$

$$\text{especificações: } t \Rightarrow 1$$

$$\text{forças motrizes: } F_e \Rightarrow 1$$

variáveis a determinar: $V, h, F_s \Rightarrow 3$

graus de liberdade: 3 variáveis desconhecidas – 3 equações = 0

- checar a consistência das unidades de medida de todos os termos envolvidos nas equações.

F_e, F_s	(kg s ⁻¹)
ρ	(kg m ⁻³)
V	(m ³)
A	(m ²)
h	(m)
K	(kg m ^{-0,5} s ⁻¹)
t	(s)

NOTA: para facilitar a busca por novas equações ou novas especificações e/ou forças motrizes, procurar sempre relacionar – mesmo que indiretamente – cada variável desconhecida a uma equação, após eliminar da lista de variáveis todas os parâmetros (ou constantes), especificações e forças motrizes. No exemplo acima, após eliminar ρ, K, A, t e F_e da lista de variáveis, associa-se V à equação de balanço de massa, F_s à equação hidrodinâmica e chega-se a conclusão que se deve incluir a equação de dimensão que relaciona V com h para que a variável a determinar h tenha uma equação para ser associada.

Solução desejada: dada uma condição inicial (h ou V), deseja-se analisar $h(V), V(F_e), F_s(h)$. Como $h = f(V)$ e $V = f(F_e) \Rightarrow h(F_e)$

$$F_s = f(h) \text{ e } h = f(F_e) \Rightarrow F_s(F_e)$$

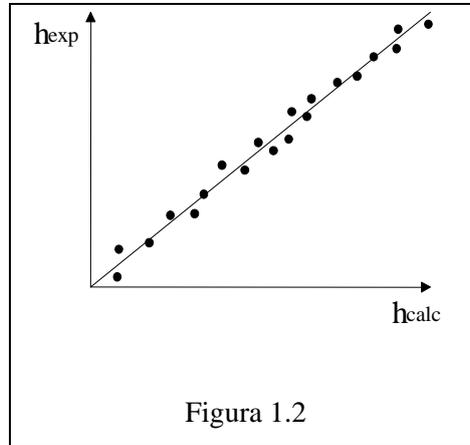
logo pode-se analisar todas as variações em função de uma dada perturbação em F_e .

Matemática e computação:

$$F_e - F_s = \rho \frac{dV}{dt}$$
$$\Downarrow \quad V = Ah \quad \text{e} \quad F_s = K\sqrt{h}$$
$$\text{E.Q.O} \left\{ \begin{array}{l} \frac{dh}{dt} = \frac{F_e - k\sqrt{h}}{\rho A} \\ h(t_0) = h_0 \end{array} \right. \Rightarrow h(t, F_e)$$

$$\begin{aligned} V = Ah &\Rightarrow V(t, F_e) \\ F_s = K\sqrt{h} &\Rightarrow F_s(t, F_e) \end{aligned}$$

Solução e validação: comparar os resultados com dados experimentais (Figura 1.2).



1.2 Classificação de modelos matemáticos de processos

⇒ Baseada no detalhamento dos princípios físico-químicos:

- modelo molecular e atômico: trata um sistema arbitrário como se fosse constituído de entidades individuais, cada uma das quais obedecendo certas regras. Conseqüentemente, as propriedades e variáveis de estado do sistema são obtidas pela soma de todas as entidades. Por exemplo: mecânica quântica, mecânica estatística, teoria cinética.
- modelo microscópico: considera o sistema como um contínuo, isto é, os detalhes das interações moleculares são ignorados, e um balanço diferencial é feito para massa, quantidade de movimento e energia.
- modelo de gradientes múltiplos: as formas das equações matemáticas são equivalentes ao modelo microscópico, mas com alguns coeficientes modificados (coeficientes efetivos).
- modelo de gradientes máximos: simplificação do modelo de gradientes múltiplos, onde os termos de dispersão são desprezados e somente o maior componente do gradiente da variável dependente é mantido nos balanços.
- modelo macroscópico: ignora todos os detalhes internos ao sistema e, conseqüentemente, nenhum gradiente espacial é envolvido no modelo. As variáveis dependentes representam valores médios sobre o volume do sistema.

⇒ Baseada no espaço de definição das variáveis:

- modelo em variáveis discretas (ex: processos em estágios)
- modelo em variáveis contínuas

⇒ Baseada na variável temporal:

- modelo em estado estacionário
- modelo dinâmico

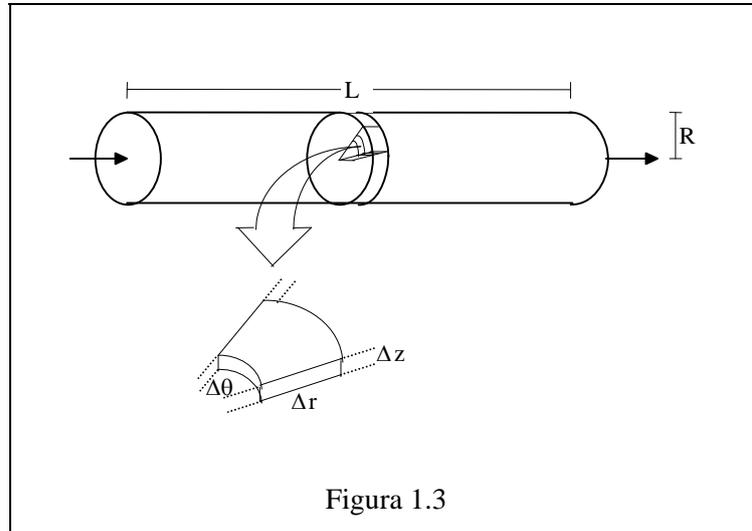
⇒ Baseada nas variáveis espaciais:

- modelo de parâmetros concentrados
- modelo de parâmetros distribuídos

⇒ Baseada na estrutura matemática do modelo:



Exemplo 1.2: (escolha de um modelo matemático) reator tubular (Figura 1.3) em escoamento turbulento de um fluido Newtoniano, com ρ , μ , C_p constantes e escoamento da massa principal somente na direção axial ($A + B + \dots \rightarrow R + S + \dots$):

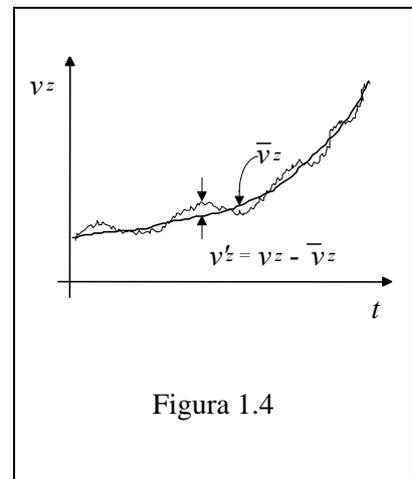


considerações: ρ , μ , C_p constantes
 simetria angular
 $v_\theta = v_r = 0$

modelo microscópico:

escoamento turbulento (Figura 1.4)

$$\begin{cases} v = \bar{v} + v' & ; \quad \bar{v}' = 0 \\ C_i = \bar{C}_i + C'_i & ; \quad \bar{C}'_i = 0 \\ T = \bar{T} + T' & ; \quad \bar{T}' = 0 \end{cases}$$



onde $\bar{w} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} w dt$ é a média temporal de w .

balanço material

$$\begin{aligned}
\text{total: } \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \stackrel{\rho \text{ cte}}{\Rightarrow} (\nabla \cdot \mathbf{v}) = 0, \quad (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) + (\nabla \cdot \mathbf{v}') = 0 \\
(\nabla \cdot \mathbf{v}') &= 0, \quad (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) = (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) \Rightarrow (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) = 0 \\
\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \bar{v}_r) &+ \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{v}_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = 0 \\
\frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} &= 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\bar{v}_z = \bar{v}_z(r, t)} \quad (1.1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{componente: } \frac{\partial \rho_i}{\partial t} &= -(\nabla \cdot n_i) + r_i \\
n_i &= \rho_i \mathbf{v} - \rho \mathcal{D} \nabla \omega_i \stackrel{\rho \text{ cte}}{\Rightarrow} n_i = \rho_i \mathbf{v} - \mathcal{D} \nabla \rho_i \\
\frac{\partial \rho_i}{\partial t} &= -(\nabla \cdot \rho_i \mathbf{v}) + (\nabla \cdot \mathcal{D} \nabla \rho_i) + r_i \quad (\div \bar{M}_i) \\
\frac{\partial C_i}{\partial t} &= -(\nabla \cdot C_i \mathbf{v}) + (\nabla \cdot D \nabla C_i) + \hat{R}_i \\
\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} &= -(\nabla \cdot \bar{C}_i \bar{\mathbf{v}}) - (\nabla \cdot \overline{C_i \mathbf{v}'}) + (\nabla \cdot \mathcal{D}^{(i)} \nabla \bar{C}_i) + R_i \\
\text{com } \mathcal{D}^{(i)} &= f(\bar{C}_i) \\
(\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}) = 0 &\Rightarrow \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -(\bar{\mathbf{v}} \cdot \nabla \bar{C}_i) - (\nabla \cdot \overline{C_i \mathbf{v}'}) + (\nabla \cdot \mathcal{D}^{(i)} \nabla \bar{C}_i) + R_i \\
&\quad \boxed{\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\bar{v}_z(r, t) \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} - (\nabla \cdot \overline{C_i \mathbf{v}'}) + (\nabla \cdot D^{(i)} \nabla \bar{C}_i) + R_i} \quad (1.2)
\end{aligned}$$

balanço energético:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(\rho \hat{U})}{\partial t} &= \underbrace{-(\nabla \cdot \rho \mathbf{v} \hat{U})}_{\text{advecção}} \underbrace{- (\nabla \cdot \mathbf{q})}_{\text{condução}} \underbrace{- P(\nabla \cdot \mathbf{v})}_{\text{compressão}} \underbrace{- (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v})}_{\text{dissipação viscosa}} + S_r \\
\rho \frac{\partial \hat{U}}{\partial t} &= -\rho (\mathbf{v} \cdot \nabla \hat{U}) - \hat{U} \underbrace{\left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \right]}_0 - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + S_r
\end{aligned}$$

$$\rho \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla \hat{U}) \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + S_r$$

$$\rho \frac{D\hat{U}}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + S_r$$

$$d\hat{U} = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \bar{V}} \right)_T d\bar{V} + \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T} \right)_{\bar{V}} dT = \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \right] d\bar{V} + \hat{C}_V dT$$

$$\rho \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \right] \frac{D\bar{V}}{Dt} + \rho \hat{C}_V \frac{DT}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - P(\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + S_r$$

$$\rho \frac{D\bar{V}}{Dt} = \rho \frac{D}{Dt} \left(\frac{1}{\rho} \right) = -\frac{1}{\rho} \frac{D\rho}{Dt} = (\nabla \cdot \mathbf{v})$$

$$\rho \hat{C}_V \frac{DT}{Dt} = -(\nabla \cdot \mathbf{q}) - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} (\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + S_r$$

$$\rho \hat{C}_V \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho \hat{C}_V \underbrace{(\nabla \cdot \mathbf{v} T)}_{(\nabla \cdot \mathbf{v})=0} - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} (\nabla \cdot \mathbf{v}) - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) + S_r$$

fluido Newtoniano: $(\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{v}) = -\mu \phi_v$, onde ϕ_v é a função dissipação.

P constante: $d\hat{H} = \hat{C}_p dT$ (fluido incompressível)

$$dU = dH - d(P\bar{V}) = \hat{C}_p dT - P d\bar{V}$$

$$dU = \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \right] d\bar{V} + \hat{C}_V dT$$

$$\hat{C}_V dT = \hat{C}_p dT - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} d\bar{V}$$

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho \hat{C}_p (\nabla \cdot \mathbf{v} T) - (\nabla \cdot \mathbf{q}) - \mu \phi_v + S_r$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T$$

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -\rho \hat{C}_p (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}} \bar{T}) - \rho \hat{C}_p (\nabla \cdot \bar{\mathbf{v}}' \bar{T}') - (\nabla \cdot \mathbf{k}^{(t)} \nabla \bar{T}) - \mu \phi_v^{(t)} - \mu \phi_v^{(t)} + \bar{S}_r$$

com $k^{(t)} = f(\bar{T})$

$$(\nabla \cdot \bar{v}) = 0$$

↓

$$\rho \hat{C}_P \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -\rho \hat{C}_P (\bar{v} \cdot \nabla \bar{T}) - \rho \hat{C}_P (\nabla \cdot \overline{v' T'}) - (\nabla \cdot k^{(t)} \nabla \bar{T}) - \mu (\phi_v^{(t)} + \phi_v^{(t)}) + \bar{S}_r$$

$$\boxed{\rho \hat{C}_P \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -\rho \hat{C}_P \bar{v}_z(r, t) \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} - \rho \hat{C}_P (\nabla \cdot \overline{v' T'}) - (\nabla \cdot k^{(t)} \nabla \bar{T}) - \mu (\phi_v^{(t)} + \phi_v^{(t)}) + \bar{S}_r} \quad (1.3)$$

balanço de quantidade de movimento:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = -[\nabla \cdot \rho v v] - \nabla P - [\nabla \cdot \tau] + \rho g$$

$$\rho \text{ constante: } \rho \frac{\partial v}{\partial t} = -\rho[\nabla \cdot v v] - \nabla P - [\nabla \cdot \tau] + \rho g$$

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -\rho[\nabla \cdot \bar{v} \bar{v}] - \rho[\nabla \cdot \overline{v' v'}] - \nabla \bar{P} - [\nabla \cdot \tau^{(t)}] + \rho g$$

$$(\nabla \cdot \bar{v}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = -\rho[\nabla \cdot \overline{v' v'}] - \nabla \bar{P} - [\nabla \cdot \tau^{(t)}] + \rho g} \quad (1.4)$$

$$\text{modelos de turbulência: } \overline{v' c_i'} = J_i^{(t)} = -\mathcal{D}^{(t)} \nabla \bar{C}_i$$

$$\rho \hat{C}_P \overline{v' T'} = q^{(t)} = -k^{(t)} \nabla \bar{T}$$

$$\rho \overline{v' v'} = \tau^{(t)}$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\bar{v}_z(r, t) \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} - (\nabla \cdot \mathcal{D}^{(t)} \nabla \bar{C}_i) + (\nabla \cdot \mathcal{D}^{(t)} \nabla \bar{C}_i) + R_i$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\bar{v}_z(r, t) \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} - (\nabla \cdot (\mathcal{D}^{(t)} + \mathcal{D}^{(t)}) \nabla \bar{C}_i) + R_i$$

modelo de gradientes múltiplos:

$$\bar{\mathcal{D}} = \mathcal{D}^{(t)} + \mathcal{D}^{(t)} \rightarrow \text{coeficiente de difusão efetivo}$$

$$\boxed{\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\bar{v}_z(r, t) \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial z} - (\nabla \cdot \bar{\mathcal{D}} \nabla \bar{C}_i) + R_i} \quad (1.5)$$

da mesma forma para o balanço energético, desprezando a dissipação viscosa:

$$\boxed{\rho \hat{C}_p \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} = -\rho \hat{C}_p \bar{v}_z(r,t) \frac{\partial \bar{T}}{\partial z} - (\nabla \cdot \bar{k} \nabla \bar{T}) + \bar{S}_r} \quad (1.6)$$

onde $\bar{k} = k^{(t)} + k^{(l)}$

e para o balanço de quantidade de movimento:

$$\boxed{\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = -\nabla \bar{P} - [\nabla \cdot \bar{\tau}] + \rho g} \quad (1.7)$$

onde $\bar{\tau} = \tau^{(t)} + \tau^{(l)}$ e $\bar{\mu} = \mu^{(t)} + \mu^{(l)}$

$$(\nabla \cdot \bar{v}) = 0 \quad \Rightarrow \quad [\nabla \cdot \bar{\tau}] = -\bar{\mu} \nabla^2 \bar{v}$$

$$\boxed{\rho \frac{D\bar{v}}{Dt} = -\nabla \bar{P} + \bar{\mu} \nabla^2 \bar{v} + \rho g} \quad (\text{Navier-Stokes}) \quad (1.8)$$

Removendo a notação da média temporal e aplicando as condições de contorno, com as considerações adicionais:

$$D_z = D_z(r,t) \quad \text{e} \quad D_R = D_R(r,t)$$

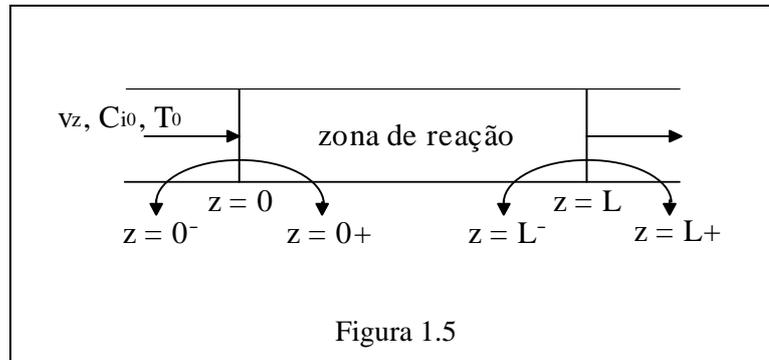
$v_r = 0$ (inclui os efeitos de $v_r \neq 0$)

$$k_z = k_z(r,t) \quad \text{e} \quad k_R = k_R(r,t)$$

balanço material:

$$\boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_z(r,t) \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_R(r,t) \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - v_z(r,t) \frac{\partial C_i}{\partial z} + R_i} \quad (1.9)$$

condições de contorno (Figura 1.5):



$$1) C_i(0, r, t) = C_{i0}(t)$$

$$\text{ou } n_i|_{z=0^-} = n_i|_{z=0^+} \Rightarrow v_z(r, t)C_{i0}(t) - 0 = v_z(r, t)C_i(0, r, t) - D_z(r, t)\frac{\partial C_i(0, r, t)}{\partial z}$$

(sem difusão em $z < 0$)

difusão: geração de calor $\Rightarrow \nabla T$ e consumo de reagente $\Rightarrow \nabla C$

$$2) C_i|_{z=L^-} = C_i|_{z=L^+} \Rightarrow v_z(r, t)C_i(L^-, r, t) - D_z(r, t)\frac{\partial C_i}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = v_z(r, t)C_i(L^+, r, t)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}(L, r, t) = 0 \text{ (sem reação)}$$

$$3) \frac{\partial C_i}{\partial r}(z, 0, t) = 0 \text{ (simetria)}$$

$$4) \frac{\partial C_i}{\partial r}(z, R, t) = 0 \text{ (parede impermeável)}$$

$$\text{condição inicial: } C_i(z, r, 0) = C_i(z, r)$$

balanço energético:

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_z(r, t) \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_R(r, t) \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho \hat{C}_p v_z(r, t) \frac{\partial T}{\partial z} + \Delta H_r R_A \quad (1.10)$$

$$\Delta H_r = \sum (\nu \bar{H})_{\text{prod}} - \sum (\nu \bar{H})_{\text{reag}} \quad (\text{por mol de A})$$

condições de contorno:

$$1) T(0, r, t) = T_0(t)$$

$$\text{ou } q|_{z=0^-} = q|_{z=0^+} \Rightarrow v_z(r, t)T_0(t) - 0 = v_z(r, t)T(0, r, t) - \frac{k_z(r, t)}{\rho \hat{C}_p} \frac{\partial T(0, r, t)}{\partial z}$$

(sem difusão em $z < 0$)

$$2) T|_{z=L^-} = T|_{z=L^+} \Rightarrow v_z(r, t)T(L^-, r, t) - \frac{k_z(r, t)}{\rho \hat{C}_p} \frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=L^-} = v_z(r, t)T(L^+, r, t)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(L, r, t) = 0 \text{ (sem reação)}$$

$$3) \frac{\partial T}{\partial r}(z, 0, t) = 0 \text{ (simetria)}$$

$$4) q|_{r=R} = U[T_w - T(z, R, t)] = k_R(R, t) \frac{\partial T}{\partial r}(z, R, t) \text{ (transf. de calor pela parede)}$$

condição inicial: $T(z, r, 0) = T(z, r)$

balanço de quantidade de movimento:

$$\boxed{\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \mu \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right)} \quad (1.11)$$

condições de contorno:

$$1) \frac{\partial v_z}{\partial r}(0, t) = 0 \text{ (simetria)}$$

$$2) v_z(R, t) = 0 \text{ (parede imóvel)}$$

condição inicial: $v_z(r, 0) = v_z(r)$

Exercício 1.1: escrever os balanços material, energético e de quantidade de movimento da forma de modelo de gradientes múltiplos para a seguinte seqüência de considerações:

a) estado estacionário

$$b) \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\Delta P}{L} = cte \Rightarrow v_z(r) = v_z(0) \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]; \quad v_z(0) = \frac{-\Delta P}{L} \frac{R^2}{4\mu}$$

c) coeficientes de difusão efetivos constantes

d) velocidade constante

Usando o modelo resultante do exercício 1:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{D_R}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + R_i$$

$$v_z C_{io} = v_z C_i(0, r) - D_L \frac{\partial C_i(0, r)}{\partial z}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z}(L, r) = 0$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(z, 0) = 0$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial r}(z, R) = 0$$

$$\rho \hat{C}_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = k_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{k_R}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H_r R_A$$

$$v_z T_o = v_z T(0, r) - \frac{k_L}{\rho \hat{C}_p} \frac{\partial T(0, r)}{\partial z}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}(L, r) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(z, 0) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(z, R) = \frac{U}{k_R} [T_w - T(z, R)]$$

e ignorando os gradientes radiais, tem-se:

$$v_z \frac{dC_i}{dz} = D_L \frac{d^2 C_i}{dz^2} + R_i$$

$$v_z C_{io} = v_z C_i(0) - D_L \frac{dC_i(0)}{dz}$$

$$\frac{dC_i}{dz}(L) = 0$$

$$\rho \hat{C}_p v_z \frac{dT}{dz} = k_L \frac{d^2 T}{dz^2} + \Delta H_r R_A + U \frac{2}{R} (T_w - T)$$

$$v_z T_o = v_z T(0) - \frac{k_L}{\rho \hat{C}_p} \frac{dT(0)}{dz}$$

$$\frac{dT}{dz}(L) = 0$$

que é resultado da integração das equações dos balanços na direção radial, obtendo-se valores médios das variáveis nesta direção:

$$\bar{C}_i(z) = \frac{\int_0^R C_i(r,z) r dr}{\int_0^R r dr} \quad \text{e} \quad \bar{T}(z) = \frac{\int_0^R T(r,z) r dr}{\int_0^R r dr}$$

$$\bar{T}(z) = \frac{2}{R^2} \int_0^R T(z,r) r dr$$

$$\rho \hat{C}_P v_z \frac{\partial}{\partial z} \int_0^R T(z,r) r dr = k_L \frac{\partial^2}{\partial z^2} \int_0^R T(z,r) r dr + k_R \int_0^R \partial \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \Delta H_r R_A \int_0^R r dr$$

$$\rho \hat{C}_P v_z \frac{d\bar{T}}{dz} = k_L \frac{d^2 \bar{T}}{dz^2} + \frac{2}{R^2} k_R \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right)_0 + \Delta H_r R_A$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(z,0) = 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(z,R) = \frac{U}{k_R} [T_w - T(z,R)]$$

NOTA: por simplicidade, neste modelo foi considerado $T(z,R) \approx \bar{T}(z)$.

modelo de gradientes máximos: desprezando todas dispersões.

$$v_z \frac{dC_i}{dz} = R_i \quad , \quad C_i(0) = C_{i0}$$

$$\rho \hat{C}_P v_z \frac{dT}{dz} = \Delta H_r R_A + U \frac{2}{R} (T_w - T) \quad , \quad T(0) = T_0$$

modelo macroscópico: supondo conversão conhecida.

$$C_{iL} v_z S - C_{i0} v_z S = \bar{R}_i V \quad (\text{área da seção transversal: } S, \text{ volume do reator: } V)$$

$$\rho \hat{C}_p v_z T_L S - \rho \hat{C}_p v_z T_0 S = U A_t \overline{(T_w - T)} + \Delta H_r \bar{R}_A V$$

(área de troca térmica: A_t)

Adimensionais

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k_L} = \frac{\nu}{\alpha} \equiv \frac{\text{mec. molec. de transf. q. m.}}{\text{mec. molec. de transf. de calor}} \quad (\text{Prandtl})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_L} = \frac{\nu}{D_L} \equiv \frac{\text{mec. molec. de transf. q. m.}}{\text{mec. molec. de transf. de massa}} \quad (\text{Schmidt})$$

$$Re = \frac{Lv\rho}{\mu} = \frac{Lv}{\gamma} \equiv \frac{\text{força inercial}}{\text{força viscosa}} \quad (\text{Reynolds})$$

$$Pe = Re Pr = \frac{\mu C_p v (T_0 - T_L)}{k_L \frac{(T_0 - T_L)}{L}} \equiv \frac{\text{transf. calor advecção}}{\text{transf. calor difusão}} \quad (\text{Peclet})$$

$$Pe_m = Re Sc = \frac{\nu (C_0 - C_L)}{D_L \frac{(C_0 - C_L)}{L}} \equiv \frac{\text{transf. massa advecção}}{\text{transf. massa difusão}}$$

$$Sh = \frac{k_c L}{D_L} \equiv \frac{T.M. convecção}{T.M. difusão} \quad (\text{Sherwood})$$

1.3 Usos de Modelos Matemáticos na Engenharia Química

Modelos matemáticos podem ser úteis em todas as fases da engenharia química, desde a pesquisa e desenvolvimento até a operação da planta, sendo de grande importância para a compreensão do processo (evitando o uso de fatores) e visualização da relação causa-efeito.

- **Pesquisa e desenvolvimento:** determinação de mecanismos cinéticos e parâmetros a partir dos dados de reação em laboratório e em planta piloto; exploração dos efeitos de diferentes condições de operação para estudos de otimização; auxílio nos cálculos de *scale-up*.

- **Projeto:** exploração do dimensionamento e arranjo de equipamentos de processo para desempenho dinâmico; estudo das interações de várias partes do processo; cálculo de estratégias alternativas de controle; simulação da partida, parada, situações e procedimentos de emergência.

- **Operação da planta:** reconciliador de problemas de controle e processamento; partida da planta e treinamento de operadores; estudos de requerimentos e efeitos de projetos de expansão (remoção de gargalos do processo); otimização da operação da planta.

É usualmente muito mais barato, seguro e rápido conduzir os tipos de estudos listados acima sobre um modelo matemático do que realizar testes experimentais na unidade em operação. Isto não quer dizer que não se necessita de testes na planta, pois eles são partes vitais na confirmação da validade do modelo.

1.4 Classificação de Métodos Numéricos para Simulação de Modelos

Geralmente, a formulação matemática dos modelos de processos é feita em termos de sistemas de equações algébrico-diferenciais. Conseqüentemente, tem-se um número elevado de métodos analíticos e numéricos para a solução destes sistemas. Alguns métodos de maior interesse são apresentados no diagrama abaixo de acordo com sua categoria.



Algumas formas de classificar os métodos numéricos para a solução de modelos matemáticos são:

⇒ Baseada na forma de expressar as variáveis:

- explícitos
- semi-implícitos
- implícitos

⇒ Baseada na forma de resolução

- direto
- iterativo

⇒ Baseada no fluxo de informações

- modular seqüencial
- modular simultâneo
- simultâneo

1.5 Introdução a Técnicas Computacionais

1.5.1 Sistema Operacional DOS

O sistema operacional de um computador é a primeira interface (*software*) entre os componentes físicos do mesmo (*hardware*) e o usuário. É através dele que é possível realizar todas as operações, desde a mais simples à mais complexa, pelo uso de seus comandos básicos.

Os comandos do sistema operacional DOS são os seguintes:

APPEND	permite programas abrirem arquivo de dados em diretórios específicos como se eles estivessem no diretório corrente.
ASSIGN	redireciona operações de disco de um drive para outro drive.
ATTRIB	mostra ou muda os atributos dos arquivos.
BACKUP	<i>backs up</i> um ou mais arquivos de um disco para outro.
BREAK	ativa ou desativa verificação de CTRL+C.
CALL	chama um programa batch a partir de um outro.
CD	mostra o nome ou muda o diretório corrente.
CHCP	mostra ou ativa o número do código de página instalado.
CHDIR	mostra o nome ou muda o diretório corrente.
CHKDSK	verifica um disco e mostra a situação do mesmo.
CLS	limpa a tela.
COMMAND	inicia uma nova instância do interpretador de comandos do DOS.
COMP	compara os conteúdos de dois arquivos ou conjunto de arquivos.
COPY	copia um ou mais arquivos para outra localização.
CTTY	muda o dispositivo de terminal usado para controlar o sistema.
DATE	mostra ou muda a data.
DEBUG	executa o programa Debug, usado para depuração de programas.
DEL	remove um ou mais arquivos.
DIR	mostra a lista dos arquivos e subdiretórios em um diretório.
DISKCOMP	compara os conteúdos de dois discos flexíveis.
DISKCOPY	copia o conteúdo de um disco flexível para outro.

DOSKEY	edita linhas de comandos, busca comandos executados e cria macros.
DOSSHELL	inicia o MS-DOS Shell.
ECHO	mostra mensagens ou ativa e desativa a emissão de comandos na tela.
EDIT	inicia o editor MS-DOS, que cria ou modifica arquivos ASCII.
EDLIN	inicia o Edlin, um editor de texto orientado por linhas.
EMM386	ativa ou desativa o EMM386, suporte para memórias expandidas.
ERASE	remove um ou mais arquivos.
EXE2BIN	converte arquivos .EXE (executáveis) em formato binário.
EXIT	termina um programa COMMAND.COM.
EXPAND	expande um ou mais arquivos comprimidos.
FASTOPEN	reduz a quantidade de tempo necessária para abrir arquivos de uso freqüente.
FC	compara dois arquivos ou conjunto de arquivos e mostra as diferenças.
FDISK	configura um disco rígido para usar com o DOS.
FIND	busca um texto em um ou mais arquivos.
FOR	executa um comando para um arquivo dentro de um conjunto de arquivos.
FORMAT	formata um disco para usar com o DOS.
GOTO	direciona o DOS para uma linha rotulada de um programa batch.
GRAFTABL	capacita o DOS a mostrar caracteres especiais em modo gráfico.
GRAPHICS	carrega um programa que pode imprimir gráficos.
HELP	provê informações para os comandos do DOS.
IF	realiza um processamento condicional em programas batch.
JOIN	junta um drive para um diretório de outro drive.
KEYB	configura um teclado para uma linguagem específica.
LABEL	cria, muda ou remove o rótulo de um disco.
LH	carrega um programa na área de memória mais alta.
LOADFIX	carrega um programa acima dos primeiros 64KB de memória e o

executa.

LOADHIGH	carrega um programa na área de memória mais alta.
MD	cria um diretório.
MEM	mostra a quantidade livre e usada de memória do sistema.
MIRROR	grava informações sobre um ou mais discos.
MKDIR	cria um diretório.
MODE	configura um dispositivo do sistema.
MORE	mostra a saída na tela página por página.
NLSFUNC	carrega informações específicas do país.
PATH	mostra ou ativa o caminho de busca para arquivos executáveis.
PAUSE	suspende o processamento de um arquivo batch e mostra uma mensagem.
PRINT	imprime um arquivo de texto liberando o sistema para outros usos.
PROMPT	muda o <i>prompt</i> dos comandos do DOS.
QBASIC	inicia o ambiente de programação QBasic do MS-DOS.
RD	remove um diretório.
RECOVER	recupera uma informação legível de um disco com defeitos.
REM	grava comentários em um arquivo batch ou CONFIG.SYS
REN	troca o nome de um ou mais arquivos.
RENAME	troca o nome de um ou mais arquivos.
REPLACE	troca arquivos.
RESTORE	restaura arquivos que foram <i>backed up</i> pelo comando BACKUP.
RMDIR	remove um diretório.
SET	mostra, define ou remove variáveis ambientes do DOS.
SETVER	define o número da versão do DOS a ser informado aos programas..
SHARE	instala capacidade de compartilhar e bloquear arquivos do disco rígido.
SHIFT	avança a posição da troca de parâmetros em arquivos batch.
SORT	ordena informações.

SUBST	associa um caminho a uma letra de drive.
SYS	copia os arquivos do DOS para o disco especificado.
TIME	mostra ou muda a hora do sistema.
TREE	mostra graficamente a estrutura do diretório de um drive ou caminho.
TYPE	mostra o conteúdo de um arquivo texto.
UNDELETE	recupera um arquivo apagado.
UNFORMAT	restaura um disco alterado pelos comandos FORMAT ou RECOVER .
VER	mostra a versão do DOS.
VERIFY	ativa ou desativa a verificação de gravação de arquivos em disco.
VOL	mostra o rótulo e o número de série de um disco.
XCOPY	copia arquivos (exceto arquivos escondidos e do sistema) e árvores de diretórios.

Para verificar a sintaxe dos comandos do DOS basta digitar:

HELP nome_do_comando

e pressionar a tecla <ENTER>.

1.5.2 Técnicas de Programação

Naturalmente, cada programador possui suas próprias características para escrever um programa de computador. Entretanto, para que um programa escrito por uma pessoa seja compreendido por outras é necessário que ele seja escrito de forma clara e, preferencialmente, com um determinado padrão de programação, independente da linguagem usada.

Os primeiros passos no desenvolvimento de um programa de computador são a definição e a análise do problema e, também, a elaboração do fluxograma estruturado. Os passos seguintes constituem na programação propriamente dita, na execução do programa no computador e na interpretação dos resultados obtidos.

Definição do problema: todo problema que requer uma solução através do computador demanda uma precisa e completa definição: quais as informações disponíveis e o que se deseja saber.

Análise do problema: a precisa e completa definição do problema fornecerá meios para determinar o modelo de resolução desejado, selecionar o método a ser usado e construir o algoritmo correspondente através do processo de refinamentos sucessivos.

Geralmente, existe mais de um caminho para resolver um problema, e pode ser difícil identificar o melhor deles. Entretanto, quando um caminho particular é escolhido, o passo seguinte é o da programação.

Programação: a programação propriamente dita de um problema requer as seguintes seqüências:

Fluxograma. Após a elaboração do método a ser usado, deve-se formalizar a técnica escolhida através do fluxograma que deve retratar, fielmente, o algoritmo escolhido. Na elaboração do fluxograma, devem ser esclarecidos os detalhes relacionados ao programa, independentes de linguagem de programação, a fim de facilitar ao originador do problema o acompanhamento dos passos a serem seguidos para a solução do problema e para facilitar o programador na fase de codificação do programa.

Codificação. A codificação é a escrita do programa usando as regras gramaticais de uma linguagem de programação. Aqui devem ser feitas a declaração dos tipos de entidades que serão usadas, a designação de áreas de memória para armazenamento de informações, a especificação de formatos para os dados de entrada e saída e, principalmente, a escrita dos comandos que resolverão o problema. Na fase de codificação deve-se verificar a disponibilidade de rotinas já programadas e testadas e que possam ser úteis ao programa em desenvolvimento.

Programa-fonte. O passo seguinte na programação é a obtenção do programa ou programas-fonte, transcrevendo a codificação em algum meio de registro que possa ser lido pelo computador.

Compilação. O processo de compilação, feito pelo próprio computador, consiste em traduzir o programa-fonte em programa-objeto. É durante esse processo que o compilador detecta erros de sintaxe da linguagem, indicando o local do erro e diagnosticando a sua causa mais provável.

Verificação de erros de sintaxe. Após a compilação deve ser feita a verificação, localização e remoção dos erros sintáticos detectados. Se houver erros de sintaxe, o compilador não gera o programa-objeto. Assim sendo, os erros devem ser corrigidos no programa-fonte que deve ser novamente compilado.

Link-edição. Tendo todos os programas-fonte compilados deve-se juntá-los com as bibliotecas de funções necessárias para a resolução problema. Esta etapa é feita pelo próprio computador através de comandos específicos da linguagem de programação. O resultado da *link*-edição é um programa-executável.

Preparação dos dados de entrada. Somente após o programa ter sido compilado e *link*-editado corretamente, é que deve preparar os dados de entrada de acordo com os formatos especificados no programa-fonte e nos meios de registros apropriados ao programa.

Execução. O passo seguinte é mandar executar o programa-executável, juntamente com os dados de entrada, a fim de se obter os resultados do processamento.

Depuração dos resultados. Talvez a tarefa mais tediosa no desenvolvimento de um programa é a etapa de depuração, isto é, a interpretação dos resultados produzidos pelo computador para se assegurar que o problema foi corretamente resolvido. É nesta etapa que se detecta os erros de lógica, se houver.

Relatório do programa. Para que um programa possa ser aceito como completo, o programador deve elaborar sua documentação, que consiste num relatório composto dos seguintes ítems principais:

- Identificação: onde deve constar o nome do programa, o nome do programador, a instituição a qual pertence e a data de programação.
- Finalidade: especificar o propósito do programa.
- Modelo de resolução: descrição do algoritmo ou método usado no programa, ou a citação de referências bibliográficas onde podem ser encontrados.
- Restrições do programa: onde devem constar o intervalo de abrangência do programa, os dimensionamentos de matrizes e vetores, ocupação do espaço de memória para o programa, estimativa de tempo do processamento para um problema típico, nomes e detalhes dos arquivos usados, subprogramas necessários, etc.

- Tabela de variáveis: apresentado as variáveis usadas no modelo de resolução e as correspondentes variáveis usadas no programa.

- Modo de uso: fornecendo informações sobre os dados de entrada (formatos, meios de registros, como os dados devem ser preparados) e sobre os resultados de saída.

1.5.3 Linguagens C, FORTRAN e PASCAL

As linguagens C e PASCAL são do tipo estruturadas ao passo que FORTRAN é uma linguagem não estruturada (atualmente parcialmente estruturada). A principal característica de uma linguagem estruturada é a utilização de blocos. Um **bloco** é um conjunto de instruções que estão ligadas logicamente.

Linguagem C

Notação: campos entre conchetes [] são opcionais e entre < > são obrigatórios.
palavras em negrito significam comandos ou palavras-chaves.

- Forma geral das funções ou subrotinas:

[tipo da função] <nome da função> (lista de argumentos)
declaração dos argumentos;

```
{  
    •  
    • corpo da função  
    •  
}
```

ou

[tipo da função] <nome da função> (lista de argumentos declarados)

```
{  
    •  
    • corpo da função  
    •  
}
```

- Início do programa: dado pela função main()

- Tipos básicos de variáveis ou funções:

void

char

int

float

double

- Modificadores de tipo: (default: **int**)

signed → **char, int**

unsigned → **char, int**

short → **int**

long → **int, double**

near → ponteiros

far → ponteiros

- Intervalo de validade dos tipos: (PCs)

		signed	unsigned
char	(1 byte)	[-128, 127]	[0, 255]
short int	(2 bytes)	[-32768, 32767]	[0, 65535]
int	(2 bytes)	[-32768, 32767]	[0, 65535]
long int	(4 bytes)	[-2147483648, 2147483647]	[0, 4294967295]
float	(4 bytes)	[3,4x10 ⁻³⁸ , 3,4x10 ⁺³⁸]	
double	(8 bytes)	[1,7x10 ⁻³⁰⁸ , 1,7x10 ⁺³⁰⁸]	
long double	(10 bytes)	[3,4x10 ⁻⁴⁹³² , 1,1x10 ⁺⁴⁹³²]	

- Classes das variáveis ou funções:

"locais": declaradas dentro de uma função

"globais": declaradas fora de qualquer função

extern: reconhecimento de variáveis globais dentro de funções ou arquivos

static: variáveis permanentes dentro de suas próprias funções ou arquivos

register: mantém o valor da variável em registradores da CPU

auto: força variáveis dentro de funções serem locais

const: torna o valor da variável imutável

volatile: variável pode ser modificada por rotinas executadas em "background". Nunca é armazenada em registradores.

- Fronteiras:

- um bloco inicia com o símbolo { e termina com }

- um comando sempre termina com ;

- um comentário inicia com os símbolos /* e termina com */ podendo estar em linhas diferentes.

- Operadores aritméticos:

++ incremento

-- decremento

- menos unário

* multiplicação

/ divisão

% resto da divisão inteira

+ adição

- subtração

- Operadores relacionais:

>	maior que
>=	maior que ou igual a
<	menor que
<=	menor que ou igual a
=	igual
!=	diferente

- Operadores lógicos:

!	negação
&&	AND lógico
	OR lógico

- Operadores bit-a-bit:

&	AND
	OR
^	XOR (OR exclusivo)
~	complemento de um
>>	deslocamento à direita
<<	deslocamento à esquerda

- Operador ?:

expr1 ? expr2 : expr3

- Operadores de ponteiros (endereço de uma variável na memória):

&	devolve o endereço de memória do seu operando
*	devolve o valor da variável localizada no endereço que segue

- Operador vírgula:

(expr1, expr2)

- Operador de conversão de tipos:

(tipo) expr1

- Operadores de atribuição:

=	var = expr
*=	var = var * expr
/=	var = var / expr

<code>%=</code>	<code>var = var % expr</code>
<code>+=</code>	<code>var = var + expr</code>
<code>-=</code>	<code>var = var - expr</code>
<code><<=</code>	<code>var = var << expr</code>
<code>>>=</code>	<code>var = var >> expr</code>
<code>&=</code>	<code>var = var & expr</code>
<code>^=</code>	<code>var = var ^ expr</code>
<code> =</code>	<code>var = var expr</code>

- Operador **sizeof**:

sizeof (tipo) retorna o tamanho, em bytes, do tipo

sizeof (expr) retorna o tamanho, em bytes, da expressão

- Palavras chaves:

if	break	return	<tipos>
else	continue	goto	<modificadores>
do	switchstruct		<classes>
while	case	union	
for	default	typedef	

- Vetores, matrizes e *arrays* (aqui colchetes é parte sintaxe):

<tipo> <nome da variável> [dim1][dim2]...[dimN]

- *Strings* (seqüência de caracteres):

"string" ou {'character', 'character', ..., 'character', '\0'}

- Caracteres especiais:

<code>\b</code>	retrocesso
<code>\f</code>	mudança de página
<code>\n</code>	linha nova
<code>\r</code>	retorno de carro
<code>\t</code>	tabulação horizontal
<code>\'</code>	apóstrofo
<code>\0</code>	nulo
<code>\\</code>	barra invertida
<code>\%</code> ou <code>%%</code>	percentagem

- Diretivas:

#include	#define	#if	#else
#elif	#else	#endif	#ifndef
##ifdef	#error	#undef	#if defined ()
#line	#pragma	#if !defined ()	

- Formatação de entrada e saída:

	<code>%[flag][width][.prec][modif]tipo</code>
<code>%c</code>	caractere
<code>%d, %i</code>	decimal
<code>%e, %E</code>	notação científica
<code>%f</code>	ponto flutuante
<code>%g, %G</code>	menor entre <code>%e</code> e <code>%f</code>
<code>%o</code>	octal
<code>%s</code>	<i>string</i>
<code>%u</code>	decimal sem sinal
<code>%x</code>	hexadecimal
<code>%p</code>	ponteiro

onde *width* é o tamanho do campo, *prec* é o número de dígitos depois da vírgula (em ponto flutuante), *flag* é o um especificador de posição:

-	justificado à esquerda
+	coloca + ou -
nada	justificado à direita

e *modif* são os seguintes modificadores de tipo:

F	ponteiro far
N	ponteiro near
h	short int
l	long int (long double para <code>scanf</code>)
L	long double

Linguagem FORTRAN

Notação: campos entre conchetes [] são opcionais e entre < > são obrigatórios.
palavras em negrito significam comandos ou palavras-chaves.

- Forma geral das funções e subrotinas:

[tipo da função] **FUNCTION** <nome da função> (lista de argumentos)
[declaração dos argumentos]

-
- corpo da função
-

END

SUBROUTINE <nome da subrotina> (lista de argumentos)
[declaração dos argumentos]

-
- corpo da subrotina
-

END

- Início do programa: dado pela palavra **PROGRAM** ou primeira linha do programa principal.

- Tipos básicos de variáveis ou funções:

LOGICAL

CHARACTER

INTEGER

REAL

COMPLEX

DOUBLE PRECISION

- Modificadores de tipo:

IMPLICIT → todos os tipos

LOGICAL*1, LOGICAL*4

INTEGER*2, INTEGER*4

REAL*4, REAL*8, REAL*16

- Classes das variáveis ou funções:

"locais": declaradas dentro de uma função ou subrotina

EXTERNAL: declaração de funções ou subrotinas definidas em outro lugar

INTRINSIC: declaração de funções intrínsecas da linguagem

COMMON: bloco de memória comum

EQUIVALENCE: variáveis localizadas em áreas comuns da memória

DATA: variáveis permanentes dentro de suas próprias funções ou subrotinas

SAVE: variáveis permanentes dentro de suas próprias funções ou subrotinas

PARAMETER: torna o valor da variável imutável

- Comentário: inicia com os símbolo C na primeira coluna e termina no final da linha.

- Operadores aritméticos:

**	potenciação
*	multiplicação
/	divisão
+	adição
-	subtração
-	menos unário
//	concatenação de <i>strings</i>

- Operadores relacionais:

.GT.	maior que
.GE.	maior que ou igual a
.LT.	menor que
.LE.	menor que ou igual a
.EQ.	igual
.NE.	diferente

- Operadores lógicos:

.NOT.	negação
.AND.	AND lógico
.OR.	OR lógico
.EQV.	equivalência lógica

.NEQV. não-equivalência lógica ou OR exclusivo lógico

- Operador de atribuição:

= var = expr

- Palavras chaves:

IF	THEN	RETURN	OPEN	<tipos>
ELSE	CONTINUE	GOTO	CLOSE	
<modificadores>				
END IF	ASSIGN	END	INQUIRE	<classes>
DO	READ	PAUSE	REWIND	BACKSPACE
FOR	WRITE	STOP	END FILE	DIMENSION
CALL	ENTRY	PROGRAM	FUNCTION	SUBROUTINE
INCLUDE	FORMAT	BLOCK	DATA	

- Vetores, matrizes e arrays:

<tipo> <nome da variável> (dim1, dim2, ..., dimN)

ou **DIMENSION** <nome da variável> (dim1, dim2, ..., dimN)

- Strings (seqüência de caracteres): **CHARACTER*S** onde *S* é o tamanho do 'string'

- Variáveis lógicas (ou booleanas): **.TRUE.** e **.FALSE.**

- Formatação de entrada e saída:

Aw	caractere ou <i>string</i>
Iw	decimal
Lw	lógico
Ew.d	notação científica
Fw.d	ponto flutuante
Gw.d	menor entre E e F
Dw	dupla precisão
Zw	hexadecimal
wX	espaçamento
wH	dados literais
/	fim de registro
:	controle de término de formato
Tn, TRn, TLn	controle de tabulação
BN, BZ	controle de entrada numérico
S, SP, SS	controle de saída numérico

onde w é o tamanho do campo e d é o número de dígitos depois da vírgula (em ponto flutuante).

Linguagem PASCAL

Notação: campos entre conchetes [] são opcionais e entre < > são obrigatórios.
palavras em negrito significam comandos ou palavras-chaves.

- Forma geral das funções e subrotinas:

FUNCTION <nome da função> : tipo
declaração dos objetos locais à função;

BEGIN

-
- corpo da função
-

END;

PROCEDURE <nome da subrotina>;
declaração dos objetos locais à subrotina;

BEGIN

-
- corpo da subrotina
-

END;

- Início do programa: dado pela palavra **PROGRAM**

- Tipos básicos de variáveis ou funções:

BOOLEAN

CHAR

INTEGER

REAL

- Classes das variáveis ou funções:

"locais": declaradas dentro de uma função ou subrotina

"globais": declaradas no cabeçalho do programa (após **PROGRAM**)

CONST: torna o valor da variável imutável

- Fronteiras:

- um bloco inicia com a palavra **BEGIN** e termina com **END;**

- os comandos são separados por ;

- um comentário inicia com o símbolo { ou com (* e termina com } ou *)
podendo estar em linhas diferentes.

• Operadores aritméticos:

-	menos unário
*	multiplicação
/	divisão
MOD	resto da divisão inteira
DIV	quociente da divisão inteira
+	adição
-	subtração

• Operadores relacionais:

>	maior que
>=	maior que ou igual a
<	menor que
<=	menor que ou igual a
=	igual
<>	diferente
IN	contido em

• Operadores lógicos:

NOT	negação
AND	AND lógico
OR	OR lógico

• Operador de atribuição:

:=	var := expr
-----------	-------------

• Palavras chaves:

IF	THEN	DIV	NIL	<tipos>
ELSE	UNTIL	MOD	NOT	<classes>
DO	TO	TYPE	AND	DOWNTO
WHILE	CASE	ARRAY	WITH	FILE
FOR	BEGIN	END	FUNCTION	PROCEDURE
GOTO	IN	LABEL	OF	OR
SET	VAR	PACKED	PROGRAM	RECORD
REPEAT				

- Vetores, matrizes e arrays:

VAR <nome da variável> : **ARRAY** [1..dim1, 1..dim2, ..., 1..dimN] **OF** tipo;

- Strings (seqüência de caracteres):

'string'

- Formatação de entrada e saída:

V:w:d variável *V*

onde *w* é o tamanho do campo, *d* é o número de dígitos depois da vírgula (em ponto flutuante).

2. Aplicação das Leis Fundamentais de Conservação

Para desenvolver e utilizar os modelos matemáticos, é necessário que o engenheiro químico seja familiar com os fundamentos dos fenômenos que regem os processos químicos.

Equação da continuidade total (balanço de massa global): o princípio da conservação de massa quando aplicado a um sistema dinâmico diz:

$$\left(\begin{array}{c} \text{taxa de massa que} \\ \text{entra no elemento} \\ \text{de volume} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{taxa de massa que} \\ \text{sai do elemento} \\ \text{de volume} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{taxa de variação de} \\ \text{massa no elemento} \\ \text{de volume} \end{array} \right)$$

As unidades desta equação são massa por tempo. Somente uma equação da continuidade total pode ser escrita para um determinado sistema. O termo do lado direito da igualdade será uma derivada parcial ($\partial/\partial t$) ou uma derivada ordinária (d/dt) da massa dentro do sistema com respeito a variável independente, t .

Equação da continuidade de componente (balanço de componente): diferente da massa global, os componentes químicos não são conservados. Se ocorrer reações químicas em um sistema, a quantidade de um componente individual aumentará se ele for produto de reações ou diminuirá se ele for reagente. Portanto, a equação da continuidade de componente para a i -ésima espécie química do sistema diz:

$$\left(\begin{array}{c} \text{taxa de massa} \\ \text{de } i \text{ que entra} \\ \text{no el. volume} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{taxa de massa} \\ \text{de } i \text{ que sai} \\ \text{do el. volume} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{taxa de geração} \\ \text{de massa de } i \\ \text{no el. volume} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{taxa de variação} \\ \text{de massa de } i \\ \text{no el. volume} \end{array} \right)$$

As unidades desta equação são massa de i por unidade de tempo. As taxas de massa que entram e saem do sistema podem ser advectivas (devido ao fluxo da massa) e molecular (devido a difusão). Pode-se escrever uma equação da continuidade de componente para cada componente no sistema. Entretanto, a equação de balanço de massa global e as equações de balanço de componente não são todas independentes, desde que a soma das massas dos componentes é igual a massa total. Portanto, um dado sistema tem somente C equações da continuidade independentes, onde C é o número de componentes.

Equação da energia: a primeira lei da termodinâmica expõe o princípio da conservação de energia. Escrito para um sistema aberto genérico (onde pode ocorrer fluxo para dentro e fora do sistema) ele tem a forma:

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{l} \text{taxa de energia interna,} \\ \text{cinética e potencial que} \\ \text{entram no E.V. por} \\ \text{advecção e/ou difusão} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{taxa de energia interna,} \\ \text{cinética e potencial que} \\ \text{saem do E.V. por} \\ \text{advecção e/ou difusão} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{taxa líquida de calor} \\ \text{adicionado ao E.V.} \\ \text{por condução e} \\ \text{radiação} \end{array} \right) + \\ & + \left(\begin{array}{l} \text{taxa de geração} \\ \text{de calor no} \\ \text{E.V.} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{taxa líquida de trabalho} \\ \text{feito pelo E.V. nas} \\ \text{vizinhanças} \\ \text{(trabalho de eixo + } P\bar{V}) \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{taxa de variação de energia} \\ \text{interna, cinética e potencial} \\ \text{no E.V.} \end{array} \right) \end{aligned}$$

As unidades desta equação são energia por tempo. Na maioria dos sistemas da engenharia química esta forma geral reduz-se essencialmente a um balanço de energia em termos de entalpias e energia interna (energia térmica).

Equação do movimento: a segunda lei de Newton do movimento diz que a força é igual a massa vezes a aceleração para um sistema com massa constante.

$$F = ma$$

Esta é a relação básica que é usada para escrever a equação do movimento para um sistema. Em uma forma um pouco mais geral, onde a massa pode variar com o tempo, tem-se:

$$\sum_{j=1}^N F_{ji} = \frac{d(Mv_i)}{dt}$$

onde v_i é a velocidade na direção i e F_{ji} é a j -ésima força atuando na direção i . Isto diz que a taxa de variação de quantidade de movimento na direção i (massa vezes velocidade na direção i) é igual a soma líquida das forças empurrando na direção i . Ou em outras palavras é um balanço de forças, ou ainda, a conservação da quantidade de movimento, que tem a forma:

$$\left(\begin{array}{l} \text{taxa de quantidade} \\ \text{de movimento que} \\ \text{entra no E.V.} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{taxa de quantidade} \\ \text{de movimento que} \\ \text{sai do E.V.} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{soma das forças} \\ \text{que agem sobre} \\ \text{o E.V.} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{taxa de variação} \\ \text{da quantidade de} \\ \text{movimento no E.V.} \end{array} \right)$$

2.1 Sistemas de Parâmetros Concentrados

Na formulação de modelos de parâmetros concentrados, as variáveis espaciais são ignoradas e as propriedades e variáveis de estado são consideradas homogêneas através de todo o sistema.

Quando usar parâmetros concentrados ?

Se a resposta do elemento, isto é, a velocidade de propagação da entrada do elemento, é, para todos os propósitos práticos, instantânea através de todo o elemento, então os parâmetros do elemento podem ser concentrados.

Exemplo 2.1. Estágios de equilíbrio em coluna de destilação, extração, etc...

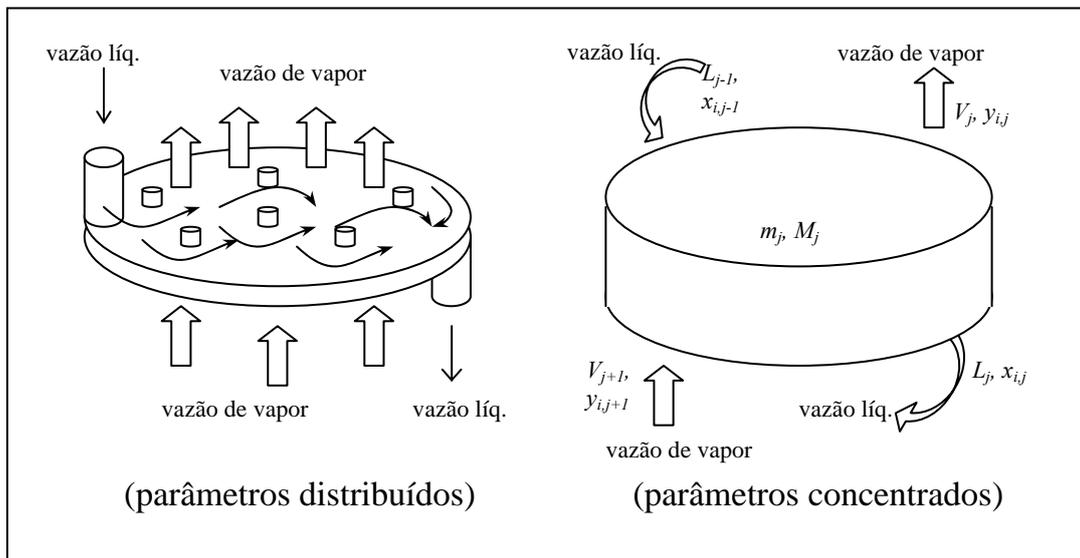


Figura 2.1. Nos parâmetros concentrados, procura-se compensar os erros introduzidos, pelo termo de eficiência dos estágio.

Balço de massa:

$$\text{Global: } \frac{d(m_j + M_j)}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j$$

$$\text{Componente: } \frac{d(m_j x_{i,j} + M_j y_{i,j})}{dt} = L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j}$$

$$i = 1, 2, \dots, C$$

Equilíbrio: $y_{i,j}^* = K_{i,j} x_{i,j} \quad i = 1, 2, \dots, C$

$K_{i,j} = f(T_j, P_j, y_j^*, x_j) \quad i = 1, 2, \dots, C$

Eficiência: $y_{i,j} = E_{i,j}^M y_{i,j}^* + (1 - E_{i,j}^M) y_{i,j+1} \quad i = 1, 2, \dots, C$

$E_{i,j}^M$ é a eficiência de Murphree

Frações molares: $\sum_{i=1}^C x_{i,j} = 1$

Resultando em um conjunto de equações algébricas e diferenciais ordinárias.

Exemplo 2.2. Tanque de mistura, reator químico de tanque agitado.

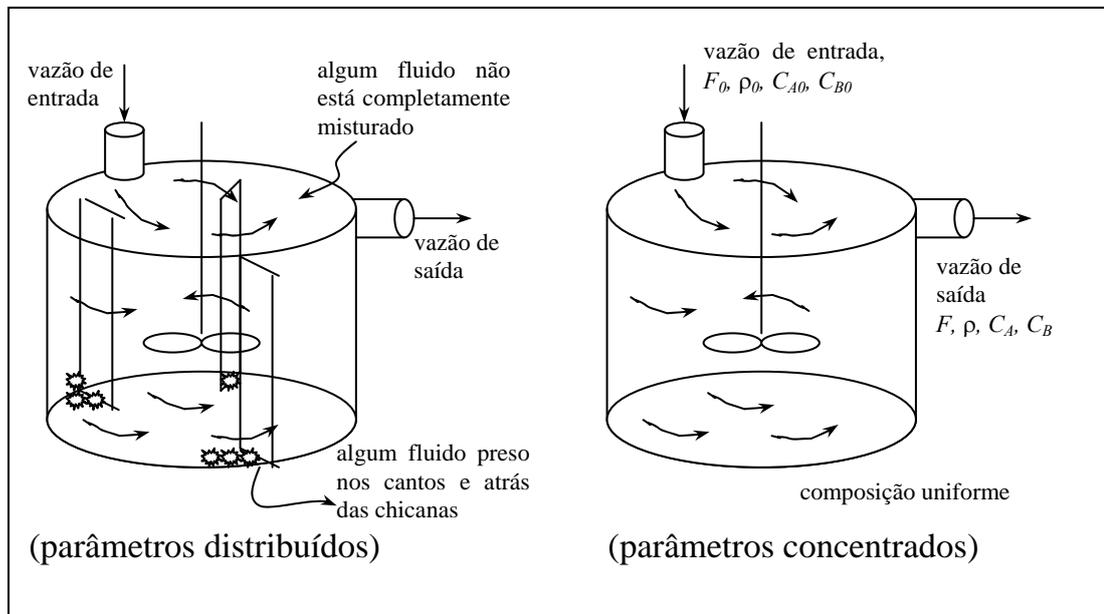


Figura 2.2. Parâmetro concentrado ignora as não-uniformidades e emprega valores médios globais para as propriedades do fluido no tanque.

Balanco de massa: $(A \xrightarrow{k} B)$

Global: $\frac{d(\rho V)}{dt} = F_0 \rho_0 - F \rho$

Componente: $\frac{d(V C_A)}{dt} = F_0 C_{A_0} - F C_A - (-r_A) V$

$\frac{d(V C_B)}{dt} = F_0 C_{B_0} - F C_B + (-r_A) V$

$M_A C_A + M_B C_B = \rho$
L.D.

Cinética: $(-r_A) = kC_A$

Exemplo 2.3. Tanque de armazenamento com válvulas na entrada e saída.

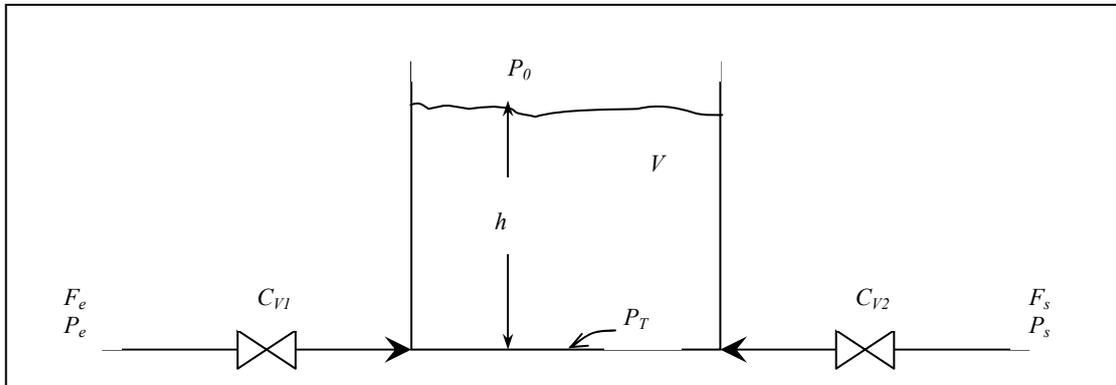


Figura 2.3. Tanque de armazenamento com variação de nível.

Descrição do processo: Um líquido entra e sai de um tanque devido a diferença de pressões. Deseja-se analisar a resposta do sistema frente a variação nas pressões das linhas.

Considerações: – massa específica constante

– isotérmico

– mistura perfeita

– $F = C_v \sqrt{\Delta P}$, onde ΔP é a queda de pressão através da válvula

Equações:

Balço de massa: $F_e \rho - F_s \rho = \rho \frac{dV}{dt}$

Dimensão: $V = Ah$

Hidrodinâmica: $F_e = C_{V1} \sqrt{P_e - P_T}$

$$F_s = C_{V2} \sqrt{P_T - P_s}$$

$$P_T = P_0 + \rho gh$$

Consistência:

Variáveis:	F_e, F_s	$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$
	P_e, P_s, P_T, P_0	(Pa)
	C_{V_1}, C_{V_2}	$(\text{m}^3 \text{Pa}^{-1/2} \text{s}^{-1})$
	V	(m^3)
	A	(m^2)
	h	(m)
	ρ	(kg m^{-3})
	g	(m s^{-2})
	t	(s)

14

equações: $\frac{5}{9}$

constantes: $C_{V_1}, C_{V_2}, \rho, g, A \Rightarrow 5$

especificações: $P_0, t \Rightarrow 2$

forças motrizes: $P_e, P_s \Rightarrow \underline{2}$

9

variáveis a determinar: $F_e, F_s, V, h, P_T \Rightarrow 5$

grau de liberdade = $5 - 5 = 0$

Solução desejada:

Condição inicial: $h(t_0)$ ou $V(t_0)$

Analisar: $h(P_e, P_s), V(P_e, P_s), F_e(P_e, P_s), F_s(P_e, P_s), P_T(P_e, P_s)$

Matemática e computação:

$$F_e - F_s = \frac{dV}{dt}$$

$$\Downarrow \quad V = Ah, \quad F_e = C_{V_1} \sqrt{\Delta P_e}, \quad F_s = C_{V_2} \sqrt{\Delta P_s}$$

$$A \frac{dh}{dt} = C_{V_1} \sqrt{P_e - P_T} - C_{V_2} \sqrt{P_T - P_s}$$

$$\Downarrow \quad P_T = P_0 + \rho gh$$

$$\text{E.Q.O.} \left\{ \begin{array}{l} \frac{dh}{dt} = \frac{C_{V_1}}{A} \sqrt{P_e - P_0 - \rho gh} - \frac{C_{V_2}}{A} \sqrt{P_0 + \rho gh - P_s} \\ h(t_0) = h_0 \quad \Rightarrow \quad h(t, P_e, P_s) \end{array} \right.$$

$$V = Ah \quad \Rightarrow \quad V(t, P_e, P_s)$$

$$P_T = P_0 + \rho gh \quad \Rightarrow \quad P_T(t, P_e, P_s)$$

$$F_e = C_{V_1} \sqrt{\Delta P_e} \Rightarrow F_e(t, P_e, P_s)$$

$$F_s = C_{V_2} \sqrt{\Delta P_s} \Rightarrow F_s(t, P_e, P_s)$$

* No estado estacionário: $\frac{dV}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad F_e = F_s$

$$\left. \begin{array}{l} F_e = F_s \\ F_e = C_{V_1} \sqrt{P_e - P_T} \\ F_s = C_{V_2} \sqrt{P_T - P_s} \end{array} \right\} \Rightarrow F_e, F_s, P_T$$

$$P_T = P_0 + \rho gh \quad \Rightarrow \quad h$$

$$V = Ah \quad \Rightarrow \quad V$$

2.2 Sistemas de Parâmetros Distribuídos

Considera as variações no comportamento de ponto a ponto através do sistema. As variações espaciais consideradas nos modelos de parâmetros distribuídos podem ser para uma, duas ou para as três dimensões.

Exemplo 2.4. Coluna recheada de absorção de gás, extração, etc.

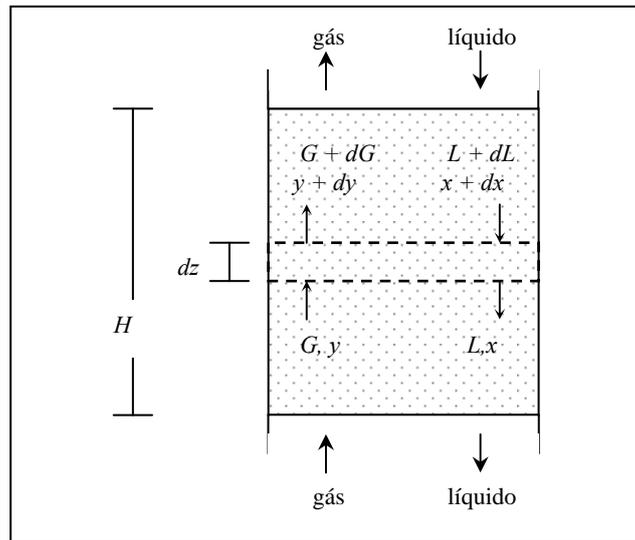


Figura 2.4. Coluna recheada de absorção de gás.

Considerações:

- variações na direção radial ignoradas
- estado estacionário
- gás de arraste inerte (não é absorvido pelo líquido)
- sem arraste de líquido

Balanco de massa:

$$\text{Global: } G + L + dL = G + dG + L$$

$$dL = dG$$

$$\text{Componente: } Gy + (L + dL)(x + dx) = (G + dG)(y + dy) + Lx$$

$$Gy + Lx + xdL + Ldx + dxdL = Gy + ydG + Gdy + dGdy + Lx$$

$$d(Lx) = d(Gy) = dN_A$$

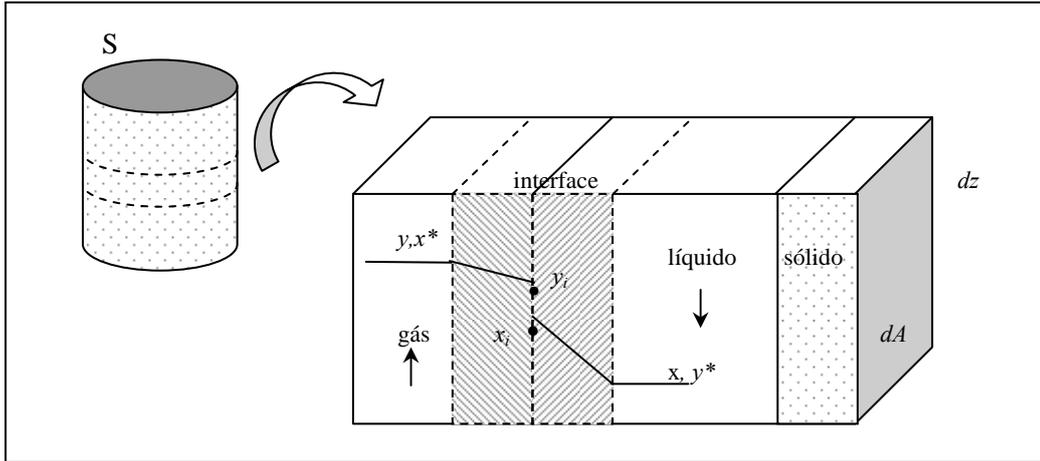


Figura 2.5. Transferência de massa entre as fases líquido-gás.

Transferência de massa:

$$dN_A = k_x \frac{(x_i - x)}{(1-x)_{lm_i}} dA = k_y \frac{(y - y_i)}{(1-y)_{lm_i}} dA = \begin{cases} K_x \frac{(x^* - x)}{(1-x)_{lm^*}} dA \\ K_y \frac{(y - y^*)}{(1-y)_{lm^*}} dA \end{cases}$$

$$dA = a S dz,$$

onde a é a área específica de transferência de massa e S é a área da seção transversal da coluna.

$$d(Lx) = (k_x a) \frac{(x_i - x)}{(1-x)_{lm_i}} S dz = (K_x a) \frac{(x^* - x)}{(1-x)_{lm^*}} S dz$$

$$d(Gy) = (k_y a) \frac{(y - y_i)}{(1-y)_{lm_i}} dz = (K_y a) \frac{(y - y^*)}{(1-y)_{lm^*}} S dz$$

$$(1-y)_{lm_i} = \frac{(1-y) - (1-y_i)}{\ln\left(\frac{1-y}{1-y_i}\right)} ; \quad (1-y)_{lm^*} = \frac{(1-y) - (1-y^*)}{\ln\left(\frac{1-y}{1-y^*}\right)}$$

$$dz = \frac{(1-y)_{lm^*} d(Gy)}{(K_y a) S (y - y^*)}$$

gás de arraste inerte, ($G_{\text{gás arraste}} = \text{cte} = G^*$) $\Rightarrow dG = d(Gy) \Rightarrow d(Gy) = G \frac{dy}{1-y}$

$$\int_0^z dz = \int_{y_0}^y \frac{G}{(K_y a)S} \cdot \frac{(1-y)_{lm^*} dy}{(1-y)(y-y^*)}$$

$\frac{dy}{dz} = \frac{(K_y a)S \cdot (1-y)(y-y^*)}{G(1-y)_{lm^*}}, \quad y(0) = y_0 \text{ (dado } x_0)$

$$z = \left[\frac{G}{(K_y a)S} \right]_{\text{m\u00e9dio}} \int_{y_0}^y \frac{(1-y)_{lm^*}}{(1-y)(y-y^*)} dy ;$$

onde

$$H_{OG} = \left[\frac{G}{(K_y a)S} \right]_{\text{m\u00e9dio}} \text{ \u00e9 a altura de uma unidade de transfer\u00eancia}$$

$$N_{OG} = \int_{y_0}^y \frac{(1-y)_{lm^*}}{(1-y)(y-y^*)} dy \text{ \u00e9 o n\u00b0 de unidades de transfer\u00eancia}$$

e usualmente K_y \u00e9 substituído por $K'_y(1-y)_{lm^*}$ (mas K'_y varia com a concentra\u00e7\u00e3o).

\u2192 Se x_0 n\u00e3o \u00e9 dado, mas sim x_L , tem-se um problema de valor de contorno (P.V.C).

$$x^* = f(y), y^* = f(x) \rightarrow \text{rela\u00e7\u00e3o de equil\u00edbrio e}$$

$$d(Lx) = d(Gy) \text{ (linha de opera\u00e7\u00e3o)}$$

$$Lx - L_0x_0 = Gy - G_0y_0 \quad \left\{ \begin{array}{l} 1) L, G \text{ ctes} \\ \\ x = x_0 + \frac{G}{L}(y - y_0) \\ \\ 2) L, G \text{ variáveis} \rightarrow L', G' \text{ ctes} \\ \\ L' = L(1 - x), G' = G(1 - y) \\ \\ \frac{x}{1 - x} = \frac{x_0}{1 - x_0} + \frac{G'}{L'} \left[\frac{y}{1 - y} - \frac{y_0}{1 - y_0} \right] \end{array} \right.$$

Exemplo 2.5. Reator tubular, leito fixo, etc... (ver Seção 1.2).

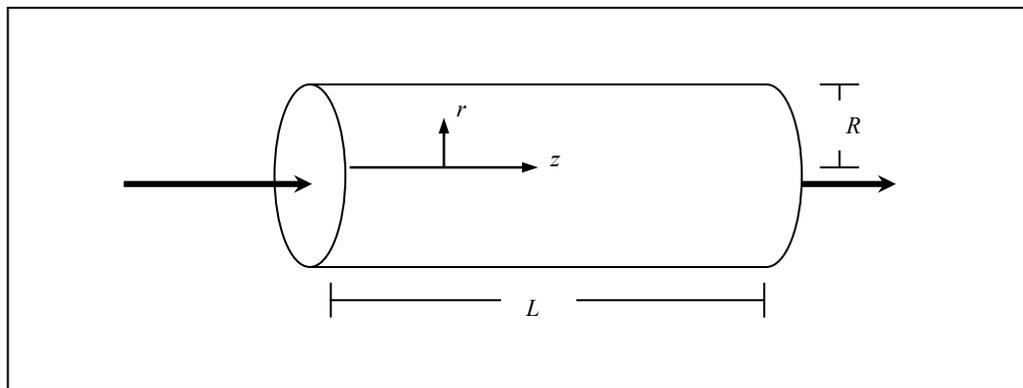


Figura 2.6. Reator tubular.

⇒ geralmente considera variações nas direções radial e axial.

$$\text{Parâmetros} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Distribuídos} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Microscópico} \\ \text{Gradientes múltiplos} \\ \text{Gradientes máximos} \end{array} \right. \\ \text{Concentrados} \Rightarrow \text{Modelo macroscópico} \end{array} \right.$$

Concentrando um modelo de parâmetros distribuídos:

⇒ para simplificar a solução do modelo, que geralmente envolve equações diferenciais parciais.

Exemplo 2.6. Trocador de calor duplo-tubo.

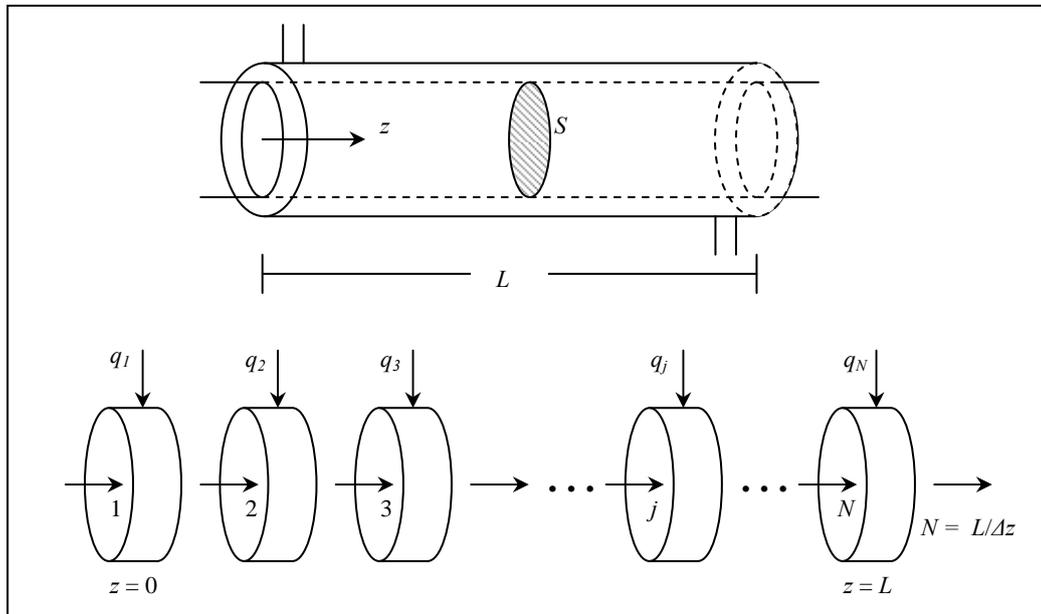


Figura 2.7. Particionando o trocador de calor em volumes finitos.

Modelo de gradientes máximos:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial T}{\partial t}(t, z) + v \frac{\partial T}{\partial z}(t, z) = \alpha [T_w - T(t, z)] \\ T(t, 0) = T_0(t) \\ T(0, z) = T_i(z) \end{array} \right.$$

reescrevendo a equação: $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p v \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{2U}{R} (T_w - T) = \frac{P}{S} U (T_w - T)$

Modelo macrosópico:

Balço de energia: $\frac{d(\rho V \hat{U}_j)}{dt} = \rho v S \hat{h}_{j-1} - \rho v S \hat{h}_j + q_j \quad j = 1, 2, \dots, N$

$$d\hat{h}_j = C_p dT_j ; \quad d\hat{U}_j \cong C_p dT_j ; q_j = UA(T_w - T_j)$$

$$(T_{ref} = 0) \quad V = S\Delta z \quad A = P\Delta z, \text{ onde } P \text{ é perímetro}$$

ρ, v, C_p cte:

$$\frac{dT_j}{dt} = v \frac{S}{V} [T_{j-1}(t) - T_j(t)] + \frac{UA}{\rho C_p V} [T_w - T_j(t)]$$

$$\frac{dT_j}{dt} = v \left[\frac{T_{j-1}(t) - T_j(t)}{\Delta z} \right] + \frac{UP}{\rho C_p S} [T_w - T_j(t)]$$

$$\alpha = \frac{UP}{\rho C_p S} = \frac{UA}{\rho V C_p}$$

$$\begin{cases} \frac{dT_j}{dt}(t) + v \left[\frac{T_j(t) - T_{j-1}(t)}{\Delta z} \right] = \alpha [T_w - T_j(t)] \\ T_j(0) = T_{ij} \end{cases} \quad j = 1, 2, \dots, N$$

⇒ similar a aplicação do método das diferenças finitas ao modelo de parâmetros distribuídos.

Distribuindo um modelo de parâmetros concentrados

⇒ para ter uma variação espacial contínua de operações em estágios.

Exemplo 2.7. Coluna de destilação binária:

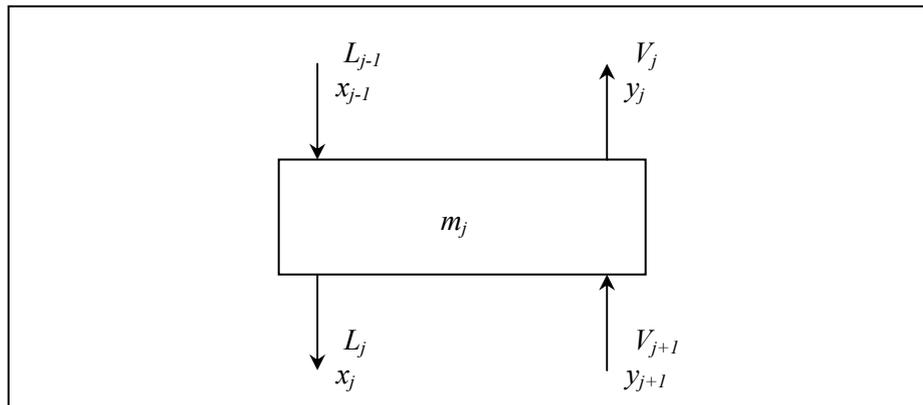


Figura 2.8. Estágio j de uma coluna de destilação

$$m_j \frac{dx_j}{dt} = L_{j-1}x_{j-1} + V_{j+1}y_{j+1} - L_jx_j - V_jy_j$$

$m_j = m, L_j = L$ e $V_j = V$ constantes:

$$m \frac{dx_j}{dt} = L(x_{j-1} - x_j) + V(y_{j+1} - y_j) \quad j = 1, 2, \dots, N$$

equilibrio: $y_j = K_j x_j \quad \Rightarrow \quad K_j = \alpha$ cte:

$$m \frac{dx_j}{dt} = L(x_{j-1} - x_j) + \alpha V(x_{j+1} - x_j)$$

$$\div L \quad \frac{m}{L} \frac{dx_j}{dt} = x_{j-1} - x_j + \alpha \frac{V}{L} (x_{j+1} - x_j) + x_{j+1} - x_{j+1} + x_j - x_j$$

$$\frac{m}{L} \frac{dx_j}{dt} = x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1} + \left(\alpha \frac{V}{L} - 1 \right) (x_{j+1} - x_j)$$

$$N = \frac{H}{\Delta z} ; \quad \div \Delta z^2 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{H}{N} \right)^2$$

$$\frac{m}{L} \left(\frac{N}{H} \right)^2 \frac{dx_j}{dt} = \frac{x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}}{\Delta z^2} + \frac{N}{H} \left(\alpha \frac{V}{L} - 1 \right) \left(\frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta z} \right)$$

$$\gamma = \frac{m}{L} \left(\frac{N}{H} \right)^2 \quad \text{e} \quad \beta = \frac{H}{N} \left(\alpha \frac{V}{L} - 1 \right)$$

$$\frac{x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}}{\Delta z^2} \cong \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad \text{e} \quad \frac{x_{j+1} - x_j}{\Delta z} \cong \frac{\partial x}{\partial z}$$

$$\boxed{y \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \beta \frac{\partial x}{\partial z}}$$

$$\begin{cases} x(t, 0) = x_0(t) \\ x(t, H) = x_H(t) \\ x(0, z) = x_i(z) \end{cases}$$

2.3 Variáveis de Processos e Parâmetros de Modelos

– Variáveis de entrada:

- perturbações: variáveis de entrada que não podem ser controladas.
- variáveis manipuladas: podem ser variadas de modo a controlar o processo.

– Variáveis de saída: pertencem as correntes que deixam o processo, sendo que algumas podem ser controladas e outras não.

– Variáveis de estado: internas ao processo e que descrevem o seu comportamento.

Exemplo 2.8.

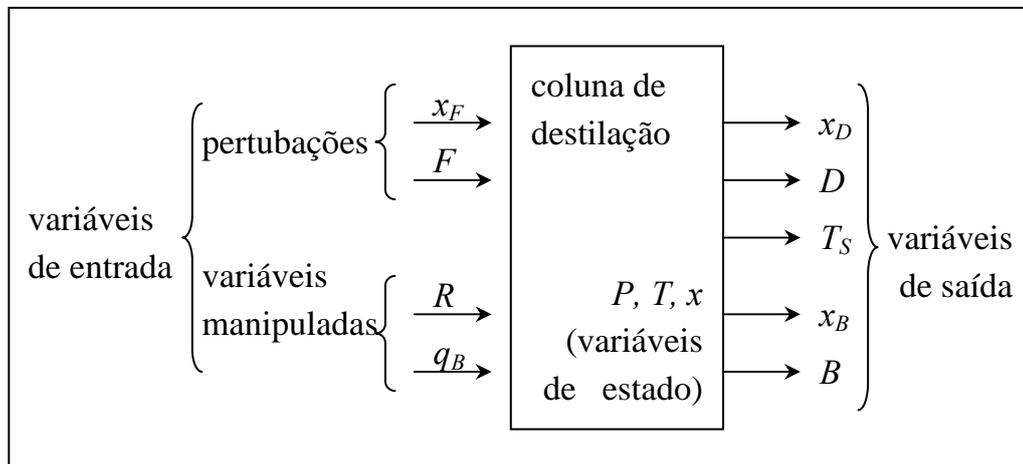


Figura 2.9. Exemplos de variáveis em uma coluna de destilação.

– Parâmetros de modelos: constantes ou conjunto de valores que caracterizam um modelo matemático. São geralmente determinados experimentalmente.

Exemplo 2.9. Modelo cinético: $r_A = k C_A^n$

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

k_0, E, n parâmetros.

Modelo termodinâmico: $y_i = k_i x_i \quad i = 1, 2, \dots, C$

$$k_i = \frac{1}{P} \exp\left(\frac{A_i}{T} + B_i\right)$$

A_i, B_i parâmetros.

2.4 Relações Constitutivas

Equações de transporte: “leis” que governam as transferências de massa, energia e quantidade de movimento têm a forma de fluxo (taxa de transferência por unidade de área), sendo proporcional a sua força motriz (um gradiente de concentração, temperatura ou velocidade). A constante de proporcionalidade é uma propriedade física do sistema (como a difusividade, condutividade térmica ou viscosidade).

Exemplo 2.10. Para transportes ao nível molecular (constante de proporcionalidade é uma propriedade física do sistema: μ , D , k_T).

Quantidade de movimento:

Lei de Newton:
$$\tau_{yx} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \left[\frac{\text{quant. de mov.}}{\text{tempo} \cdot \text{área}} \right] \quad (\text{fluido Newtoniano})$$

 (tensão) (deformação)

Lei de Bingham:
$$\begin{cases} \tau_{yx} = -\mu_0 \frac{\partial v_x}{\partial y} \pm \tau_0 & \text{se } |\tau_{yx}| > \tau_0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} = 0 & \text{se } |\tau_{yx}| < \tau_0 \end{cases} \quad (\text{pastas e suspensões líquidas})$$

Lei da potência (Ostwald-de Waele):
$$\tau_{yx} = -m \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{n-1} \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \begin{cases} n < 1 \Rightarrow \text{pseudoplástico} \\ n > 1 \Rightarrow \text{dilatante} \end{cases}$$

Eyring:
$$\tau_{yx} = A \operatorname{arcsen} h \left(-\frac{1}{B} \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \quad (\text{teoria cinética dos líquidos})$$

Ellis:
$$-\frac{\partial v_x}{\partial y} = \left(\varphi_0 + \varphi_1 |\tau_{yx}|^{\alpha-1} \right) \tau_{yx}$$

Reiner-Philippoff:
$$-\frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{1}{\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + \left(\frac{\tau_{xy}}{\tau_s} \right)^2}} \tau_{xy}$$

* os parâmetros dos modelos acima são funções de T , P , x e, geralmente da faixa de variação de $\partial v_x / \partial y$. Além de serem obtidos sob condições de estado estacionário. Outros modelos para o estado transiente podem ser encontrados.

Transferência de massa:

$$\text{Lei de Fick: } N_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad \left[\frac{\text{massa}}{\text{tempo} \cdot \text{área}} \right]$$

Transferência de calor:

$$\text{Lei de Fourier: } Q = -k_T \frac{\partial T}{\partial x} \quad \left[\frac{\text{energia}}{\text{tempo} \cdot \text{área}} \right]$$

Exemplo 2.11. Relações de transferência ao nível macroscópico são também usadas, onde as forças motrizes são as diferenças de propriedades da massa principal entre duas posições. A constante de proporcionalidade é um coeficiente global de transferência.

$$\text{transferência de massa: } N_A = k_L \Delta C_A$$

$$\text{transferência de calor: } Q = U \Delta T$$

$$\text{transferência de quantidade de movimento: } \left(f = \frac{D \frac{\Delta P}{L}}{2\rho v^2} \right) \rightarrow \rho v v = \frac{D}{2fL} \Delta P$$

Equações de estado: para escrever os modelos matemáticos são também necessárias equações que descrevam como as propriedades físicas (massa específica, calor específico, entalpia, etc.) variam com a temperatura, pressão e composição, isto é:

$$\rho_l = f(T, P, x), \quad \rho_v = f(T, P, y), \quad h = f(T, P, x), \quad H = f(T, P, y), \quad \text{etc.}$$

Ocasionalmente estas relações têm que ser bastante complexas para descrever adequadamente o sistema. Felizmente, em muitos casos podem ser feitas simplificações sem sacrificar muito a precisão global.

Equilíbrio: a segunda lei da termodinâmica é a base para as equações que descrevem as condições de um sistema em equilíbrio. Em um sistema reativo o equilíbrio químico ocorre quando

$$\sum_{i=1}^C \nu_i \mu_i = 0$$

onde v_i é o coeficiente estequiométrico do i -ésimo componente, sendo negativo se for reagente e positivo se for produto, e μ_i é o seu potencial químico. Em um sistema multifásico o equilíbrio ocorre quando o potencial químico de cada componente é o mesmo em todas as fases:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \mu_i^{III} = \dots$$

onde μ_i^I é o potencial químico do i -ésimo componente na fase I .

Cinética química: a taxa global de reação é usualmente definida como a taxa de variação do número de moles de qualquer um dos componentes por unidade de volume devido a reação química dividida pelo coeficiente estequiométrico do componente, isto é,

$$r_i = \frac{1}{v_i V} \frac{dn_i}{dt}$$

que varia com a temperatura e com as concentrações dos reagentes elevadas em alguma potência, isto é,

$$r_i = k(T) \prod_j C_j^m, \quad k(T) = k_o \exp(-E / RT)$$

onde m é a ordem da reação em relação ao j -ésimo componente, k é a “constante cinética” (ou taxa específica de reação), k_o é o fator pré-exponencial e E é a energia de ativação.

2.5 Modelagem de Reatores Químicos

CSTR

– CSTR isotérmico e ρ constante (Exercício 4 da 1ª lista)

– Série de CSTRs isotérmicos e retenção constante:

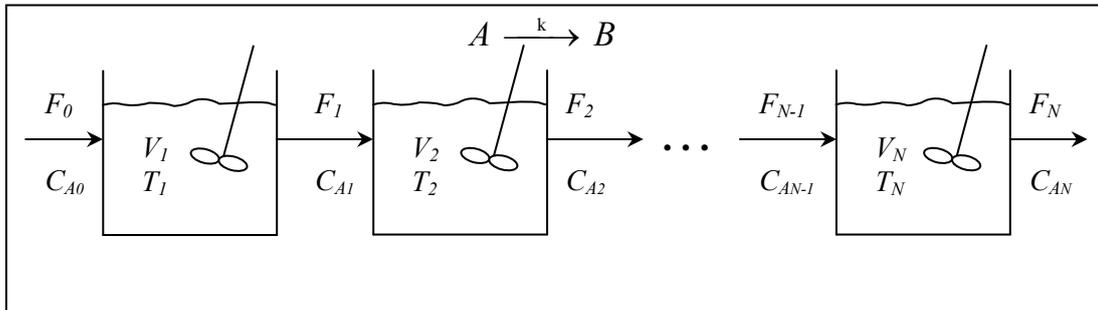


Figura 2.10. Série de N reatores CSTRs.

Considerações:

- mistura perfeita
- isotérmico
- massa específica constante
- volume constante
- $R_A = kC_A$; $k = k_0 \exp(-E/RT)$

Balanco de massa

Global:
$$\frac{d(\rho_n V_n)}{dt} = \rho_{n-1} F_{n-1} - \rho_n F_n = 0$$

$$\boxed{F_{n-1} = F_n = F} \quad n = 1, 2, \dots, N$$

Componente:
$$\frac{d(V_n C_{An})}{dt} = F_{n-1} C_{An-1} - F_n C_{An} - V_n R_{An}$$

$$R_{An} = k_n C_{An} \quad ; \quad k_n = k_0 \exp(-E/RT_n)$$

$$\boxed{V_n \frac{dC_{An}}{dt} = F(C_{An-1} - C_{An}) - V_n k_n C_{An}}$$

definindo $\tau_n \equiv \frac{V_n}{F}$ (tempo de residência médio)

$$\boxed{\frac{dC_{A_n}}{dt} + \left(k_n + \frac{1}{\tau_n}\right)C_{A_n} = \frac{1}{\tau_n}C_{A_{n-1}} \quad n = 1, 2, \dots, N}$$

$$C_{A_n}(t_0) = C_{A_{n_0}}$$

forças motrizes: C_{A_0} e F

– Série de CSTRs isotérmicos e retenção variável:

Balço de massa

Global:
$$\frac{d(\rho_n V_n)}{dt} = \rho_{n-1} F_{n-1} - \rho_n F_n = \rho_n \frac{dV_n}{dt}$$

$$\boxed{\frac{dV_n}{dt} = F_{n-1} - F_n} \quad n = 1, 2, \dots, N$$

Componente:
$$\frac{d(V_n C_{A_n})}{dt} = F_{n-1} C_{A_{n-1}} - F_n C_{A_n} - V_n R_{A_n}$$

$$V_n \frac{dC_{A_n}}{dt} + C_{A_n} \frac{dV_n}{dt} = F_{n-1} C_{A_{n-1}} - F_n C_{A_n} - V_n k_n C_{A_n}$$

$$V_n \frac{dC_{A_n}}{dt} = F_{n-1} (C_{A_{n-1}} - C_{A_n}) - V_n k_n C_{A_n}$$

$$\boxed{\frac{dC_{A_n}}{dt} + \left(k_n + \frac{F_{n-1}}{V_n}\right)C_{A_n} = \frac{F_{n-1}}{V_n}C_{A_{n-1}} \quad n = 1, 2, \dots, N}$$

$$C_{A_n}(t_0) = C_{A_{n_0}}$$

forças motrizes: C_{A_0} e F_0 (ou F_N)

$\Rightarrow 3N$ variáveis a determinar e $2N$ equações \rightarrow subespecificado

\rightarrow hidrodinâmica: $F_n = f(V_n)$, $n = 1, 2, \dots, N$ (ou $n = 0, 1, \dots, N-1$)

(ex: válvulas de controle de nível)

– CSTR não-isotérmico:

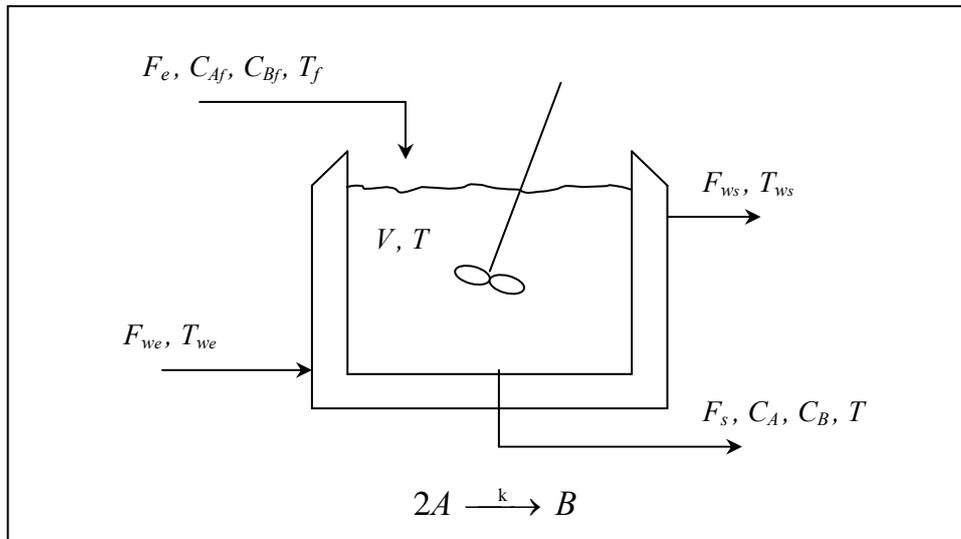


Figura 2.11. Reator CSTR não-isotérmico.

Considerações:

- mistura perfeita no reator e na camisa;
- concentração baixas de A e B ;
- trabalho transferido pelo agitador desprezível;
- $R_A = kC_A^2$;
- massas específicas constantes no reator e na camisa;
- coeficiente global de troca térmica constante;
- perdas de calor para as vizinhanças desprezíveis;
- variação de energia interna \approx variação de entalpia;
- variação de energias potencial e cinética desprezíveis;
- volume da camisa constante; e
- parede metálica fina e com capacidade calorífica desprezível.

Balço de massa no reator

Global:
$$\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_f F_e - \rho F_s = \rho \frac{dV}{dt}$$

$$\boxed{\frac{dV}{dt} = F_e - F_s} \quad (1)$$

Componente:
$$\boxed{\frac{d(V C_A)}{dt} = F_e C_{Af} - F_s C_A - V R_A} \quad (2)$$

$$\boxed{\frac{d(VC_B)}{dt} = F_e C_{Bf} - F_s C_B + V \frac{R_A}{2}} \quad (3)$$

Balço de massa na camisa:

$$\frac{d(\rho_w V_e)}{dt} = F_{we} \rho_{we} - F_{ws} \rho_w = 0$$

$$\boxed{F_{we} = F_{ws} = F_w}$$

Balço de energia:

$$\frac{d}{dt} \left[\rho V (\hat{U} + \hat{K} + \hat{\phi}) \right] = F_e \rho \left(\hat{U}_f + P_f \bar{V}_f + \frac{v_f^2}{2} + g z_f \right) - F_s \rho \left(\hat{U} + P \bar{V} + \frac{v_s^2}{2} + g z_s \right) + q_r - q - w_s$$

onde $h = \hat{U} + P \bar{V}$

$$\text{Reator:} \quad \frac{d(\rho V h)}{dt} = F_e \rho h_f - F_s \rho h + q_r - q = \rho \frac{d(Vh)}{dt}$$

$$\rho h \frac{dV}{dt} + \rho V \frac{dh}{dt} = F_e \rho h_f - F_s \rho h + q_r - q$$

$$\Downarrow \rho h \frac{dV}{dt} = F_e \rho h - F_s \rho h$$

$$\rho V \frac{dh}{dt} = F_e \rho (h_f - h) + q_r - q$$

$$\boxed{\frac{dh}{dt} = \frac{F_e}{V} (h_f - h) + \frac{q_r}{\rho V} - \frac{q}{\rho V}} \quad (4)$$

$$\text{Camisa:} \quad \frac{d(\rho_w V_c h_w)}{dt} = F_{we} \rho_w h_{wf} - F_{ws} \rho_w h_w + q = \rho_w V_c \frac{dh_w}{dt}$$

$$\boxed{\frac{dh_w}{dt} = \frac{F_w}{V_e} (h_{wf} - h_w) + \frac{q}{\rho_w V_c}} \quad (5)$$

Transferência de calor:

$$\left. \begin{array}{l} \boxed{q = UA_t (T - T_w)} \\ \boxed{A_t = A + \frac{P}{A} V} \end{array} \right\} \begin{array}{l} A_t = A + PH \\ H = \frac{V}{A} \end{array} \left. \begin{array}{l} A : \text{área da base} \\ P : \text{perímetro} \\ H : \text{altura} \end{array} \right\}$$

Calor gerado: $q_r = (-\Delta H_r)VR_A$

Cinética: $R_A = kC_A^2$
 $k = k_0 \exp(-E/RT)$

Entalpias: $h = f(T) \quad , \quad h_f = f(T_f)$
 $h_w = f(T_w) \quad , \quad h_{wf} = f(T_{we})$

Forças motrizes: $F_e, C_{Af}, C_{Bf}, T_f, F_w, T_{we}$

$\Rightarrow V, F_s, C_A, C_B, T, T_w$: 6 variáveis a determinar e 5 equações.

\rightarrow hidrodinâmica: $F_s = f(V)$ (6) ex.: $F_s = K_V(V - V_{min})$

Considerações: – variação de entalpia com a pressão desprezível;

$$\left\{ \begin{array}{l} d(mh) = mC_p dT + m \underbrace{\left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_{P,x} \right]}_{\approx 0} dP + \sum_i \bar{h}_i dm_i \\ \bar{h}_i = h - \sum_{k \neq i} w_k \left(\frac{\partial h}{\partial w_k} \right)_{T,P,x_{e \neq i,k}} \end{array} \right.$$

ou

$$dh = C_p dT \quad \left[h = \sum_i w_i \bar{h}_i \right] \quad \left(mh = \sum_i m_i \bar{h}_i \right)$$

– C_p constante:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_e}{V} (T_f - T) + \frac{q_r}{\rho V C_p} - \frac{q}{\rho V C_p} \quad (4a)$$

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{F_w}{V_c} (T_{we} - T_w) + \frac{q}{\rho_w V_c C_{pw}} \quad (5a)$$

Condição inicial: $V(t_0) = V_0, C_A(t_0) = C_{A0}, C_B(t_0) = C_{B0}$

$$T(t_0) = T_0, T_w(t_0) = T_{w0}$$

– CSTR não-isotérmico sem mistura perfeita na camisa

Considerações: • $T_w = \frac{T_{we} + T_{ws}}{2} \Rightarrow T_{ws} = 2T_w - T_{we}$

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{F_w}{V_c} (T_{we} - T_w) + \frac{q}{\rho_w V_c C_{pw}}$$

$$\boxed{\frac{dT_w}{dt} = 2 \frac{F_w}{V_c} (T_{we} - T_w) + \frac{q}{\rho_w V_c C_{pw}}} \quad (5b)$$

- seções de mistura perfeita na camisa.

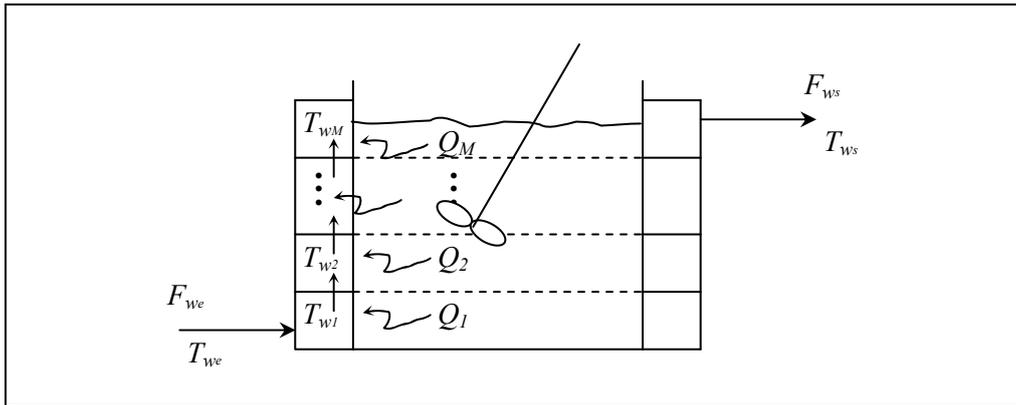


Figura 2.12. Reator CSTR não-isotérmico com zonas de troca térmica.

Balanco de energia nas seções da camisa:

$$\frac{d(\rho_w V_{c_j} h_{w_j})}{dt} = F_{w_{j-1}} \rho_{w_{j-1}} h_{w_{j-1}} - F_{w_j} \rho_{w_j} h_{w_j} + q_j$$

ρ_w, V_{c_j} constantes: $F_{w0} = F_{w1} = F_{w2} = \dots = F_{we} = F_{ws} = F_w$

C_{pw} constante: $h_{w_j} = C_{pw} (T_{w_j} - T_{ref})$

$$\boxed{\frac{dT_{w_j}}{dt} = \frac{F_w}{V_{c_j}} (T_{w_{j-1}} - T_{w_j}) + \frac{q_j}{\rho_w V_{c_j} C_{pw}}} \quad (5c) \quad j = 1, 2, \dots, M$$

$$\boxed{V_{c_j} = \frac{V_c}{M}}$$

$$q_j = UA_{t_j}(T - T_{w_j})$$

$$T_{w0} = T_{we}, T_{wM} = T_{ws}$$

$$A_{t_j} = \frac{A_t}{M}$$

– CSTR não-isotérmico com efeito térmico da parede:

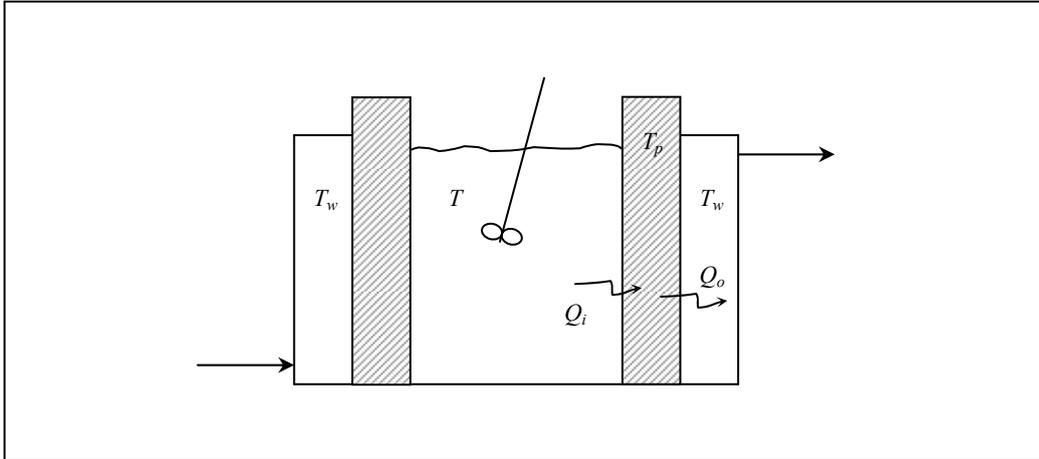


Figura 2.13. Reator CSTR não-isotérmico com parede espessa.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{F_e}{V}(T_f - T) + \frac{q_r}{\rho V C_p} - \frac{q_i}{\rho V C_p} \quad (4d)$$

$$q_i = h_i A_i (T - T_p)$$

onde h_i é o coeficiente de película interno e A_i a área de troca térmica interna.

Consideração: – parâmetros concentrados na parede.

$$\rho_p C_{p_p} V_p \frac{dT_p}{dt} = q_i - q_0 \quad (7) \quad T_p(t_0) = T_{p_0}$$

$$q_0 = h_0 A_0 (T_p - T_w)$$

onde h_0 é o coeficiente de película externo e A_0 , a área de troca térmica externa.

$$\frac{dT_w}{dt} = \frac{F_w}{V_c} (T_{we} - T_w) + \frac{q_0}{\rho_w V_c C_{p_w}} \quad (5d)$$

Considerando $\frac{dT_p}{dt} \approx 0$

$$q = q_i = q_0 \quad \therefore \quad \frac{q}{A_i h_i} = T - T_p$$

$$\frac{q}{A_0 h_0} = T_p - T_w$$

$$q \left(\frac{1}{A_i h_i} + \frac{1}{A_0 h_0} \right) = T - T_w$$

$$q = \frac{1}{\left(\frac{1}{h_i} + \frac{A_i}{A_0 h_0} \right)} A_i (T - T_w)$$

$$\boxed{\frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A_i}{A_0 h_0}} = U} \quad \Rightarrow \quad q = UA_i(T - T_w)$$

Considerando uma distribuição de temperatura na parede:

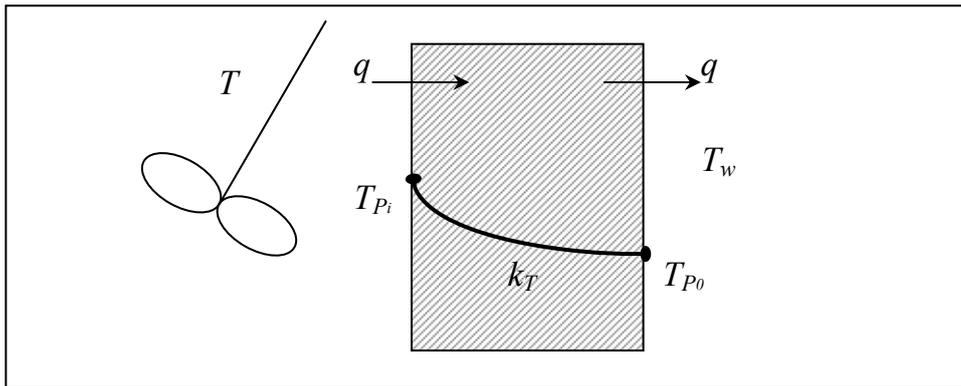


Figura 2.14. Reator CSTR não-isotérmico com resistência na parede.

$$\frac{k_T}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial T_p}{\partial r} = \frac{C_1}{r}$$

$$T_p = C_1 \ln r + C_2$$

$$T_{p_i} = C_1 \ln R_i + C_2$$

$$T_{p_0} = C_1 \ln R_0 + C_2$$

$$T_{p_i} - T_{p_0} = C_1 \ln R_i / R_0$$

$$-k_T \frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = \frac{q}{A_i} = -\frac{k_T C_1}{R_i}$$

$$q = \frac{A_i k_T (T_{p_i} - T_{p_0})}{R_i \ln(R_0/R_i)} \times \frac{2\pi H \Delta x}{2\pi H \Delta x}$$

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{\Delta x A_i}{\bar{A} k_T} + \frac{A_i}{A_0 h_0}}$$

onde

$$\left. \begin{aligned} \bar{A} &= \frac{A_0 - A_i}{\ln \frac{A_0}{A_i}} \\ \Delta x &= R_0 - R_i = \frac{A_0 - A_i}{2\pi H} \\ \therefore \frac{\Delta x A_i}{\bar{A} k_T} &= \frac{R_i \ln(A_0/A_i)}{k_T} \end{aligned} \right\} \text{Cilindro: } 2\pi H R_i = A_i$$

2.6 Modelagem de Sistemas de Separação

Vaporização

– 1 componente

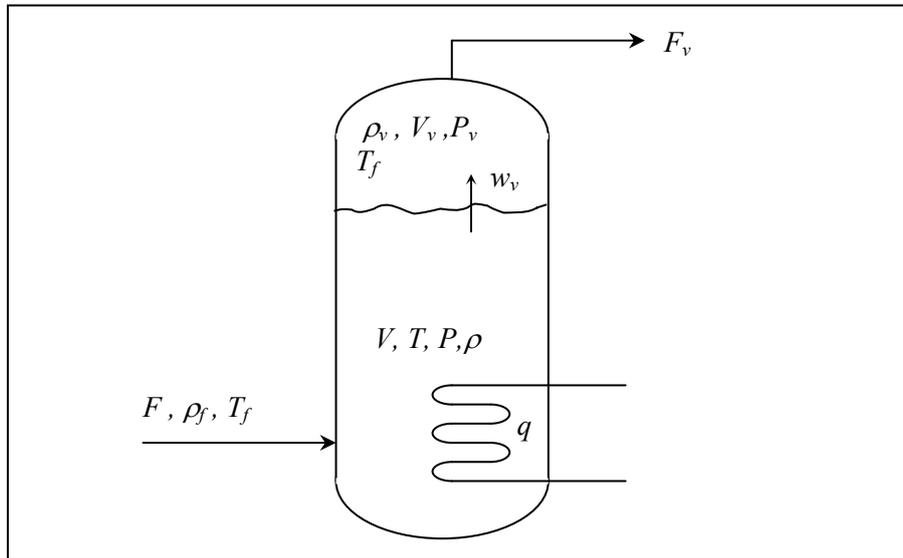


Figura 2.15. Gerador de vapor.

Problema básico:

– encontrar a taxa de vaporização, w_v (kg/s)

Considerações:

- perdas térmicas desprezíveis
- mistura perfeita em ambas as fases
- líquido incompressível (ρ constante, $C_p = C_V$)
- $w_v = K_G(P - P_v)$, onde K_G é o coeficiente global de transferência de massa.
- $\ln P = A/T + B$
- C_p do líquido constante
- $C_{pv} = aT + b$
- vapor comporta-se como gás ideal

Fase líquida

$$\text{Balanço de massa global: } \boxed{\frac{d(\rho V)}{dt} = \rho_f F - w_v = \rho \frac{dV}{dt}} \quad (1)$$

$$\text{Balanço de energia: } \frac{d(\rho V U)}{dt} = \rho_f F h_f - w_v H_L + q = \rho \frac{d(VU)}{dt}$$

$$\text{Equilíbrio líquido-vapor: } \boxed{P = \exp\left(\frac{A}{T} + B\right)} \quad (2)$$

Fase vapor:

$$\text{Balanço de massa global: } \boxed{\frac{d(\rho_v V_v)}{dt} = w_v - \rho_v F_v} \quad (3)$$

$$\text{Balanço de energia: } \frac{d(\rho_v V_v U_v)}{dt} = w_v H_L - \rho_v F_v h_v$$

$$\text{Equação de estado: } \boxed{\rho_v = \frac{\bar{M} P_v}{R T_v}} \quad (4)$$

$$\text{Energia interna: } \quad \text{líquido: } \quad dU = \left[-P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{V}} \right] d\bar{V} + C_V dT$$

$$\bar{V} = \frac{1}{\rho}$$

$$d\bar{V} = 0$$

$$dU = C_V dT = C_p dT ; \quad U = C_p (T - T_{ref}) + U_{ref}$$

$$\text{vapor: } \quad dU_v = \left[-P_v + T_v \left(\frac{\partial P_v}{\partial T_v} \right)_{\bar{V}_v} \right] d\bar{V}_v + C_{V_v} dT_v$$

$$T_v \left(\frac{\partial P_v}{\partial T_v} \right)_{\bar{V}_v} = \frac{\rho_v R T_v}{\bar{M}} = P_v$$

$$dU_v = C_{V_v} dT_v ; \quad U_v - U_v(T_{ref}) = \int_{T_{ref}}^{T_v} C_{V_v} dT_v$$

$$\text{Entalpia: } \quad \text{líquido: } \quad dh = \left[\bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \right] dP + C_p dT$$

$$dh = dU + d(P\bar{V}), \quad d\bar{V} = 0$$

como $dh = dU + \bar{V}dP$ e $dU = C_p dT$

então: $T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = 0$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \text{e} \quad \bar{V}dP \ll C_p dT$$

$$dh = C_p dT = dU; \quad h = U$$

vapor: $dH_v = \left[\bar{V}_v - T_v \left(\frac{\partial \bar{V}_v}{\partial T_v} \right)_{P_v} \right] dP_v + C_{p_v} dT_v$

$$T_v \left(\frac{\partial \bar{V}_v}{\partial T_v} \right)_{P_v} = \frac{RT_v}{MP_v} = \bar{V}_v$$

$$dH_v = C_{p_v} dT_v; \quad H_v - H_v(T_{ref}) = \int_{T_{ref}}^{T_v} C_{p_v} dT_v$$

$H_L = h + \lambda_v$, onde λ_v é o calor latente de vaporização

$$U = H - P\bar{V} = H - RT_v; \quad \bar{V} = \frac{RT_v}{P_v} = \frac{\bar{M}}{\rho_v}$$

$$dU_v = dH_v - R dT_v$$

$$C_{V_v} dT_v = C_{p_v} dT_v - R dT_v = (C_{p_v} - R) dT_v \rightarrow C_{V_v} = C_{p_v} - R$$

dos balanços de energia:

$$\rho \frac{d}{dt}(VU) = \rho \frac{d}{dt}(Vh)$$

$$\rho V \frac{dh}{dt} + \rho h \frac{dV}{dt} = \rho_f F h_f - W_v H_L + q$$

$$\boxed{\rho V C_p \frac{dT}{dt} = \rho_f F (h_f - h) - W_v (H_L - h) + q} \quad (5)$$

$$\rho_v V_v \frac{dU_v}{dt} + U_v \frac{d(\rho_v V_v)}{dt} = W_v H_L - \rho_v F_v H_v$$

$$\rho_v V_v C_{V_v} \frac{dT_v}{dt} = W_v (H_L - U_v) - \rho_v F_v (H_v - U_v)$$

$$U_v = H_v - RT_v$$

$$\rho_v V_v C_{V_v} \frac{dT_v}{dt} = W_v (H_L - H_v + RT_v) - \rho_v F_v RT_v \quad (6)$$

$$\rho_v V_v C_{V_v} \frac{dT_v}{dt} = W_v (H_L - H_v) - RT_v (W_v - \rho_v F_v)$$

Calor específico: $C_{p_v} = aT_v + b \quad (7)$

Entalpias: $h_f = C_p(T_f - T_{ref}) + h_{ref}$

$$h = C_p(T - T_{ref}) + h_{ref}$$

$$H_L = C_p(T - T_{ref}) + \lambda_v + h_{ref}$$

$$H_v(T_v) = \frac{a}{2}(T_v^2 - T_{ref}^2) + b(T_v - T_{ref}) + H_v(T_{ref}) = H_L + \int_T^{T_v} C_{p_v} dT$$

Transferência de massa: $W_v = K_G(P - P_v) \quad (8)$

Transferência de calor: $q = f(P_v) \quad (9)$

Hidrodinâmica: $F = f(V) \quad (10)$

Força motriz: F_v

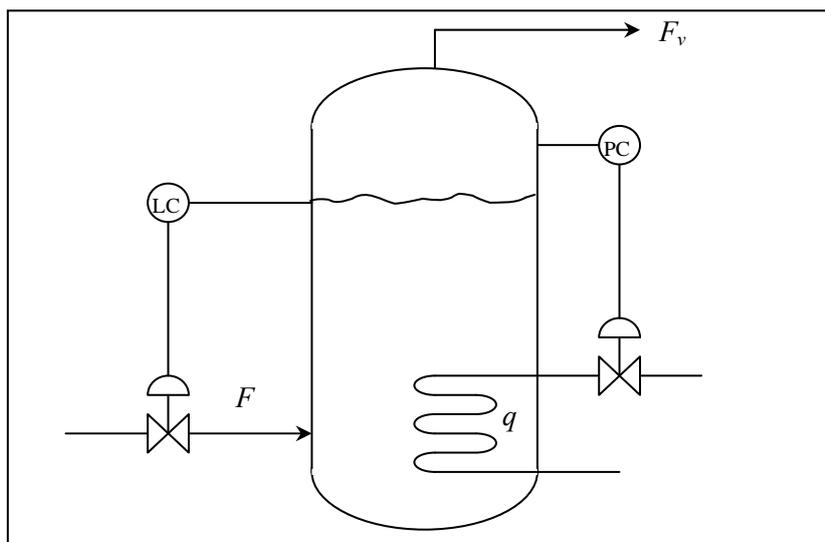


Figura 2.16. Estrutura de controle do gerador de vapor.

Variáveis a determinar: $T, T_v, P, P_v, F, q, V_L, V_v, W_v, \rho_v, C_{p_v}$

\Rightarrow 11 variáveis e 10 equações

\Rightarrow Restrições físicas:
$$V + V_v = V_T \quad (11)$$

Consideração: – equilíbrio térmico ($T = T_v$)

\Rightarrow balanço energético na fase vapor não é necessário (Eq. 6)

Consideração: $\left\{ \begin{array}{l} - \rho_v V_v \text{ suficientemente pequeno para poder desprezar a} \\ \text{dinâmica na fase vapor:} \\ \\ \frac{d(\rho_v V_v)}{dt} = W_s - \rho_v F_v = 0; \quad \frac{d(\rho_v V_v U_v)}{dt} = 0 \\ \\ \Downarrow \qquad \qquad \qquad \Downarrow \\ \boxed{W_s - \rho_v F_v} \quad \Rightarrow \quad \boxed{H_L = H_v} \quad \rightarrow \quad \boxed{T = T_v} \\ \\ \text{a pressão da fase vapor pode ser considerada igual a pressão de} \\ \text{vapor do líquido:} \\ \\ \boxed{P \approx P_v} \end{array} \right.$

equilíbrio
termodinâmico

* Isto não quer dizer que $W_v = K_G(P - P_v) = 0$, mas que K_G é muito grande. Esta equação não é necessária.

Variáveis a determinar: $T, P, F, q, V_L, \rho_v, W_v \quad \Rightarrow 7$

Equações: (1) – (5), (9) e (10) $\Rightarrow 7$

Consideração: – dinâmicas em ambas as fases desprezíveis (estado estacionário):

$$\boxed{\rho_f F = W_v}$$

$$\rho_f F (h_f - h) - W_v (H_L - h) = -q$$

$$\boxed{W_v = \rho_v F_v}$$

$$\boxed{W_v = \frac{q}{H_L - h_f}}$$

Variáveis a determinar: $F, q, W_v \Rightarrow 3$ (T, P dados)

Equações: 3

Flash

– **Multicomponente.**

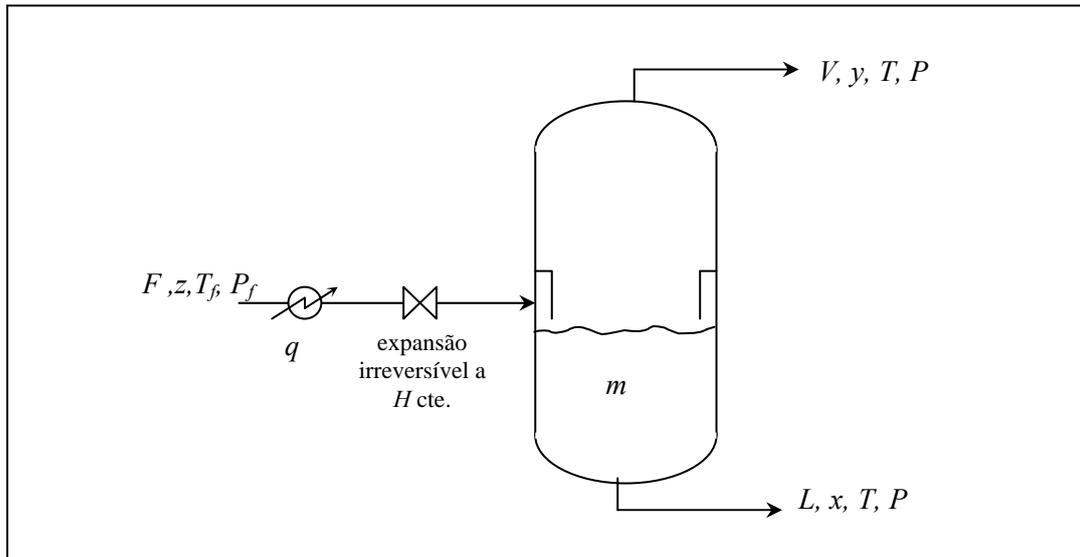


Figura 2.17. Flash multicomponente (base molar).

- Considerações:
- dinâmica da fase vapor desprezada
 - equilíbrio termodinâmico (estágio ideal)
 - $\Delta U \approx \Delta H$
 - sem arraste de gotas
 - sem perdas de calor
 - mistura perfeita em ambas as fases

Balanco de massa (base molar):

Global:
$$\boxed{\frac{dm}{dt} = F - V - L} \quad (1)$$

Componente:
$$\boxed{\frac{d}{dt}(m x_i) = F z_i - V y_i - L x_i} \quad (2) \quad i = 1, 2, \dots, C$$

Equilíbrio:
$$\boxed{y_i = K_i x_i} \quad (3)$$

$$K_i = f(T, P, x, y)$$

Balanco de energia:
$$\boxed{\frac{d}{dt}(m h) = F h_f + q - V H - L h} \quad (4)$$

Entalpias: $h = f(T, P, x)$

$H = f(T, P, y)$

$h_f = f(T_f, P_f, z)$

Forças motrizes: F, z, T_f, q, P_f

Variáveis a determinar: $L, V, T, P, x, y, m \Rightarrow 5 + 2C$

Equações: $2 + 2C$

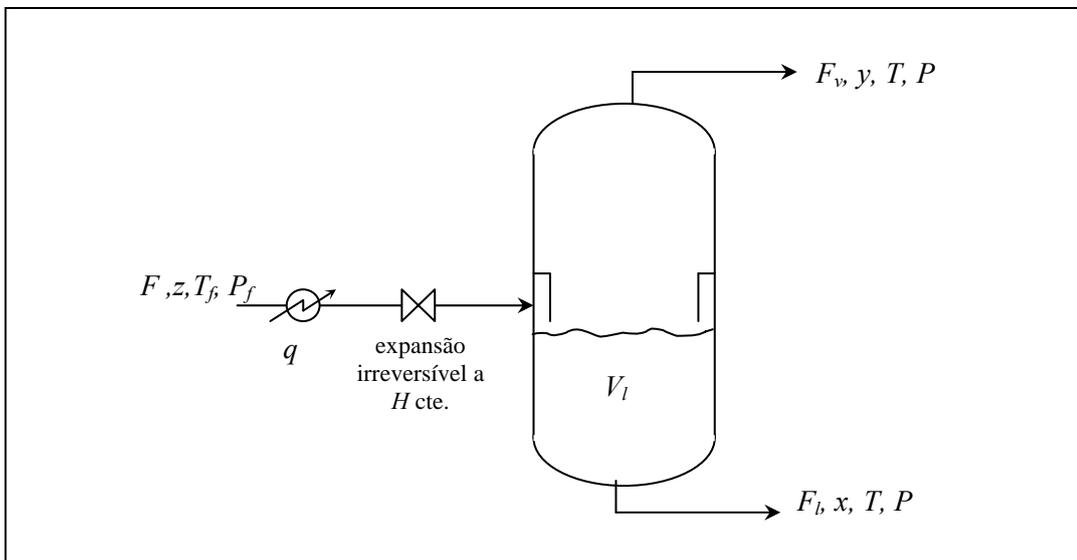


Figura 2.18. Flash multicomponente (base mássica).

Balanco de massa (base mássica):

Global:
$$\frac{d(\rho_l V_l)}{dt} = F_f \rho_f - F_v \rho_v - F_l \rho_l \quad (1)$$

Componente:
$$\frac{d}{dt} \left(\frac{V_l \rho_l x_i}{\hat{M}_l} \right) = \underbrace{\frac{F_f \rho_f}{\hat{M}_f}}_{\text{taxa molar}} z_i - \frac{F_v \rho_v y_i}{\hat{M}_v} - \frac{F_l \rho_l x_i}{\hat{M}_l} \quad (2) \quad i = 1, 2, \dots, C$$

Massas molares: $\hat{M}_l = \sum_{i=1}^c x_i \bar{M}_i ; \quad \hat{M}_v = \sum_{i=1}^c y_i \bar{M}_i ; \quad \hat{M}_f = \sum_{i=1}^c z_i \bar{M}_i$

$$w_i = \frac{x_i \bar{M}_i}{\sum_j x_j \bar{M}_j} \quad \left(w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{n_i \bar{M}_i}{\sum_j n_j \bar{M}_j} = \frac{x_i \bar{M}_i}{\sum_j x_j \bar{M}_j} \right) \quad (\text{fração mássica})$$

Equilíbrio: $y_i = K_i x_i$ (3)

$$K_i = f(T, P, x, y)$$

Balço de energia: $\frac{d}{dt}(V_l \rho_l h) = F_f \rho_f h_f + q - F_v \rho_v H - F_l \rho_l h$ (4)

Massas específicas: $\rho_l = f(T, P, x)$

$$\rho_v = f(T, P, y)$$

$$\rho_f = f(T_f, P_f, z)$$

Entalpias: $h = f(T, P, x)$

$$H = f(T, P, y)$$

$$h_f = f(T_f, P_f, z)$$

Forças motrizes: F_f, z, T_f, q, P_f

Variáveis a determinar: $F_b, F_v, T, P, x, y, V_L \Rightarrow 5 + 2C$

Equações: $2 + 2C$

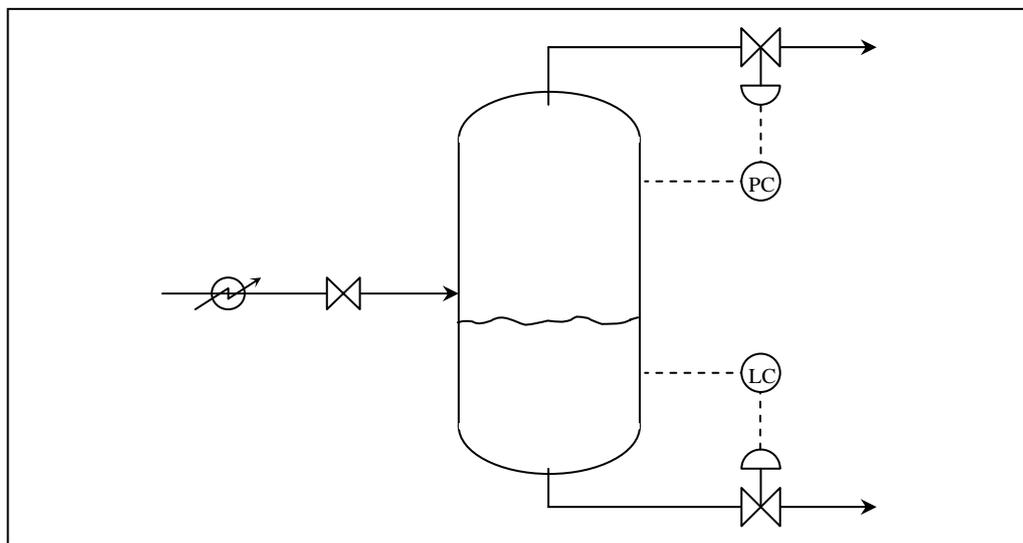


Figura 2.19. Estrutura de controle do flash multicomponente.

$$F_v = f(P) \quad (5)$$

$$F_l = f(V_l) \quad (6)$$

$$\Rightarrow 4 + 2C \text{ equações}$$

\Rightarrow Frações molares: $\sum_{i=1}^C x_i = 1$ (7) $\Rightarrow 5 + 2C$ equações

Coluna de Destilação

– Multicomponente.

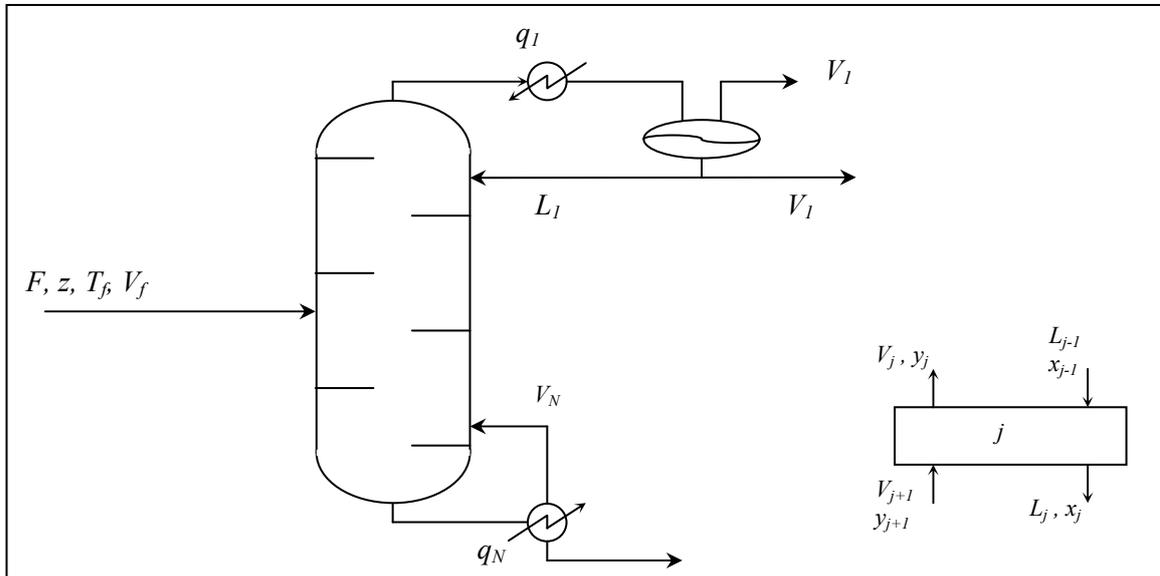


Figura 2.20. Coluna de destilação multicomponente.

Considerações:

- estágios adiabáticos (exceto condensador e reboiler)
- condensador e reboiler parciais e ideais (equilíbrio termodinâmico)
- mistura perfeita em ambas as fases
- retenção de vapor desprezível
- $\Delta U \approx \Delta H$
- líquido e vapor nos produtos estão em equilíbrios térmico e mecânico, mas não em equilíbrio químico
- atrasos de tempo das linhas de líquido e vapor de topo desprezíveis

Balço de massa:

Condensador

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Global:} \quad \frac{d(m_1 + M_1)}{dt} = V_2 - L_1 - U_1 - V_1 \cong \frac{dm_1}{dt} \\ \text{Componente:} \quad \frac{d(m_1 x_{i,1} + M_1 y_{i,1})}{dt} = V_2 y_{i,2} - L_1 x_{i,1} - U_1 x_{i,1} - V_1 y_{i,1} \cong \frac{d(m_1 x_{i,1})}{dt} \\ \quad \quad \quad i = 1, \dots, C \end{array} \right.$$

Pratos internos

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Global:} \quad \frac{dm_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j; \\ \quad \quad \quad j = 2, 3, \dots, s-1, s+1, \dots, N-1 \\ \text{Componente:} \quad \frac{d(m_j x_{i,j})}{dt} = L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} \\ \quad \quad \quad i = 1, \dots, C \end{array} \right.$$

Pratos de alimentaço

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Global:} \quad \frac{dm_s}{dt} = L_{s-1} + V_{s+1} + F - L_s - V_s \\ \text{Componente:} \quad \frac{d(m_s x_{i,s})}{dt} = L_{s-1} x_{i,s-1} + V_{s+1} y_{i,s+1} + F z_i - L_s x_{i,s} - V_s y_{i,s} \\ \quad \quad \quad i = 1, \dots, C \end{array} \right.$$

Refervedor

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Global:} \quad \frac{dm_N}{dt} = L_{N-1} - L_N - V_N \\ \text{Componente:} \quad \frac{d(m_N x_{i,N})}{dt} = L_{N-1} x_{i,N-1} - L_N x_{i,N} - V_N y_{i,N} \\ \quad \quad \quad i = 1, \dots, C \end{array} \right.$$

Balço de energia:

$$\text{Condensador:} \quad \frac{d(m_1 h_1)}{dt} = V_2 H_2 - (L_1 + U_1) h_1 - V_1 H_1 + q_1$$

Pratos internos:
$$\frac{d(m_j h_j)}{dt} = L_{j-1} h_{j-1} + V_{j+1} H_{j+1} - L_j h_j - V_j H_j$$

$$j = 2, \dots, N-1 \quad (j \neq s)$$

Prato de alimentação:
$$\frac{d(m_s h_s)}{dt} = L_{s-1} h_{s-1} + V_{s+1} H_{s+1} + F h_f - L_s h_s - V_s H_s$$

Refervedor:
$$\frac{d(m_N h_N)}{dt} = L_{N-1} h_{N-1} - L_N h_N - V_N H_N + q_N$$

Equilíbrio:
$$\left. \begin{aligned} y_{i,j}^* &= K_{i,j} x_{i,j} \\ K_{i,j} &= f(T_j, P_j, y_j^*, x_j) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &i = 1, 2, \dots, C \\ &j = 1, 2, \dots, N \end{aligned}$$

Eficiência:
$$\left. \begin{aligned} y_{i,j} &= y_{i,j}^* \\ y_{i,j} &= E_{i,j}^M y_{i,j}^* + (1 - E_{i,j}^M) y_{i,j+1} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &i = 1, 2, \dots, C \\ &j = 2, 3, \dots, N-1 \end{aligned}$$

$$y_{i,N} = y_{i,N}^*$$

Frações molares:
$$\sum_{i=1}^C x_{i,j} = 1 \quad j = 1, 2, \dots, N$$

Entalpias:
$$h_j = f(T_j, P_j, x_j) \quad j = 1, 2, \dots, N$$

$$H_j = f(T_j, P_j, y_j)$$

$$h_f = f(T_f, P_f, z)$$

Forças motrizes: F, z, T_f, P_f

Variáveis a determinar: $m, L, V, U_b, x, y, y^*, q_b, q_N, T, P$

$\Rightarrow 3 + 5N + 3N.C$

Equações: $\frac{3N + 3N.C}{3 + 2N}$ (?)

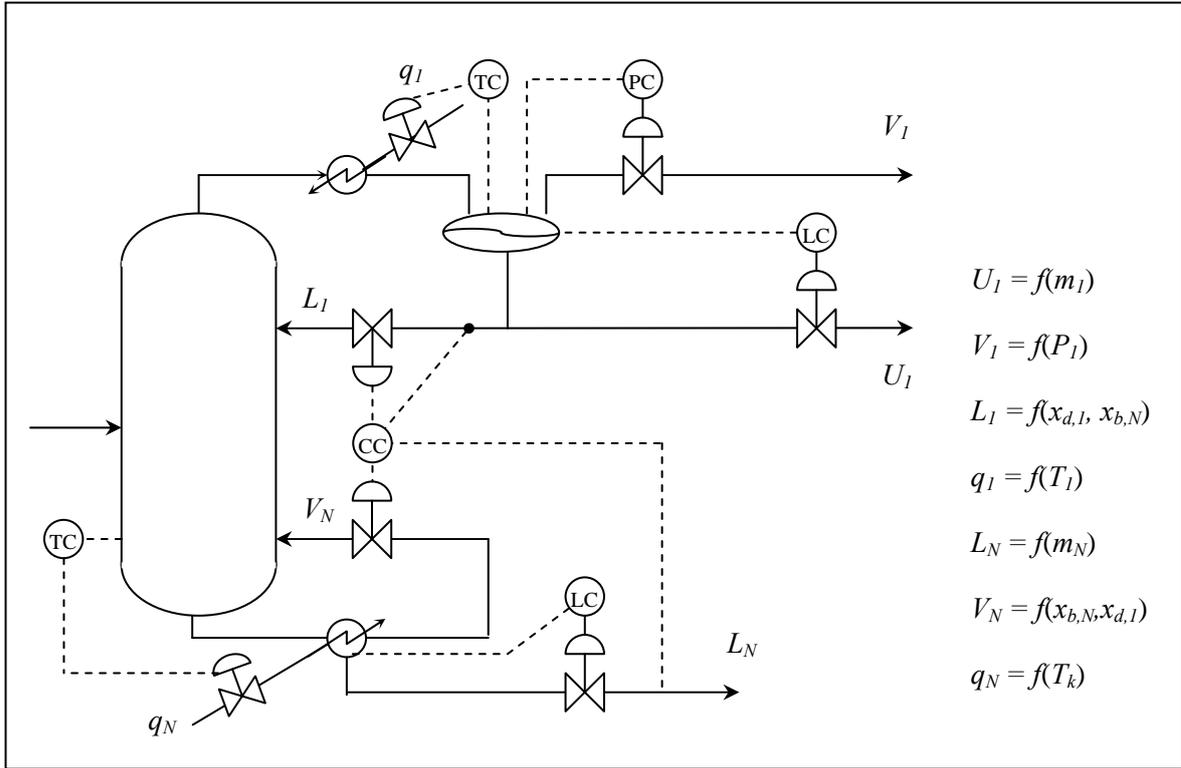


Figura 2.21. Estrutura de controle da coluna de destilação multicomponente.

Equações: $7 + 3N + 3N.C$

⇒ Faltam: $2N - 4$

Hidrodinâmica: $L_j = f(m_j, V_j, x_j, T_j, P_j)$ $j = 2, 3, \dots, N - 1$

$V_j = f(P_j, P_{j+1}, y_j, T_j)$ $j = 2, 3, \dots, N - 1$

Exemplo: $V_j = K_p \sqrt{\frac{P_{j+1} - P_j}{\bar{\rho}_{vj}}}$, onde K_p é o coeficiente de queda de pressão (depende do tipo de prato)

$$L_j = K_1 \frac{\bar{\rho}_j}{\hat{M}_j} \left(K_2 m_j \frac{\hat{M}_j}{\bar{\rho}_j} - K_3 \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Francis} \begin{cases} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{cases} \begin{array}{l} \text{dependem} \\ \text{das dimensões} \\ \text{da coluna} \end{array}$$

$$(\bar{\rho}_j)^{-1} = \sum_{i=1}^C x_{i,j} (\rho_j)^{-1} ; \quad \hat{M}_j = \sum_{i=1}^C x_{i,j} \hat{M}_i$$

Equações: $3 + 5N + 3N.C$

3.1 Métodos Numéricos para Solução de Equações Algébricas

Exemplo 3.1. Considerando o problema do CSTR não-isotérmico:

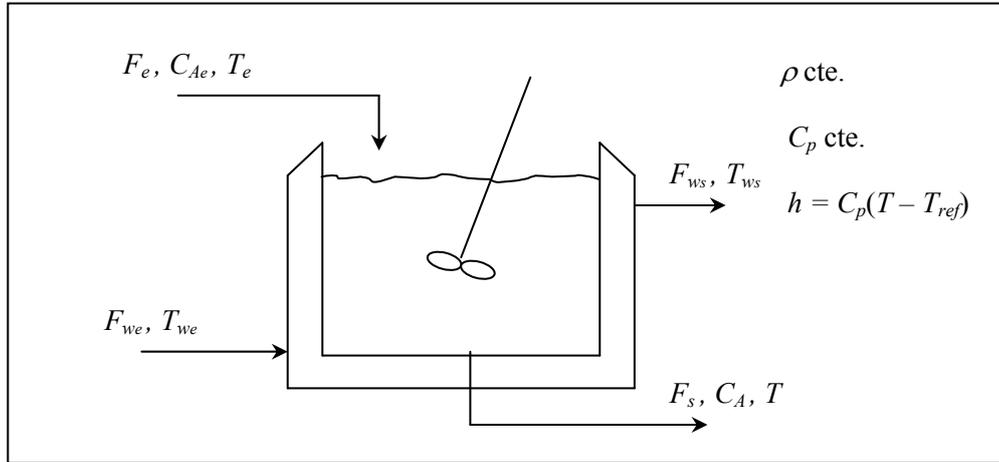


Figura 3.1. CSTR não-isotérmico.

para uma reação de primeira ordem do tipo:

$$r_A = kC_A, \quad \text{onde } k = k_0 \exp(-E/RT)$$

tem-se as equações do modelo:

$$\frac{dV}{dt} = F_e - F_s$$

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = F_e C_{Ae} - F_s C_A - r_A V$$

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = F_e \rho C_p (T_e - T) + (-\Delta H_r) r_A V - UA_t (T - T_w)$$

no estado estacionário: $F_e = F_s = F$

$$\frac{F}{V} (C_{Ae} - C_A) = r_A = kC_A$$

$$\frac{F}{V} (T - T_e) + \frac{UA_t}{\rho C_p V} (T - T_w) = \frac{(-\Delta H_r) r_A}{\rho C_p} = \frac{(-\Delta H_r) k C_A}{\rho C_p}$$

definindo $\tau \equiv \frac{V}{F}$ como o tempo de residência médio no reator

$$C_A = \frac{C_{Ae}}{1+k\tau} \quad \text{e}$$

$$\frac{1}{\tau}(T-T_e) + \frac{UA_t}{\rho C_p V}(T-T_w) = \frac{(-\Delta H_r)C_{Ae}k}{\rho C_p(1+k\tau)}$$

definindo: $\beta_w \equiv \frac{UA_t\tau}{\rho C_p V}$ e $\alpha_r \equiv \frac{(-\Delta H_r)C_{Ae}}{\rho C_p T_e}$

tem-se $\frac{(T-T_e)}{T_e} + \beta_w \frac{(T-T_w)}{T_e} = \alpha_r \frac{k\tau}{1+k\tau}$

$$\begin{aligned} k &= k_0 \exp(-E/RT) \\ k_e &= k_0 \exp(-E/RT_e) \Rightarrow \frac{k}{k_e} = \exp\left[\frac{-E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_e}\right)\right] \end{aligned}$$

assim: $k = k_e \exp\left[-\gamma\left(\frac{T_e}{T} - 1\right)\right]$ onde $\gamma \equiv \frac{E}{RT_e}$

fazendo $x \equiv \frac{T-T_e}{T_e}$: $x + \beta_w x + \beta_w \frac{(T_e - T_w)}{T_e} = \alpha_r \frac{k\tau}{1+k\tau}$

$$\frac{T}{T_e} = x+1 \Rightarrow \frac{T_e}{T} = \frac{1}{x+1}$$

$$k = k_e \exp\left(\frac{\gamma x}{1+x}\right)$$

finalmente: $D_a \equiv k_e \tau$ (n° de Damköhler)

$$\frac{\beta_w}{1+\beta_w} \left(\frac{T_w - T_e}{T_e}\right) \equiv \beta$$

$$\frac{\alpha_r}{1+\beta_w} \equiv \alpha$$

$$x = \beta + \alpha \frac{D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)}{1 + D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)}$$

Exemplo 3.2.

$$x = -0,1 + \frac{0,025 \exp\left(\frac{20x}{1+x}\right)}{1 + 0,1 \exp\left(\frac{20x}{1+x}\right)}$$

$$f(x) = x - \beta + \alpha \frac{D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)}{1 + D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)} = 0$$

$f(x) = 0 \Rightarrow$ Equação algébrica a uma variável

linear: $f(x) = ax - b \Rightarrow x = \frac{b}{a}$

Exemplo 3.3. $\alpha = 0$ (sem geração de calor) $\Rightarrow f(x) = x - \beta$

$$x = \beta$$

$$x = \frac{\beta_w}{1 + \beta_w} \left(\frac{T_w - T_e}{T_e} \right) = \frac{T - T_e}{T_e}$$

$$(T - T_e)(1 + \beta_w) = \beta_w(T_w - T_e)$$

$$(T - T_e) = \beta_w(T_w - T)$$

$$\rho C_p F (T - T_e) = UA_t (T_w - T)$$

não linear: $f(x) = 0$

- solução analítica
- substituições sucessivas (substituição direta ou iteração de ponto fixo)
- Newton
- Newton modificado
- Newton-secante
- Regula falsi
- Regula falsi modificado
- Bisseção (dicotomia)
- Continuação

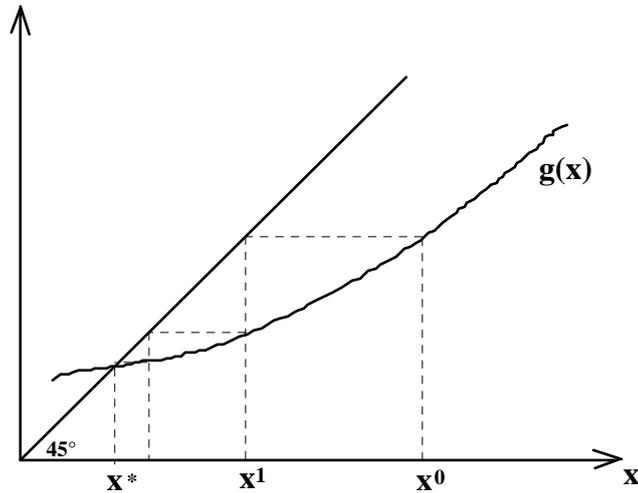
Substituições sucessivas (ou iterações de ponto fixo)

O processo iterativo é aplicado à equação algébrica na forma modificada

$$x = g(x)$$

da equação $f(x) = 0$, que pode ser obtida por um rearranjo interno desta equação ou pela simples adição de x em ambos os lados da igualdade. Assim,

$$x^{k+1} = g(x^k) \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots$$



que convergirá para a solução x^* se, para alguma constante $0 < \rho < 1$,

$$|g(x^k) - g(x^*)| \leq \rho |x^k - x^*|$$

Isto é, se $g(x)$ for um mapeamento contrativo. Esta relação pode ser vista expandindo $f(x) = x - g(x)$ em série de Taylor em torno da solução x^* e truncando no segundo termo:

$$x - g(x) = f(x) \approx f(x^*) + f'(x^*)(x - x^*) = (1 - g'(x^*))(x - x^*)$$

como $f(x^*) = 0$, tem-se

$$x - g(x) \approx (x - x^*) - g'(x^*)(x - x^*)$$

como x^* é um ponto fixo, $x^* = g(x^*)$, obtém-se

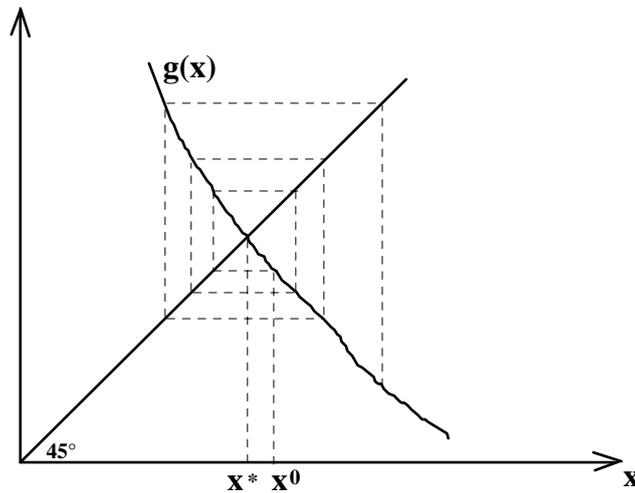
$$g(x) - g(x^*) \approx g'(x^*)(x - x^*)$$

aplicando o módulo nesta expressão e comparando com a desigualdade acima, chega-se a:

$$|g(x) - g(x^*)| \approx |g'(x^*)|(x - x^*)|$$

$$|g'(x^*)| \leq \rho < 1$$

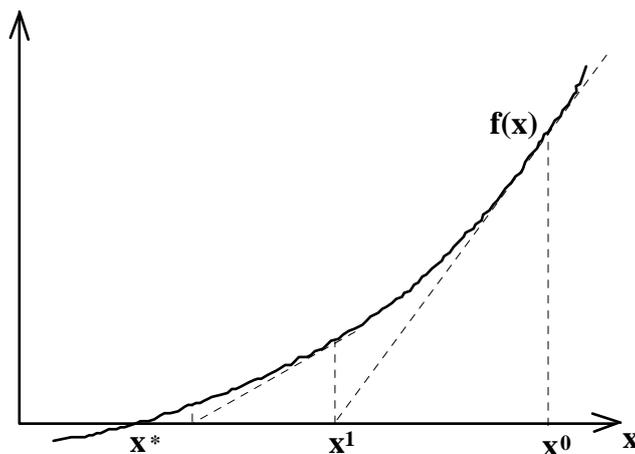
Portanto, se $|g'(x^*)| \geq 1$ o processo iterativo não converge, como por exemplo:



Newton

O processo iterativo é aplicado diretamente sobre a equação algébrica $f(x) = 0$ na forma:

$$x^{k+1} = x^k - \frac{f(x^k)}{f'(x^k)}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$



Isto é, a função é linearizada em torno da estimativa inicial e o próximo ponto é encontrado de modo a satisfazer esta função linearizada. Diferente da convergência do método das substituições sucessivas, que converge linearmente (pois $|x^{k+1} - x^*| \leq \rho |x^k - x^*|$ para $0 < \rho < 1$), o método de Newton converge quadraticamente:

$$|x^{k+1} - x^*| \leq \rho |x^k - x^*|^2$$

onde $0 < \rho < 1$. Para verificar tal convergência, expande-se $f(x^k)$ em torno da solução x^* :

$$f(x^k) \approx f(x^*) + f'(x^*)(x^k - x^*) + \frac{f''(x^*)}{2}(x^k - x^*)^2$$

e substitui-se esta expressão na equação de Newton, considerando que x^k esteja próximo da solução de modo que se pode fazer a aproximação $f'(x^k) \approx f'(x^*)$. Aplicando-se o módulo na equação resultante, chega-se a:

$$|x^{k+1} - x^*| \approx \left| \frac{f''(x^*)}{2f'(x^*)} \right| |x^k - x^*|^2$$

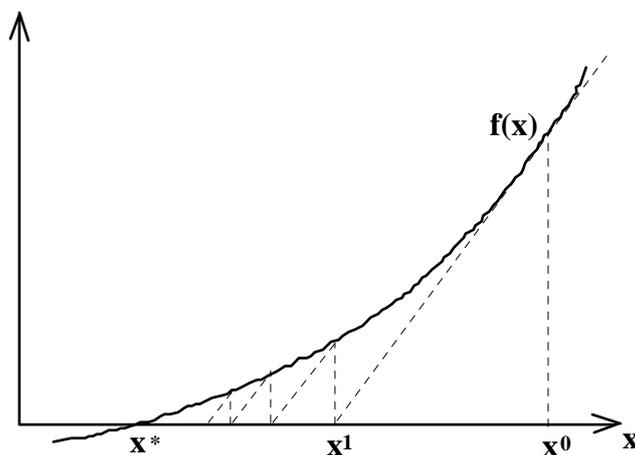
onde $\left| \frac{f''(x^*)}{2f'(x^*)} \right| \leq \rho < 1$.

Newton modificado

Uma modificação simples no método de Newton é considerar constante a derivada da função $f(x)$ durante todo, ou parte, do processo iterativo:

$$x^{k+1} = x^k - \frac{f(x^k)}{f'(x^m)}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

onde $m \leq k$. Se $m = 0$, todas as retas que interceptam a função $f(x)$ nos pontos das iterações são paralelas.



Esta modificação tem a vantagem de calcular um número menor de derivadas da função, mas apresenta uma menor taxa de convergência.

Modificações de ordens mais elevadas, que convergem mais rapidamente, baseiam-se na expansão em série de Taylor de $f(x)$ truncada no terceiro termo:

$$f(x^*) \approx f(x) + f'(x)\Delta x + \frac{f''(x)}{2}\Delta x^2 = 0$$

$$\text{a) } \Delta x = \frac{-f(x) - \frac{f''(x)}{2}\overline{\Delta x}^2}{f'(x)} \quad (\text{isolando o } \Delta x \text{ do termo de primeira ordem})$$

$$\text{b) } \Delta x = \frac{-f(x)}{f'(x) + \frac{f''(x)}{2}\overline{\Delta x}} \quad (\text{fatorando o } \Delta x \text{ dos termos de } 1^{\text{a}} \text{ e } 2^{\text{a}} \text{ ordens})$$

A escolha de $\overline{\Delta x}$ é que vai determinar o tipo de modificação do método de Newton. No caso $\overline{\Delta x} = 0$ tem-se o método clássico de Newton.

Usando o método de Newton para definir $\overline{\Delta x}$, isto é,

$$\overline{\Delta x} = -\frac{f(x)}{f'(x)}$$

chega-se a:

$$\text{caso a) } \Delta x = -\frac{f(x)}{f'(x)} \left(1 + \frac{f(x)f''(x)}{2(f'(x))^2} \right)$$

$$\text{caso b) } \Delta x = -\frac{f(x)}{f'(x)} \left/ \left(1 - \frac{f(x)f''(x)}{2(f'(x))^2} \right) \right.$$

Outra forma de definir $\overline{\Delta x}$ é através da solução da equação do segundo grau em Δx resultante da expansão em série de Taylor:

$$\overline{\Delta x} = -\frac{f'(x)}{f''(x)} \left(1 \mp \sqrt{1 - 2 \frac{f(x)f''(x)}{(f'(x))^2}} \right)$$

e substituir esta expressão nos casos (a) e (b) definidos acima, ou usá-la diretamente para o cálculo de Δx .

Newton-secante

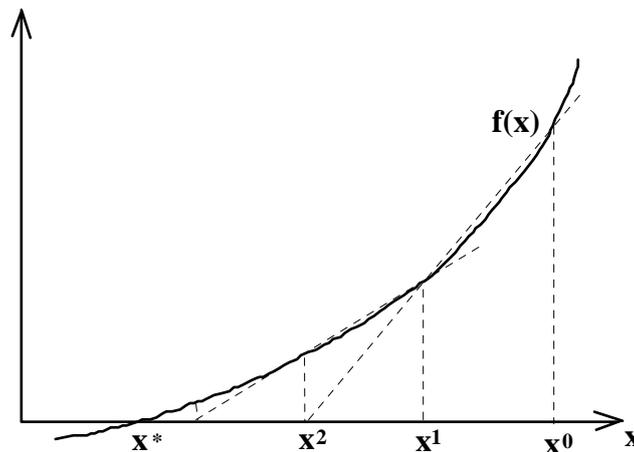
O método de Newton-secante baseia-se na aproximação da derivada da função $f(x)$, que aparece no método clássico de Newton, pela equação de diferenças à esquerda:

$$f'(x^k) = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x^k} \approx \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x^k) - f(x^{k-1})}{x^k - x^{k-1}}$$

resultando no seguinte processo iterativo:

$$x^{k+1} = x^k - f(x^k) \frac{x^k - x^{k-1}}{f(x^k) - f(x^{k-1})}, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

sendo, neste caso, necessários dois pontos para iniciar as iterações (x^0 e x^1), pois a equação da reta descrita pelo processo iterativo é definida pela passagem por dois pontos, ao passo que no método de Newton a equação da reta é definida por um ponto e a tangente neste ponto.



A convergência deste método é super-linear, isto é, mais rápida que a convergência linear do método das substituições sucessivas e mais lenta que a convergência quadrática do método de Newton, possuindo a seguinte forma:

$$|x^{k+1} - x^*| \leq \rho |x^k - x^*|^{1,618}, \quad \text{onde } 0 < \rho < 1.$$

Regula falsi

O método da regra falsi (ou posição falsa) é uma modificação do método de Newton-secante, onde a derivada da função $f(x)$ é grosseiramente aproximada pela equação das diferenças em relação a um ponto fixo:

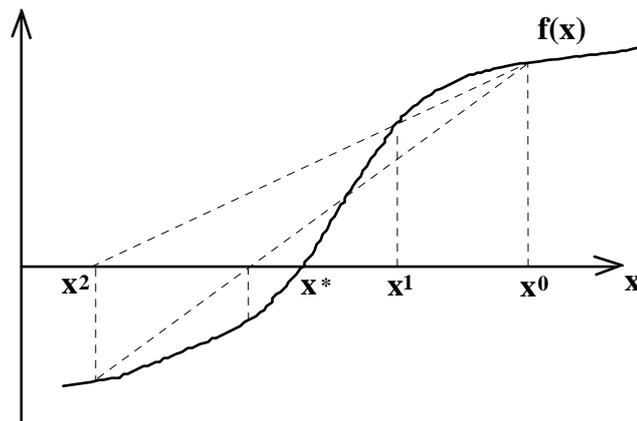
$$f'(x^k) = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x^k} \approx \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x^k) - f(x^0)}{x^k - x^0}$$

resultando no seguinte processo iterativo:

$$x^{k+1} = x^k - f(x^k) \frac{x^k - x^0}{f(x^k) - f(x^0)}, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

ou reescrevendo de outra forma:

$$x^{k+1} = \frac{x^0 f(x^k) - x^k f(x^0)}{f(x^k) - f(x^0)}, \quad k = 1, 2, 3, \dots$$



Regula falsi modificado

Ao invés de manter fixo o ponto base para o cálculo da aproximação da derivada da função $f(x)$, o método da regra falsi modificado (ou método de Wegstein) atualiza este ponto de acordo com a posição do ponto obtido em cada iteração. Assim, o processo iterativo apresenta a seguinte forma:

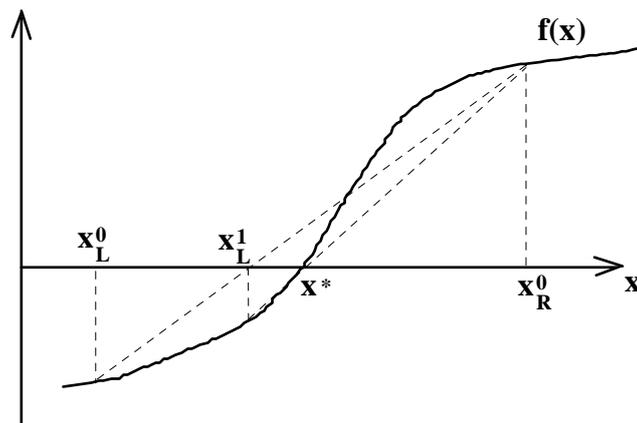
$$x^{k+1} = \frac{x_L^k f(x_R^k) - x_R^k f(x_L^k)}{f(x_R^k) - f(x_L^k)}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

onde

$$x_R^k = \begin{cases} x^k & \text{se } \text{sign}(f(x^k)) = \text{sign}(f(x_R^{k-1})) \\ x_R^{k-1} & \text{caso contrário} \end{cases}$$

$$x_L^k = \begin{cases} x^k & \text{se } \text{sign}(f(x^k)) = \text{sign}(f(x_L^{k-1})) \\ x_L^{k-1} & \text{caso contrário} \end{cases}$$

e os pontos iniciais x_L^0 e x_R^0 devem satisfazer a condição: $\text{sign}(f(x_L^0)) = -\text{sign}(f(x_R^0))$, onde a função $\text{sign}(f(x))$ fornece o sinal da função $f(x)$.



Bisseção

O método da biseção é uma forma bastante simplificada do método de Wegstein, onde o cálculo de x^{k+1} é uma simples média aritmética dos pontos x_L e x_R :

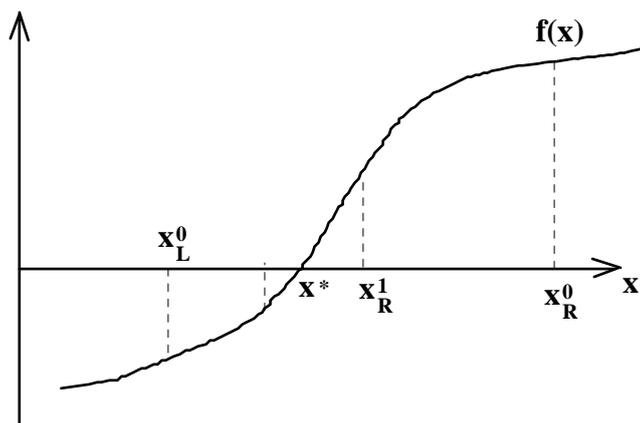
$$x^{k+1} = \frac{x_R^k + x_L^k}{2}, \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

onde

$$x_R^k = \begin{cases} x^k & \text{se } \text{sign}(f(x^k)) = \text{sign}(f(x_R^{k-1})) \\ x_R^{k-1} & \text{caso contrário} \end{cases}$$

$$x_L^k = \begin{cases} x^k & \text{se } \text{sign}(f(x^k)) = \text{sign}(f(x_L^{k-1})) \\ x_L^{k-1} & \text{caso contrário} \end{cases}$$

e os pontos iniciais x_L^0 e x_R^0 devem satisfazer a condição: $\text{sign}(f(x_L^0)) = -\text{sign}(f(x_R^0))$, onde a função $\text{sign}(f(x))$ fornece o sinal da função $f(x)$.



O número máximo de bisseções que devem ser efetuadas para obter uma precisão desejada é dado por:

$$n = \log_2 \left(\frac{|x_R^0 - x_L^0|}{\varepsilon} \right)$$

onde ε é a precisão desejada.

Continuação

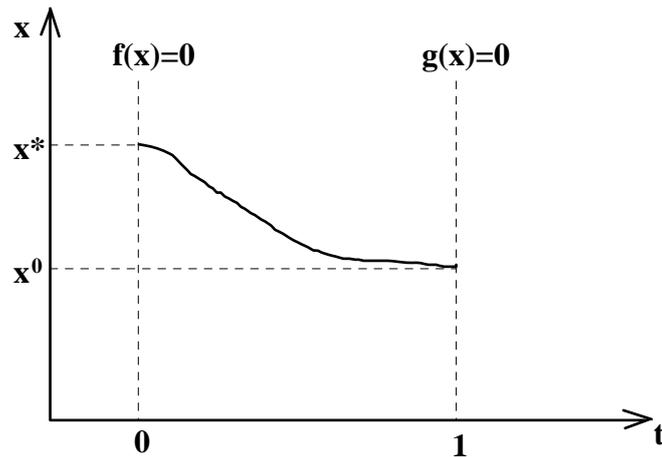
O método da continuação é uma variação do método de Newton, com condições de convergência mais fortes, baseado na variação contínua de um parâmetro na função. Quando este parâmetro representa uma combinação entre a função $f(x)$ e uma outra função conhecida e de fácil solução tem-se o método da continuação homotópica (ou método da homotopia). O tipo mais comum de homotopia é a função convexa:

$$h(x; t) = (1 - t) f(x) + t g(x) = 0$$

onde $g(x)$ é uma função com solução conhecida e o parâmetro $t \in [0, 1]$. É fácil observar que

$$h(x; 1) = g(x) \text{ e } h(x; 0) = f(x)$$

e, portanto, fazendo o parâmetro t variar de 1 a 0 parte-se de um ponto com solução conhecida em direção a uma solução de $f(x)$. As soluções de $h(x; t)$ são funções de t , isto é, $x^* = x^*(t)$, com $x^*(1)$ sendo a solução de $g(x)$ e $x^*(0)$ a solução de $f(x)$.



Uma escolha razoável para $g(x)$ é $g(x) = f'(x^0)(x - x^0)$, conhecida como homotopia *affine*, que representa uma linearização em torno do ponto x^0 .

Outra definição da função $h(x;t)$ é a homotopia de Newton:

$$h(x;t) = f(x) - t f(x^0)$$

onde $g(x) = f(x) - f(x^0)$, com a mesma solução da anterior, isto é, $x^*(1) = x^0$.

Exemplo 3.4. Substituição sucessivas:

$$x = \beta + \alpha \underbrace{\frac{D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)}{1 + D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)}}_{g(x)}$$

$$g'(x) = \frac{\alpha \gamma}{(1+x)^2} \frac{D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)}{\left[1 + D_a \exp\left(\gamma \frac{x}{1+x}\right)\right]^2}$$

Para o caso de uma reação de ordem n :

$$r_A = k C_A^n, \text{ onde } k = k_0 \exp(-E/RT)$$

$$\frac{F}{V}(C_{Ae} - C_A) = r_A = k C_A^n$$

$$\frac{F}{V}(T - T_e) + \frac{UA_t}{\rho C_p V}(T - T_w) = \frac{(-\Delta H_r) r_A}{\rho C_p} = \frac{(-\Delta H_r) k C_A^n}{\rho C_p}$$

$$\frac{F}{V}(T - T_e) + \frac{UA_t}{\rho C_p V}(T - T_w) = \frac{F(-\Delta H_r)}{\rho C_p V}(C_{Ae} - C_A)$$

$$C_A = C_{Ae} - \frac{\rho C_p}{(-\Delta H_r)}(T - T_e) - \frac{UA_t}{(-\Delta H_r)F}(T - T_w)$$

$$\frac{F}{V}(T - T_e) + \frac{UA_t}{\rho C_p V}(T - T_w) = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} k \left[C_{Ae} - \frac{\rho C_p}{(-\Delta H_r)}(T - T_e) - \frac{UA_t}{(-\Delta H_r)F}(T - T_w) \right]^n$$

ou

$$x_1 = \frac{C_A}{C_{Ae}} \quad \text{e} \quad x_2 = \frac{T - T_e}{T_e}$$

$$(1 - x_1) = k \tau C_{Ae}^{n-1} x_1^n = D_a C_{Ae}^{n-1} x_1^n \exp\left(\gamma \frac{x_2}{1 + x_2}\right)$$

$$x_2 = \beta + \alpha(1 - x_1)$$

Sistemas de equações algébricas resultante:

$$F(x) = \begin{bmatrix} f_1(x_1, x_2) \\ f_2(x_1, x_2) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 - x_1 - D_a C_{Ae}^{n-1} x_1^n \exp\left(\gamma \frac{x_2}{1 + x_2}\right) \\ x_2 - \beta - \alpha(1 - x_1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Sistemas lineares

$$F(x) = Ax - b \quad \Rightarrow \quad x = A^{-1}b$$

Exemplo 3.5. $\alpha = 0$ (sem geração de calor)

$D_a = 0$ (sem reação)

$$F(x) = \begin{bmatrix} 1 - x_1 \\ x_2 - \beta \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \quad A = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad b = \begin{bmatrix} 1 \\ -\beta \end{bmatrix}$$

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \Rightarrow \quad x = \begin{bmatrix} 1 \\ \beta \end{bmatrix}$$

Existe uma grande variedade de métodos para solução de sistemas lineares, sendo muitos deles dependentes da estrutura da matriz A (matriz densa, esparsa, simétrica, bloco-diagonal, etc.). Os métodos mais conhecidos para solução de sistemas lineares são:

métodos diretos:

- eliminação Gaussiana
- fatorizações (LU, LL^T , LDL^T , QR, ...)
- método de Thomas

métodos iterativos:

- método de Jacobi
- método de Gauss-Seidel
- métodos SOR
- minimização

Métodos diretos para sistemas equações lineares

Eliminação Gaussiana

O propósito da eliminação Gaussiana é reduzir a matriz A a uma estrutura triangular (métodos de triangularização) ou diagonal (método de Gauss-Jordan) através de operações da álgebra elementar. Um dos diversos algoritmos de eliminação Gaussiana é o seguinte:

$$\left. \begin{array}{l} k = 1, \dots, N \\ j = k, \dots, N+1 \\ i = 1, \dots, N (\neq k) \end{array} \right\} \begin{cases} a_{kj} \leftarrow \frac{a_{kj}}{a_{kk}} \\ a_{ij} \leftarrow a_{ij} - a_{ik} a_{kj} \end{cases} \quad (\text{Gauss-Jordan})$$

$$\left. \begin{array}{l} k = 1, \dots, N-1 \\ j = k+1, \dots, N+1 \\ i = k+1, \dots, N \end{array} \right\} \begin{cases} a_{kj} \leftarrow \frac{a_{kj}}{a_{kk}} \\ a_{ij} \leftarrow a_{ij} - a_{ik} a_{kj} \end{cases} \quad (\text{triangularização SAXPY})$$

onde a_{ij} são os elementos da matriz aumentada: $\tilde{A} = [A \ b]$. No caso do método de Gauss-Jordan, a solução é encontrada na $(N+1)$ -ésima coluna da matriz aumentada, após as operações de eliminação Gaussiana. Nos métodos de triangularização é necessário ainda realizar operações de substituição (para matriz triangular inferior) ou retro-substituição (para matriz triangular superior), isto é,

$$x_1 = \frac{a_{1,N+1}}{a_{1,1}}, \quad x_i = \frac{1}{a_{i,i}} \left(a_{i,N+1} - \sum_{j=1}^{i-1} a_{i,j} x_j \right), \quad i = 2, \dots, N \quad \text{substituição}$$

$$x_N = \frac{a_{N,N+1}}{a_{N,N}}, \quad x_i = \frac{1}{a_{i,i}} \left(a_{i,N+1} - \sum_{j=i+1}^N a_{i,j} x_j \right), \quad i = N-1, \dots, 1 \quad \text{retro-substituição}$$

De modo a evitar prováveis divisões por zero (dos elementos a_{kk}) e também garantir a estabilidade numérica do algoritmo (devido a problemas de arredondamento), faz-se necessário o uso de técnicas de **pivotamento**. Pivotamentos são operações de trocas de linhas e/ou colunas de modo a obter uma matriz tendo na diagonal elementos com maior valor absoluto. Quando são efetuadas somente trocas de linhas, diz-se um **pivotamento parcial**. No **pivotamento total** tem-se trocas de linhas e colunas. As operações de pivotamento podem ser representadas por matrizes de permutações P e Q :

$$P A x = P B \quad (\text{pivotamento parcial})$$

$$P A Q Q^{-1} x = P B \quad (\text{pivotamento total})$$

Fatorização LU

O processo de fatorização LU decompõe a matriz A em uma matriz triangular inferior, L , e outra triangular superior, U , com elementos unitários na diagonal principal da matriz L (método de Doolittle) ou da matriz U (método de Crout):

$$A = L U$$

$$\left. \begin{array}{l} k = 1, \dots, N-1 \\ i = k+1, \dots, N \\ j = k+1, \dots, N \end{array} \right\} \begin{cases} a_{ik} \leftarrow \frac{a_{ik}}{a_{kk}} \\ a_{ij} \leftarrow a_{ij} - a_{ik} a_{kj} \end{cases} \quad (\text{Doolittle})$$

com uma posterior substituição: $Ly = b$

e uma retro-substituição: $Ux = y$

As principais vantagens da fatorização em relação a eliminação Gaussiana é a redução do número de operações de $\frac{2}{3}N^3 + O(N^2)$ para $\frac{1}{3}N^3 + O(N^2)$, e a manutenção das operações básicas na matriz fatorada (matriz L , na fatorização LU), que pode ser aplicada para diferentes vetores b .

Método de Thomas

Um caso particular, muito comum, de sistemas lineares, $Ax = b$, é o sistema tri-diagonal, que pode ser representado da forma:

$$a_i x_{i-1} + d_i x_i + c_i x_{i+1} = b_i, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

onde a é a sub-diagonal, d é a diagonal e c é a super-diagonal da matriz A , com os elementos $a_1 = 0$ e $c_N = 0$. A solução deste sistema pelo método de Thomas tem a forma:

$$x_N = q_N$$

$$x_{j-1} = q_{j-1} - p_{j-1} x_j, \quad j = 2, 3, \dots, N$$

onde

$$p_j = \frac{c_j}{d_j - a_j p_{j-1}} \quad \text{e} \quad q_j = \frac{b_j - a_j q_{j-1}}{d_j - a_j p_{j-1}}, \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Métodos iterativos para sistemas de equações lineares

Jacobi

É um método iterativo para a solução de sistemas lineares expresso, na forma matricial, por:

$$x^{k+1} = M x^k + c \quad , \quad k = 0,1,2,\dots$$

onde $M = D^{-1} B$, $c = D^{-1} b$, $B = D - A$. Sendo D a diagonal da matriz A . O método escrito para cada elemento do vetor x apresenta a seguinte forma:

$$x_i^{k+1} = \frac{b_i - \sum_{j=1(\neq i)}^N a_{ij} x_j^k}{a_{ii}} \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad \text{e} \quad k = 0,1,2,\dots$$

Gauss-Seidel

Este método é uma modificação do método de Jacobi, cujo princípio é de usar os novos valores de x tão logo eles estejam disponíveis. Neste caso a matriz $M = (D - L)^{-1} U$ e o vetor $c = (D - L)^{-1} b$, onde D , L e U são as matrizes diagonal, triangular inferior e triangular superior, respectivamente, extraídas da matriz $A = D - L - U$. O método escrito para cada elemento do vetor x apresenta a seguinte forma:

$$x_i^{k+1} = \frac{b_i - \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} x_j^{k+1} - \sum_{j=i+1}^N a_{ij} x_j^k}{a_{ii}} \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad \text{e} \quad k = 0,1,2,\dots$$

SOR

O método das sobre-relaxações sucessivas (SOR - *successive overrelaxation*) é uma variação do método de Gauss-Seidel pela introdução de um fator de relaxação (ω):

$$x_i^{k+1} = x_i^k + \omega (\hat{x}_i^{k+1} - x_i^k)$$

onde \hat{x}_i^{k+1} é proveniente do método de Gauss-Seidel. Tanto o método SOR, quanto o método de Gauss-Seidel, ao contrário do método de Jacobi, dependem da ordem em que as equações são resolvidas.

A convergência destes métodos iterativos é caracterizada pela matriz de iteração, M :

$$x^{k+1} = M x^k + c \quad , \quad k = 0,1,2,\dots$$

sendo convergentes se, e somente se, todos os valores característicos de M possuírem valor absoluto menor que 1. Uma condição suficiente para convergência é:

$$\|M\|_l < 1$$

onde

$$\|M\|_1 = \max_j \sum_{i=1}^N |m_{ij}| \quad \text{norma } \ell_1 \qquad \|M\|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_{ij}^2} \quad \text{norma } \ell_2$$

$$\|M\|_\infty = \max_i \sum_{j=1}^N |m_{ij}| \quad \text{norma } \ell_\infty$$

Um ponto importante sobre a solução de sistemas lineares é o bom ou mal condicionamento da matriz A . Se pequenas perturbações nos elementos da matriz A ou no processo de solução causarem pequenas perturbações no vetor solução, então o sistema é bem condicionado. Definindo $\kappa(A)$ como o número condicionador de A :

$$\kappa(A) = \|A\| \|A^{-1}\|$$

então $\kappa(A)$ pequeno significa um sistema bem condicionado, e $\kappa(A) > 20$ já representa sistemas mal condicionados.

Minimização

A solução de sistemas lineares também podem ser obtidas por técnicas de otimização, através da transformação do problema $A x = b$ em:

$$S(x) = (Ax - b)^T (Ax - b)$$

ou $S(x) = \frac{1}{2} x^T A x - b^T x$ no caso de A ser simétrica e positiva definida,

onde deseja-se encontrar x tal que $S(x)$ é mínimo.

Sistemas de equações não-lineares

$$F(x) = 0$$

- Solução analítica
- Substituições sucessivas
- Newton-Raphson
- Newton-Raphson modificado
- Continuação

Substituições sucessivas

Similarmente ao caso monovariável, o método das substituições sucessivas aplicado a sistemas de equações algébricas tem a forma:

$$x^{k+1} = G(x^k) \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

com critério de convergência também similar:

$$\|G(x^k) - G(x^*)\| \leq \rho \|x^k - x^*\| \quad , \quad 0 < \rho < 1.$$

Exemplo 3.6. Substituição sucessivas:

$$\begin{cases} x_1 = 1 - D_a C_{Ae}^{n-1} x_1^n \exp\left(\gamma \frac{x_2}{1+x_2}\right) = g_1(x_1, x_2) \\ x_2 = \beta - \alpha(1 - x_1) = g_2(x_1, x_2) \end{cases}$$

Newton-Raphson

A extensão do método de Newton ao caso multivariável implica na substituição da derivada da função $f(x)$ pela matriz das derivadas parciais de $F(x)$ com respeito a x , denominada de matriz Jacobiana, $J(x)$. Assim, o método de Newton-Raphson apresenta a seguinte forma:

$$x^{k+1} = x^k - [J(x^k)]^{-1} F(x^k) \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

onde $J_{ij}(x^k) = \frac{\partial F_i(x^k)}{\partial x_j}$. A solução do sistema linear resultante pode ser resolvido tanto por métodos diretos como por métodos iterativos.

Newton-Raphson modificado

Uma modificação no método de Newton-Raphson é manter a matriz Jacobiana fixa por um determinado número de iterações:

$$x^{k+1} = x^k - \alpha [J(x^m)]^{-1} F(x^k) \quad , \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

onde $m \leq k$ e $0 < \alpha \leq 1$. O parâmetro α , que depende da iteração, é usado para compensar o fato da matriz Jacobiana ser mantida fixa por algumas iterações. Obviamente, $\alpha = 1$ quando $m = k$.

Continuação

A extensão do método da continuação para sistemas de equações algébricas segue o mesmo caminho do método de Newton-Raphson.

3.2 Critérios de Convergência

Deseja-se $\|x^k - x^*\| \leq \varepsilon$, onde ε é a tolerância, o problema é que x^* não é conhecido.

- Critério do erro absoluto em x :

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \varepsilon$$

\Rightarrow Requer um conhecimento da ordem de grandeza de x^* .

- Critério do erro relativo em x :

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \varepsilon \|x^k\|$$

\Rightarrow Pode causar problemas quando $x^* \sim 0$.

- Critério do erro absoluto em $F(x)$:

$$\|F(x^{k+1}) - F(x^k)\| \leq \varepsilon$$

\Rightarrow Pode mascarar a convergência em x :

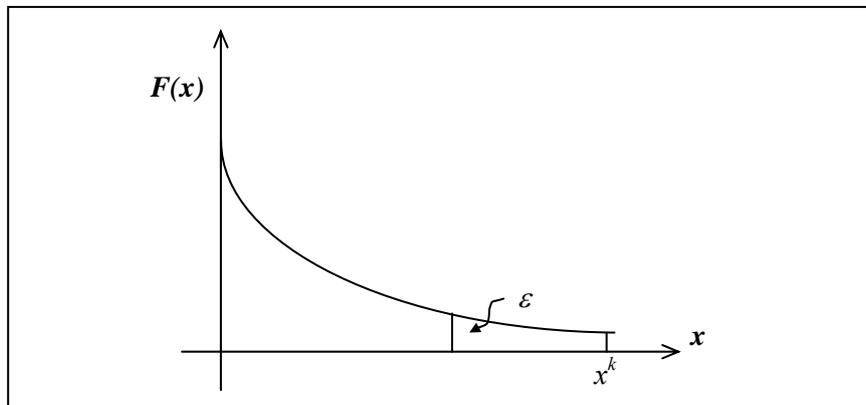


Figura 3.2. Critério de convergência em $F(x)$.

Combinação dos critérios do erro absoluto e relativo em x :

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \varepsilon_{rel} \|x^k\| + \varepsilon_{abs}$$

\Rightarrow Ainda não resolve o problema de escala das variáveis, pois $\|x\| = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right)^{1/2}$,

com apenas um ε_{rel} e ε_{abs} .

Então: $|x_i^{k+1} - x_i^k| \leq \varepsilon_{rel,i} |x_i^k| + \varepsilon_{abs,i} \quad i = 1, \dots, N$

Pode-se ainda definir uma norma ponderal:

$$\|x\|_w = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{x_i}{w_i} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

onde $w_i = \varepsilon_{rel,i} |X_i| + \varepsilon_{abs,i}$, $i = 1, \dots, N$ e X é um representante de x

Assim: $\|x^{k+1} - x^k\|_w \leq 1$

$$\varepsilon_{rel,i} = 0 \quad \forall i \quad \text{e} \quad \varepsilon_{abs,i} = \varepsilon / \sqrt{N}$$

$$\|x^{k+1} - x^k\|_w \leq 1 \Rightarrow \|x^{k+1} - x^k\| \leq \varepsilon$$

$$\varepsilon_{abs,i} = 0 \quad \forall i \quad \text{e} \quad \varepsilon_{rel,i} = \varepsilon / \sqrt{N} \quad \text{e} \quad X = x^k$$

$$\|x^{k+1} - x^k\|_w \leq 1 \Rightarrow \|x^{k+1} - x^k\| \leq \varepsilon \|x^k\|$$

Como garantir que $\|x^{k+1} - x^k\| \leq \varepsilon$ implique em $\|x^k - x^*\| \leq \varepsilon$?

Taxa de convergência: $\|x^{k+1} - x^k\| \leq \rho \|x^k - x^{k-1}\|$, considerando $0 < \rho < 1$ e constante.

$$\|x^{k+2} - x^{k+1}\| \leq \rho \|x^{k+1} - x^k\| \leq \rho^2 \|x^k - x^{k-1}\| \dots$$

$$\|x^{k+j} - x^{k+j-1}\| \leq \rho^j \|x^k - x^{k-1}\|$$

Usando a desigualdade triangular: $\|a - b\| \leq \|a - c\| + \|c - b\|$

chega-se a: $\|x^{k+m} - x^k\| \leq \sum_{j=1}^m \|x^{k+j} - x^{k+j-1}\|$

$$\|x^{k+m} - x^k\| \leq \left(\sum_{j=1}^m \rho^j \right) \|x^k - x^{k-1}\|$$

$$m \rightarrow \infty \Rightarrow x^{k+\infty} = x^* \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^m \rho^j = \frac{\rho}{1-\rho} \quad (0 < \rho < 1)$$

$$\|x^* - x^k\| \leq \frac{\rho}{1-\rho} \|x^k - x^{k-1}\|$$

portanto, se $\frac{\rho}{1-\rho} \|x^k - x^{k-1}\| \leq \varepsilon$

então $\|x^* - x^k\| \leq \varepsilon$

\Rightarrow O problema é conhecer ρ

uma estimativa:

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \rho \|x^k - x^{k-1}\|$$

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \rho^2 \|x^{k-1} - x^{k-2}\|$$

\vdots

$$\|x^{k+1} - x^k\| \leq \rho^k \|x^1 - x^0\|$$

assim:
$$\rho \approx \left(\frac{\|x^{k+1} - x^k\|}{\|x^1 - x^0\|} \right)^{\frac{1}{k}}$$

Exemplo: Taxa de convergência lenta: $\rho \approx 0,99$

$$\frac{\rho}{1-\rho} \approx 100 \Rightarrow \|x^k - x^{k-1}\| \leq 10^{-2} \varepsilon$$

Taxa de convergência rápida: $\rho \approx 0,01$

$$\frac{\rho}{1-\rho} \approx 0,01 \Rightarrow \|x^k - x^{k-1}\| \leq 10^2 \varepsilon$$

Taxa de convergência $\rho \approx 0,5$

$$\frac{\rho}{1-\rho} \approx 1 \Rightarrow \|x^k - x^{k-1}\| \leq \varepsilon$$

3.3 Multiplicidade de Soluções

Considerando o problema do CSTR em regime estacionário para uma reação de primeira ordem do tipo:

$$r_A = k C_A$$

as equações do balanço material para o componente A:

$$F(C_{Ae} - C_A) = r_A V$$

e do balanço energético:

$$F \rho C_p (T - T_e) + U A_t (T - T_w) = (-\Delta H_r) r_A V$$

onde as entalpias foram aproximadas por $h = C_p (T - T_{ref})$ e C_p foi considerado constante, podem ser agrupadas em uma única equação em função da temperatura:

$$\frac{1}{\tau} (T - T_e) + \frac{U A_t}{\rho V C_p} (T - T_w) = \frac{(-\Delta H_r) k C_{Ae}}{\rho C_p (1 + \tau k)}$$

onde $\tau = \frac{V}{F}$ é o tempo de residência no reator, $k = k_o \exp(-E / RT)$ e $C_A = \frac{C_{Ae}}{1 + \tau k}$.

Os termos do lado esquerdo da igualdade representam os calores removidos do reator através da corrente efluente, $\frac{1}{\tau} (T - T_e)$, e através da camisa, $\frac{U A_t}{\rho V C_p} (T - T_w)$, e o termo do lado direito representa o calor gerado pela reação. No estado estacionário:

$$Q_G(T) = Q_R(T)$$

onde

$$Q_G(T) = \frac{(-\Delta H_r) C_{Ae} k_o \exp(-E / RT)}{\rho C_p [1 + \tau k_o \exp(-E / RT)]}$$

$$Q_R(T) = a T - b$$

$$a = \frac{1}{\tau} + \frac{U A_t}{\rho V C_p} \quad \text{e} \quad b = \frac{T_e}{\tau} + \frac{U A_t T_w}{\rho V C_p}$$

isto é, o calor gerado é igual ao calor removido. Observa-se que $Q_G(T)$ é uma função não-linear em T , apresentando uma forma em S (reação exotérmica irreversível), e $Q_R(T)$ é uma função linear em T . O(s) ponto(s) de interseção entre as curvas de $Q_G(T)$ e $Q_R(T)$ representa(m) o(s) estado(s) estacionário(s).

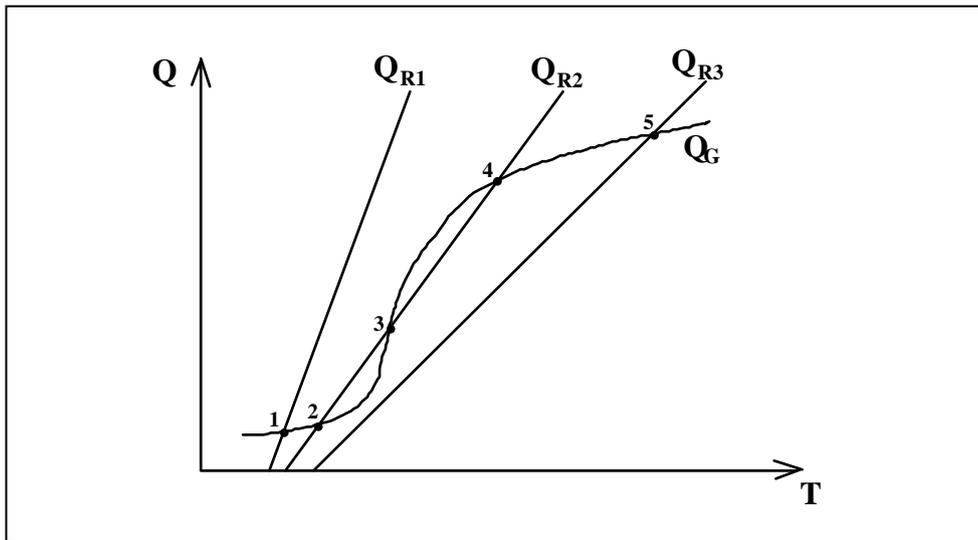


Figura 3.3. Multiplicidade de estados estacionários.

Para um determinado volume, V , a inclinação da reta $Q_R(T)$ aumenta com o aumento de F , representado uma taxa maior de remoção de calor. Um aumento de T_e ou T_w acarreta um aumento no termo independente, b , movendo a reta $Q_R(T)$ para a direita, com uma conseqüente diminuição da taxa de remoção de calor.

Dependendo da posição da reta $Q_R(T)$ em relação a curva $Q_G(T)$ podem ocorrer três situações características:

- 1) um estado estacionário de baixa conversão e temperatura (ponto 1)
- 2) um estado estacionário de alta conversão e temperatura (ponto 5)
- 3) dois estados estacionários estáveis (pontos 2 e 4) e um instável (ponto 3)

Se o reator está operando no ponto (1) e o calor removido é reduzido a Q_{R2} , a temperatura aumentará até alcançar o ponto (2). Uma posterior redução de Q_R para Q_{R3} leva o reator a operar no ponto (5) ocorrendo um grande salto de temperatura (passando pelo ponto de **ignição**). Então, se Q_R é levado de volta a Q_{R2} e em seguida a Q_{R1} , o reator passará a operar no ponto (4) e no ponto (1), respectivamente, ocorrendo uma queda brusca de temperatura (passando pelo ponto de **extinção**). Observa-se que são seguidos caminhos distintos para a redução e o aumento do calor removido. Este fenômeno é chamado de **histerese**.

Os pontos estáveis de operação são caracterizados por:

$$\frac{dQ_R}{dT} > \frac{dQ_G}{dT}$$

isto é, quando a taxa de remoção de calor é maior que a taxa de geração de calor. Para os pontos instáveis tem-se que:

$$\frac{dQ_R}{dT} < \frac{dQ_G}{dT}$$

isto é, quando a inclinação da curva $Q_G(T)$ no ponto estacionário em análise é maior que a inclinação da reta $Q_R(T)$. Os pontos onde:

$$\frac{dQ_R}{dT} = \frac{dQ_G}{dT}$$

delimitam a região de multiplicidade de solução, sendo chamados de pontos de bifurcação (onde o sistema passa de uma para três soluções estacionárias, ou vice-versa). Estes pontos correspondem aos pontos de extinção e ignição da reação.

3.4 Análise de estabilidade e sensibilidade paramétrica

Seja um sistema autônomo $dx/dt = f(x)$, uma solução de equilíbrio deste sistema é um ponto x^* tal que:

$$f(x^*) = 0$$

Este ponto também é chamado de “ponto fixo”, “ponto estacionário”, “ponto de descanso”, “singularidade”, “ponto crítico”, “estado estacionário”.

Uma vez encontrado qualquer solução do sistema $\dot{x} = f(x)$, é natural tentar determinar se a solução é estável.

Estabilidade: Seja $\bar{x}(t)$ qualquer solução de $\dot{x} = f(x)$. Então, $\bar{x}(t)$ é estável se soluções partindo perto de $\bar{x}(t)$ a um dado tempo permanecem perto de $\bar{x}(t)$ para todo tempo subsequente. Ela é uma estabilidade assintótica, se soluções partindo perto de $\bar{x}(t)$ convergem para $\bar{x}(t)$ quando $t \rightarrow \infty$.

Estabilidade de Liapunov: $\bar{x}(t)$ é dito ser estável (ou Liapunov estável) se, dado $\varepsilon > 0$, existe um $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$, tal que, para qualquer outra solução, $y(t)$, de $\dot{x} = f(x)$ satisfazendo $|\bar{x}(t_0) - y(t_0)| < \delta$, então $|\bar{x}(t) - y(t)| < \varepsilon$ para $t > t_0$.

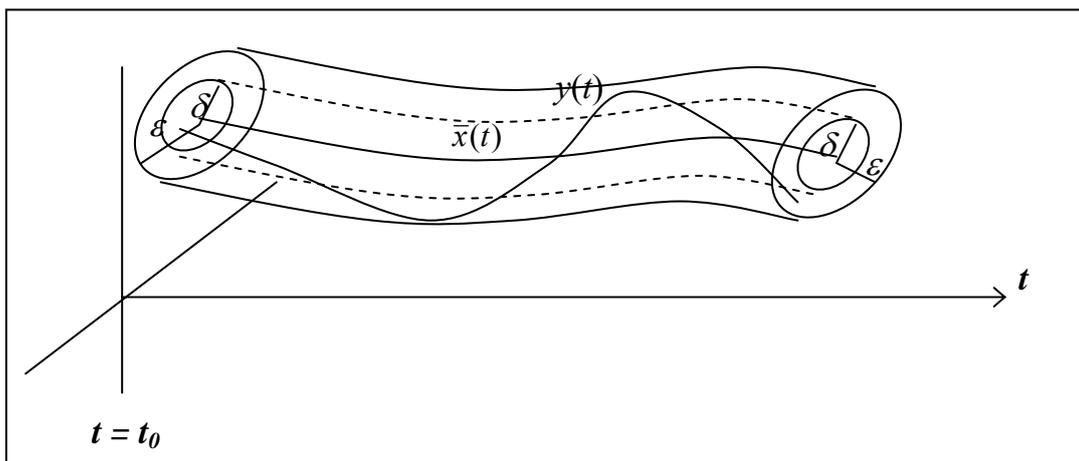


Figura 3.4. Estabilidade de Lyapunov

Estabilidade assintótica: $\bar{x}(t)$ é dito ser estável assintoticamente se ele é Liapunov estável e se existe uma constante $b > 0$, tal que, se $|\bar{x}(t_0) - y(t_0)| < b$, então $\lim_{t \rightarrow \infty} |\bar{x}(t) - y(t)| = 0$.

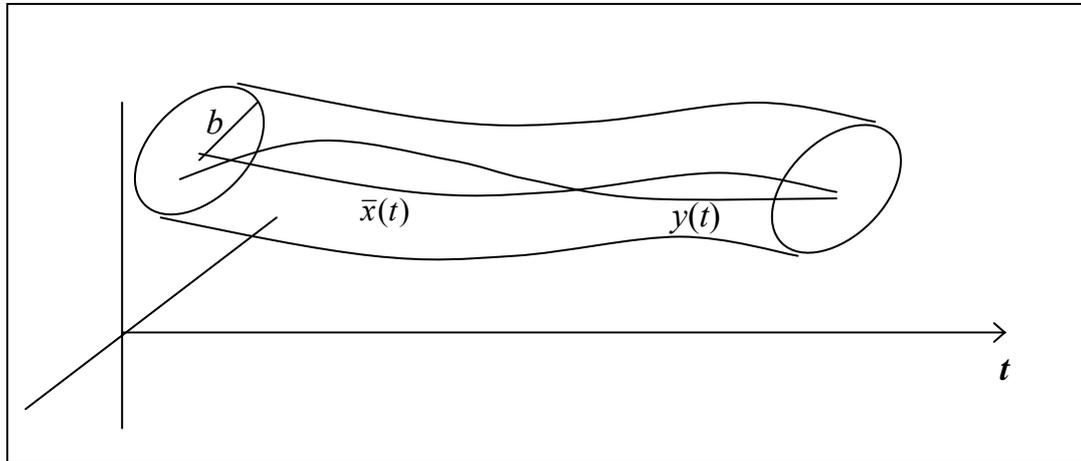


Figura 3.5. Estabilidade assintótica.

Nota: – Uma solução que não é estável é dita ser instável.

- De modo a determinar a estabilidade de $\bar{x}(t)$ é necessário entender a natureza da solução próxima a $\bar{x}(t)$:

$$x = \bar{x}(t) + y$$

substituindo em $\dot{x} = f(x)$:

$$\dot{x} = \dot{\bar{x}}(t) + \dot{y} = f(\bar{x}(t) + y)$$

expandindo $f(x)$ em série de Taylor em torno de $\bar{x}(t)$:

$$\dot{x} = f(x) = f(\bar{x}(t)) + \frac{\partial}{\partial x} f(\bar{x}(t)) \cdot y + o(\|y\|^2) \quad \Rightarrow \text{Linearização}$$

como $\dot{\bar{x}}(t) = f(\bar{x}(t))$, tem-se:

$$\dot{y} = Df(\bar{x}(t)) \cdot y + o(\|y\|^2), \quad Df(\bar{x}(t)) \equiv \frac{\partial}{\partial x} f(\bar{x}(t))$$

que descreve a evolução das trajetórias próximas a $\bar{x}(t)$.

Logo para estudar o comportamento de soluções próximas a $\bar{x}(t)$, pode-se analisar o sistema linear: $\dot{y} = Df(\bar{x}(t)) \cdot y$

\Rightarrow A solução de equilíbrio, x^* , do sistema não linear $\dot{x} = f(x)$ é assintoticamente estável se todos os valores característicos de $Df(x^*)$ possuem parte real negativa.

$\Rightarrow x^*$ é um ponto fixo hiperbólico se nenhum dos valores característicos de $Df(x^*)$ têm parte real zero.

$\Rightarrow x^*$ é um ponto sela, instável, se alguns dos valores característicos têm parte real > 0 e o resto têm parte real < 0 .

$\Rightarrow x^*$ é um ponto tipo nó estável ou atrator ou sumidouro se todos os valores característicos têm parte real < 0 .

$\Rightarrow x^*$ é um ponto tipo nó instável ou repulsor ou fonte se pelo menos um valor característico tem parte real > 0 .

$\Rightarrow x^*$ é um centro se os valores característicos são puramente imaginários (diferente de zero e parte real igual a zero). Ponto fixo não-hiperbólico.

Sensibilidade paramétrica:

Seja o sistema de equações algébrico-diferenciais:

$$\begin{cases} f(t, x, x', p) = 0 \\ x(t_0, p) = x_0(p) \end{cases}$$

com $x, x' \in \mathfrak{R}^N$ e $p \in \mathfrak{R}^M$, deseja-se fazer uma análise de sensibilidade paramétrica deste sistema, ou em outros palavras, deseja-se encontrar a matriz de sensibilidade.

$$W(t) = \frac{\partial x(t)}{\partial p}$$

que descreve como os componentes da solução variam com mudanças nos parâmetros p .

Derivando $f(t, x, x', p)$ em relação a p , tem-se:

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x'} W'(t) + \frac{\partial f}{\partial x} W(t) + \frac{\partial f}{\partial p} = 0 \\ W(t_0) = \frac{\partial x_0}{\partial p} \end{cases}$$

3.5 Métodos Numéricos para a Solução de Problemas de Contorno

Equações diferenciais ordinárias

Exemplo 3.7. Difusão-reação em uma partícula catalítica porosa:

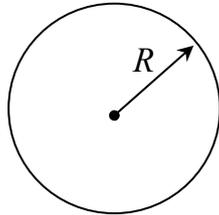


Figura 3.6. Partícula catalítica esférica.

Balanco de massa: (estado estacionário, isotérmico)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(D r^2 \frac{dC}{dr} \right) = r_A, \quad 0 < r < R$$

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{e} \quad C(R) = C_o$$

(simetria) (concentração fixa na superfície)

Outras considerações: D constante e $r_A = k.f(C)$, onde k é a constante da reação.

$$D \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = k f(C)$$

Pode-se ainda definir um fator de efetividade da partícula (forma integral):

$$\eta = \frac{\int_V r_A(C) dV}{\int_V r_A(C_o) dV} = \frac{\int_0^R k f(C) r^2 dr}{\int_0^R k f(C_o) r^2 dr} \equiv \frac{\text{taxa de reação média na partícula}}{\text{taxa da reação máxima baseada na superfície}}$$

e $\Phi = R \sqrt{\frac{k}{D}}$, conhecido como módulo de Thiele $\equiv \frac{\text{reação}}{\text{difusão}}$

para uma reação de primeira ordem, ou

$$\Phi = R \sqrt{\frac{k f(C_o)}{D C_o}} \quad \text{para uma reação de qualquer ordem.}$$

Outra definição para o Módulo de Thiele é a sua versão generalizada:

$$\hat{\Phi} = L \frac{r_A(C_o)}{\sqrt{2D \int_0^{C_o} r_A(C) dC}} \quad (\text{Módulo de Thiele Generalizado})$$

onde L é o comprimento característico da partícula, definido como o volume da partícula dividido pela sua superfície externa, que para o caso da esfera $L = R/3$. Com esta definição tem-se $\Phi = 3\hat{\Phi}$ para uma reação de primeira ordem na esfera.

Re-escrevendo a equação diferencial: $k f(C)r^2 dr = D d\left(r^2 \frac{dC}{dr}\right)$

$$\therefore \eta = \frac{D \int_0^R d\left(r^2 \frac{dC}{dr}\right)}{k f(C_o) \int_0^R r^2 dr} = 3 \frac{D \left[r^2 \frac{dC}{dr} \right]_0^R}{k f(C_o) R^3} = 3 \frac{D}{k f(C_o) R^3} \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} \quad (\text{forma diferencial})$$

$$[\bar{r}_A = \eta r_A(C_o)] \quad \eta = \frac{3R}{\Phi^2 C_o} \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{3}{\Phi^2} \frac{dy}{dx} \Big|_{x=1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = ? \\ \frac{dy}{dx} \Big|_{x=1} = ? \end{array} \right.$$

$$\text{Definindo: } y \equiv \frac{C}{C_o}; \quad x \equiv \frac{r}{R} \quad \text{e} \quad g(y) \equiv \frac{f(C_o y)}{f(C_o)}$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi^2 g(y), \quad 0 < x < 1 \\ \frac{dy}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \quad \text{e} \quad y(1) = 1 \end{array} \right\} \quad \text{Problema de valor de contorno}$$

$g(y) = y \quad \Rightarrow$ equação de Bessel modificada (solução analítica):

$$\text{Solução: } y = \frac{\sinh(\Phi x)}{x \sinh(\Phi)} \Rightarrow \eta = \frac{3}{\Phi} \left[\frac{1}{\text{tgh}(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right]$$

$$\text{Nota: } - y(0) \text{ é finito, } \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sinh(\Phi x)}{x} = \Phi \quad \therefore y(0) = \frac{\Phi}{\sinh(\Phi)}$$

- $\eta < 1 \quad \Rightarrow$ mostra o efeito da transferência de massa.

$$\Phi \rightarrow 0 : \eta \rightarrow 1 \quad \text{e} \quad \Phi \rightarrow \infty : \eta \rightarrow 0 \quad \left[\eta_\infty \approx \frac{3}{\Phi} \right]$$

$g(y) = y^n \quad \Rightarrow$ reação de ordem $n \neq 0$ ou 1.

Métodos numéricos: – diferenças finitas

– volumes finitos

– elementos finitos

– valor inicial

– aproximação polinomial (e.g. colocação ortogonal)

Diferença finitas

– transforma o intervalo $[a, b]$ (no exemplo $[0, 1]$) em uma malha com N pontos internos:

$$0 = x_0 < x_1 < \dots < x_N < x_{N+1} = 1$$

– aproxima as derivadas pelos quocientes de diferenças

– resolve o sistema de equações algébricas resultante.

Para uma malha uniforme: $\Delta x = h = \frac{b-a}{N+1}$

$$x_i = a + i.h, \quad i = 0, 1, 2, \dots, N+1$$

Expandindo $y(x_i + h)$ em série de Taylor:

$$y(x_i + h) = y(x_i) + hy'(x_i) + \mathcal{O}(h^2)$$

$$y'(x_i) = \frac{y(x_i + h) - y(x_i)}{h} + \mathcal{O}(h)$$

$$\boxed{y'_i \approx \frac{y_{i+1} - y_i}{h}} \quad (\text{diferença à direita})$$

Expandindo $y(x_i - h)$ em série de Taylor:

$$y(x_i - h) = y(x_i) - hy'(x_i) + \mathcal{O}(h^2)$$

$$y'(x_i) = \frac{y(x_i) - y(x_i - h)}{h} + \mathcal{O}(h)$$

$$\boxed{y'_i \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{h}} \quad (\text{diferença à esquerda})$$

subtraindo as duas expansões:

$$\begin{aligned} y(x_i + h) &= y(x_i) + hy'(x_i) + \frac{h^2}{2!} y''(x_i) + \frac{h^3}{3!} y'''(x_i) + \mathcal{O}(h^4) \\ (-) \quad y(x_i - h) &= y(x_i) - hy'(x_i) + \frac{h^2}{2!} y''(x_i) - \frac{h^3}{3!} y'''(x_i) + \mathcal{O}(h^4) \\ \hline y(x_i + h) - y(x_i - h) &= 2hy'(x_i) + \mathcal{O}(h^3) \end{aligned}$$

$$y'(x_i) = \frac{y(x_i + h) - y(x_i - h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2)$$

$$\boxed{y'_i \approx \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h}} \quad (\text{diferença central})$$

somando as duas expansões:

$$\begin{aligned} y(x_i + h) &= y(x_i) + hy'(x_i) + \frac{h^2}{2!} y''(x_i) + \frac{h^3}{3!} y'''(x_i) + \mathcal{O}(h^4) \\ (+) \quad y(x_i - h) &= y(x_i) - hy'(x_i) + \frac{h^2}{2!} y''(x_i) - \frac{h^3}{3!} y'''(x_i) + \mathcal{O}(h^4) \\ \hline y(x_i + h) + y(x_i - h) &= 2y(x_i) + h^2 y''(x_i) + \mathcal{O}(h^4) \end{aligned}$$

$$y''(x_i) = \frac{y(x_i + h) - 2y(x_i) + y(x_i - h)}{h^2} + \mathcal{O}(h^2)$$

$$\boxed{y''_i \approx \frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2}} \quad (\text{diferença central de 2ª ordem})$$

Para uma malha não uniforme:

$$y'_i \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \quad \text{ou} \quad \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} \quad \text{ou} \quad \frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{x_{i+1} - x_{i-1}}$$

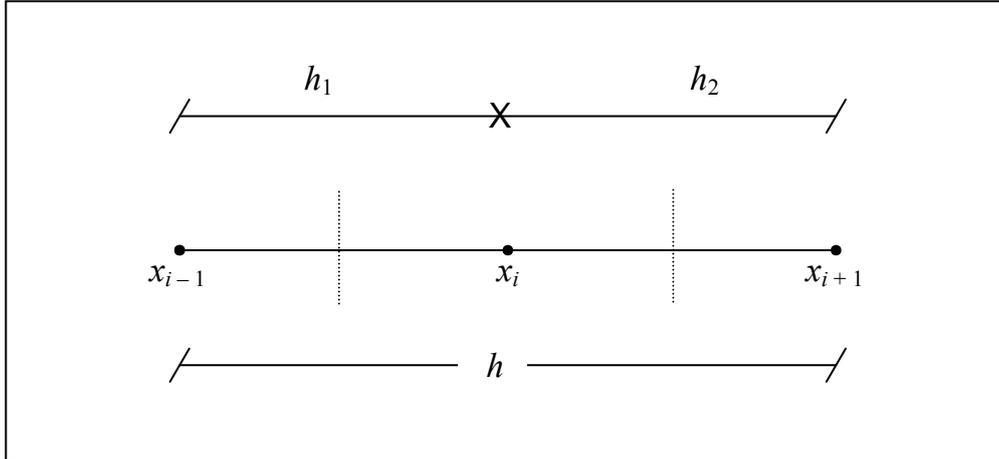


Figura 3.7. Malha não uniforme para diferenças finitas.

$$y''_i \approx \frac{y'_{i+h_2/2} - y'_{i-h_2/2}}{\left(h - \frac{h_1}{2} - \frac{h_2}{2}\right) = \frac{h}{2}} ; \quad y'_{i+h_2/2} \approx \frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} ; \quad y'_{i-h_1/2} \approx \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}$$

$$y''_i \approx \frac{2}{x_{i+1} - x_{i-1}} \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} - \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right) \quad \text{(central)}$$

Para o exemplo da partícula catalítica:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi^2 g(y)$$

$$\frac{y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}}{h^2} + \frac{2}{x_i} \left(\frac{y_{i+1} - y_{i-1}}{2h} \right) = \Phi^2 g(y_i) \quad i = 1, \dots, N$$

$$y_{N+1} = 1$$

$$y'(x=0) \approx \frac{y_1 - y_0}{h} = 0 \Rightarrow y_0 = y_1$$

para $g(y_i) = y_i$

$$\begin{array}{l}
 N + 2 \text{ equações} \\
 N + 2 \text{ variáveis}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \left(\frac{x_i}{h} + 1 \right) y_{i+1} - 2 \left(\frac{x_i}{h} + \Phi^2 x_i h \right) y_i + \left(\frac{x_i}{h} - 1 \right) y_{i-1} = 0 \\
 y_{N+1} = 1 \\
 y_1 - y_0 = 0
 \end{array} \right.$$

Que é um sistema de equações lineares em estrutura tridiagonal, que pode ser resolvido pelo método de Thomas. Para o caso de reações de ordens diferentes de zero ou um tem-se um sistema não-linear de equações algébricas, que pode ser resolvido pelos métodos numéricos já vistos na seção 3.1.

Volumes finitos

Referência: “Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional”, C.R. Maliska, 1995.

Consiste na realização de balanços de propriedades em volumes elementares (volumes finitos), ou de forma equivalente na integração sobre o volume elementar da equação diferencial na forma conservativa (ou forma divergente, onde os fluxos aparecem dentro das derivadas).

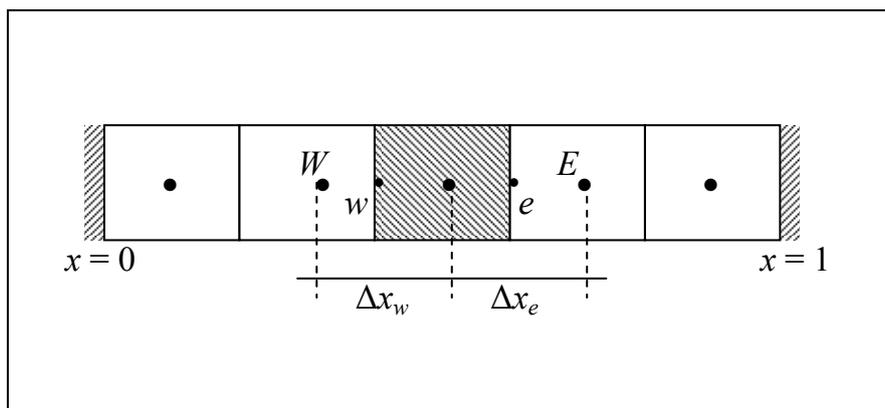


Figura 3.8. Volumes finitos.

$$\text{Exemplo: } \begin{cases} \frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{x^s} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^s \frac{\partial y}{\partial x} \right) - \Phi^2 [y(x)]^m \\ \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 ; y(1, \tau) = 1 \\ y(x, 0) = y_0 \end{cases}$$

$$\text{Volume elementar: } dV = \beta x^s dx \begin{cases} s = 0 \rightarrow \beta = 1 \\ s = 1 \rightarrow \beta = 2\pi \\ s = 2 \rightarrow \beta = 4\pi \end{cases}$$

Com $\boxed{m=1}$

$$\int_w^e \frac{\partial y}{\partial \tau} x^s dx = \int_w^e \frac{\partial}{\partial \tau} \left(x^s \frac{\partial y}{\partial x} \right) dx - \int_w^e \Phi^2 x^s y dx$$

$$\text{valor médio no volume: } y_p = \frac{\int_w^e y x^s dx}{\int_w^e x^s dx} = \frac{(s+1)}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})} \int_w^e y x^s dx$$

$$\therefore \frac{dy_p}{d\tau} = \frac{(s+1)}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})} \left[x^s \frac{\partial y}{\partial x} \right]_w^e - \Phi^2 y_p$$

$$\text{diferenças centrais: } \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=x_e} = \frac{y_E - y_p}{\Delta x_e} ; \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x=x_w} = \frac{y_p - y_W}{\Delta x_w}$$

$$\frac{dy_p}{d\tau} = \frac{(s+1)}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})} \left[x_e^s \frac{(y_E - y_p)}{\Delta x_e} - x_w^s \frac{(y_p - y_W)}{\Delta x_w} \right] - \Phi^2 y_p$$

$$\frac{dy_p}{d\tau} = A_W y_W + A_p y_p + A_E y_E - \Phi^2 y_p$$

$$A_W = \frac{(s+1)x_w^s}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})\Delta x_w} ; \quad A_p = \frac{-(s+1)}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})} \left(\frac{x_e^s}{\Delta x_e} + \frac{x_w^s}{\Delta x_w} \right)$$

$$A_E = \frac{(s+1)x_e^s}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})\Delta x_e}$$

Balances para os volumes das fronteiras:

$x = 0$:

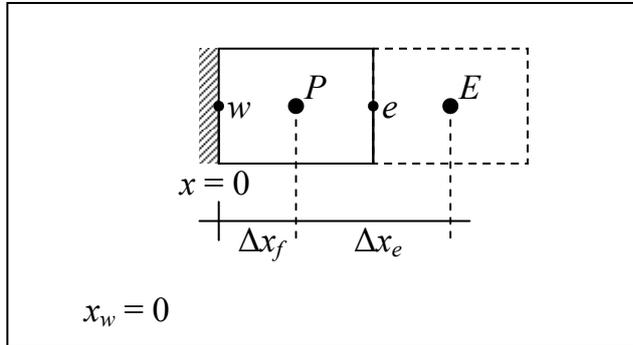


Figura 3.9. Fronteira com fluxo especificado.

$$\frac{dy_p}{d\tau} = \frac{(s+1)}{(x_e^{s+1} - x_w^{s+1})} \left[x^s \frac{\partial y}{\partial x} \right]_w^e - \Phi^2 y_p$$

$$x^s \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x_w} = 0; \quad x^s \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x_e} = x_e^s \frac{(y_E - y_p)}{\Delta x_e}$$

$$\therefore \frac{dy_p}{d\tau} = \frac{(s+1)}{x_e} \frac{(y_E - y_p)}{\Delta x_e} - \Phi^2 y_p$$

$x = 1$:

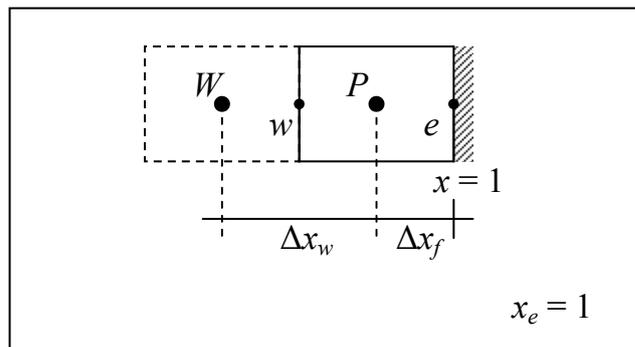


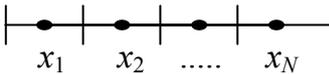
Figura 3.10. Fronteira com variável especificada.

$$x^s \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x_w} = x_w^s \frac{(y_p - y_W)}{\Delta x_w}; \quad x^s \frac{\partial y}{\partial x} \Big|_{x_e} = \frac{y_e - y_p}{\Delta x_f} = \frac{1 - y_p}{\Delta x_f}$$

$$\frac{dy_p}{d\tau} = \frac{(s+1)}{(1 - x_w^{s+1})} \left[\frac{1 - y_p}{\Delta x_f} - x_w^s \frac{(y_p - y_W)}{\Delta x_w} \right] - \Phi^2 y_p$$

Sistema resultante: $\frac{dy}{d\tau} = Ay + b$, onde A é uma matriz tridiagonal.

Nota: Diferenças-finitas: malha 

Volumes-finitos: malha 

Elementos finitos

Referência: “Numerical Methods and Modeling for Chemical Engineering”, M. E. Davis, 1984.

Aproxima a variável dependente por um polinômio contínuo por partes:

$$y(x) \cong \sum_{i=1}^n \alpha_i \phi_i(x) \quad (\text{estacionário}), \quad x \in [0,1]$$

onde $\phi_i(x)$ são funções conhecidas (bases) continuamente diferenciáveis e que satisfazem as condições de contorno, e α_i são coeficientes a determinar.

$$y(x, \tau) \cong \sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j(\tau) \phi_j(x) \quad (\text{dinâmico}), \quad x \in [0,1]$$

A forma da determinação destes coeficientes é que caracteriza o método de elementos finitos utilizado, tais como:

- método de Galerkin
- método da colocação

Exemplo: $y(x) = 1 - \tilde{y}(x)$
(mudança de variável)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt} \left[x^s \frac{dy}{dx} \right] + x^s \Phi^2 [1 - y(x)]^m = 0 \quad x \in (0,1) \\ \frac{dy}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \\ y(1) = 0 \end{array} \right.$$

Multiplicando a equação por $\phi_i(x)$ e integrando em $[0, 1]$:

$$\int_0^1 \left[\frac{d}{dx} \left(x^s \frac{dy}{dx} \right) + x^s \Phi^2 (1-y)^m \right] \phi_i dx = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Integrando por partes o primeiro termo:

$$\int_0^1 \frac{d}{dx} \left(x^s \frac{dy}{dx} \right) \phi_i dx = \left[x^s \frac{dy}{dx} \phi_i \right]_0^1 - \int_0^1 x^s \frac{dy}{dx} \phi_i'(x) dx$$

Como $\phi_i(x)$, $i=1, \dots, n$, satisfaz as condições de contorno: $(\phi_i'(0) = 0; \phi_i(1) = 0)$

$$\frac{dy}{dx} \Big|_{x=1} \cdot \underbrace{\phi_i(1)}_{=0} - \underbrace{\left[x^s \frac{dy}{dx} \right]_{x=0}}_{=0} \cdot \phi_i(0) = 0$$

tem-se que $\int_0^1 \frac{d}{dx} \left(x^s \frac{dy}{dx} \right) \phi_i dx = - \int_0^1 x^s \frac{dy}{dx} \phi_i'(x) dx$

então: $-\int_0^1 x^s \frac{dy}{dx} \phi_i'(x) dx + \int_0^1 x^s \Phi^2 (1-y)^m \phi_i dx = 0$

Como $y(x) \approx \sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j \phi_j(x)$, tem-se para $\boxed{m=1}$

$$\sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j \int_0^1 x^s \phi_j'(x) \phi_i'(x) dx + \sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j \Phi^2 \int_0^1 x^s \phi_j(x) \phi_i(x) dx = \Phi^2 \int_0^1 x^s \phi_i(x) dx$$

Definindo:

$$\int_0^1 x^s a(x) b(x) dx \equiv (a, b), \quad \text{resulta em:}$$

$$\sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j (\phi_j', \phi_i') + \sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j \Phi^2 (\phi_j, \phi_i) = \Phi^2 (1, \phi_i), \text{ chamada de } \underline{\text{forma fraca}} \text{ da}$$

equação diferencial.

$$\sum_{j=0}^{n+1} \left[(\phi_j', \phi_i') + \Phi^2 (\phi_j, \phi_i) \right] \alpha_j = \Phi^2 (1, \phi_i) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\boxed{A\alpha = b} \quad \text{Contorno:} \quad \begin{cases} 0 = \alpha_{n+1}\phi_{n+1}(x_{n+1}) = \alpha_{n+1} \\ 0 = \alpha_0\phi'_0(0) + \alpha_1\phi'_1(0) \Rightarrow \alpha_1 = \alpha_0 \end{cases}$$

Funções bases lineares $\mathcal{S}(h^2)$:

$$\phi_0(x) = \begin{cases} \frac{x_1 - x}{x_1 - x_0}, & x_0 \leq x \leq x_1 \\ 0, & x \geq x_1 \end{cases}$$

$$\phi_j(x) = \begin{cases} \frac{x - x_{j-1}}{x_j - x_{j-1}}, & x_{j-1} \leq x \leq x_j \\ \frac{x_{j+1} - x}{x_{j+1} - x_j}, & x_j \leq x \leq x_{j+1} \\ 0, & x \leq x_{j-1}, x \geq x_{j+1} \end{cases}$$

$$\phi_{n+1}(x) = \begin{cases} 0, & x \leq x_n \\ \frac{x - x_n}{x_{n+1} - x_n}, & x_n \leq x \leq x_{n+1} \end{cases}$$

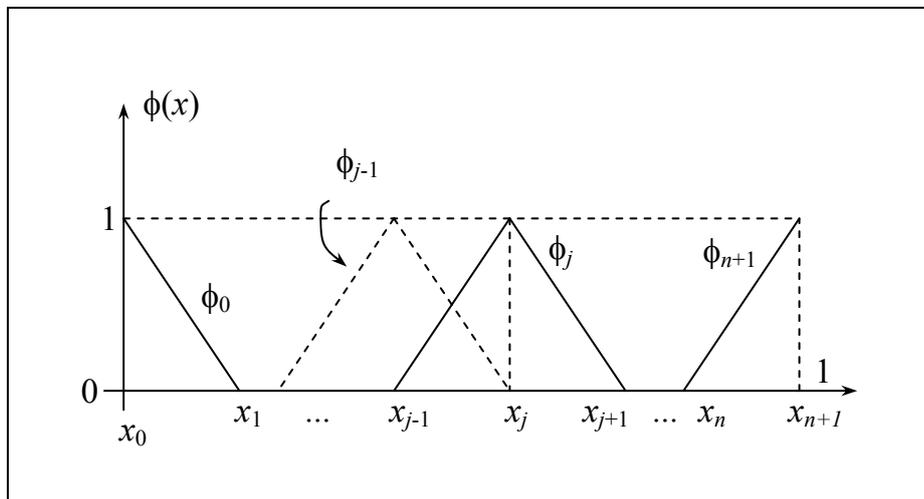


Figura 3.11. Funções bases lineares.

outras funções bases: – cúbicas de Hermite (1ª derivada contínua), $\mathcal{S}(h^4)$

– B-splines, etc.

Para $m \neq 0$ e 1]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j (\phi'_j, \phi'_i) - \Phi^2 \left(\left(1 - \sum_{j=0}^{n+1} \alpha_j \phi_j \right)^m, \phi_j \right) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \\ \\ F(\alpha) = 0 \rightarrow \text{sistema não-linear} \\ \\ \alpha_{n+1} \phi_{n+1}(1) = 0 ; \alpha_0 \phi'_0(0) + \alpha_1 \phi'_1(0) = 0 \end{array} \right.$$

Valor inicial

- transforma o problema de valor de contorno em um problema de valor inicial (P.V.I.)
- atribui um valor inicial para as variáveis com valor inicial desconhecido e resolve o P.V.I.
- verifica se as condições finais foram satisfeitas e retorna ao passo anterior até estas serem satisfeitas.

Para o exemplo da partícula catalítica:

$$\frac{dy}{dx} = v, \quad y = u$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{du}{dx} = v & v(0) = 0 \\ \frac{dv}{dx} = \Phi^2 g(u) - \frac{2}{x} v & u(1) = 1 \end{array} \right.$$

- Métodos:
- tentativa-e-erro ou “shooting”
 - múltiplo “shooting”
 - superposição (linear)

1) Equações diferenciais lineares: “shooting” e superposição

Exemplo:
$$\begin{cases} y'' + f(x)y' + g(x)y = r(x) & x \in (a, b) \\ y(a) = \alpha ; y(b) = \beta \end{cases}$$

$$L[y] = y'' + f(x)y' + g(x)y \quad (\text{operador linear})$$

$$L[c_1y_1 + c_2y_2] = c_1L[y_1] + c_2L[y_2]$$

a) “shooting”:

$$\begin{cases} L[y_1] = 0 \\ y_1(a) = 0 \\ y_1'(a) = 1 \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} L[y_2] = r(x) \\ y_2(a) = \alpha \\ y_2'(a) = 0 \end{cases}$$

superposição: $y(x) = c_1y_1(x) + c_2y_2(x)$

$$L[y] = r(x) = c_1 \underbrace{L[y_1]}_{=0} + c_2 \underbrace{L[y_2]}_{=r(x)} \Rightarrow c_2 = 1$$

$$y(x) = c_1y_1(x) + y_2(x); \quad y(a) = \alpha = c_1y_1(a) + c_2y_2(a)$$

$$y(b) = \beta = c_1y_1(b) + y_2(b)$$

$$c_1 = \frac{\beta - y_2(b)}{y_1(b)}$$

$$y(x) = y_2(x) + \frac{\beta - y_2(b)}{y_1(b)} y_1(x)$$

b) “shooting”:

$$\begin{cases} L[y_1] = r(x) \\ y_1(a) = \alpha \\ y_1'(a) = \gamma_1 \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} L[y_2] = r(x) \\ y_2(a) = \alpha \\ y_2'(a) = \gamma_2 \end{cases}$$

γ_1 e γ_2 tais que $y_1(b) \neq y_2(b)$.

superposição: $L[y] = r(x) = c_1 \underbrace{L[y_1]}_{r(x)} + c_2 \underbrace{L[y_2]}_{r(x)} \Rightarrow c_1 + c_2 = 1$

$$y(a) = \alpha = c_1y_1(a) + c_2y_2(a)$$

$$y(b) = \beta = c_1y_1(b) + c_2y_2(b)$$

$$\begin{cases} c_1 + c_2 = 1 \\ y_1(b)c_1 + y_2(b)c_2 = \beta \end{cases}$$

$$c_1 = \frac{\beta - y_2(b)}{y_1(b) - y_2(b)} ; \quad c_2 = \frac{y_1(b) - \beta}{y_1(b) - y_2(b)}$$

$$y(x) = \frac{1}{y_1(b) - y_2(b)} \{ [\beta - y_2(b)] y_1(x) + [y_1(b) - \beta] y_2(x) \}$$

2) Equações diferenciais não-lineares

$$\begin{cases} F\left(x, y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2y}{dx^2}\right) = 0 \\ y(a) = \alpha ; y(b) = \beta \end{cases}$$

a) “shooting”:

$$\begin{cases} F(x, y_k, y_k', y_k'') = 0 \\ y_k(a) = \alpha \\ y_k'(a) = \gamma_k \end{cases} \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

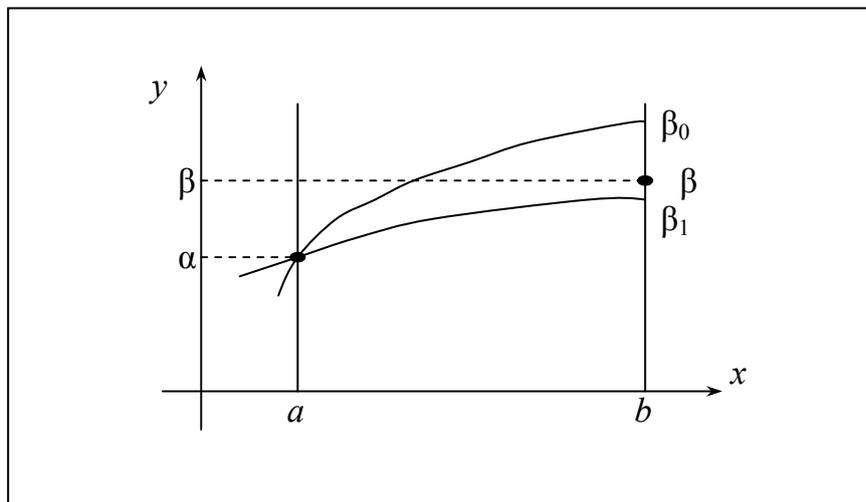


Figura 3.12. Método do “shooting”.

Problema: $g(\gamma) = y(b; \gamma) - \beta = 0$

Ex.: Newton-secante

$$\gamma_{k+1} = \gamma_k - \frac{(y_k(b) - \beta)(\gamma_k - \gamma_{k-1})}{y_k(b) - y_{k-1}(b)}$$

3.6 Técnicas de Aproximação polinomial

Referência: “Método de Resíduos Ponderados com Aplicação em Simulação de Processos”, E.C. Biscaia Jr., 1992 – XV CNMAC.

Interpolação Lagrangeana

$\Rightarrow f(r)$ no intervalo $a \leq r \leq b$

normalização do intervalo: $x = \frac{r-a}{b-a}$; $r = a + (b-a)x$

$\Rightarrow f(x)$ no intervalo $0 \leq x \leq 1$

tendo n pontos: $0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n < 1$

com $f(x_i) = f_i$, x_i : pontos nodais ou internos.

Tem-se n condições $\Rightarrow n$ coeficientes a calcular \Rightarrow polinômios de ordem $(n-1)$.

$$P_{n-1}(x) = \sum_{j=0}^{n-1} C_j x^j \quad \Rightarrow \quad C_0, C_1, \dots, C_{n-1} \text{ os } n \text{ coeficientes}$$

$$\sum_{j=0}^{n-1} C_j x_i^j = f_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\begin{pmatrix} 1 & x_1^1 & x_1^2 & \cdots & x_1^{n-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n^1 & x_n^2 & \cdots & x_n^{n-1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_0 \\ \vdots \\ C_{n-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_n \end{pmatrix}$$

Este sistema é mal condicionado, pois aumentando o número de pontos x_i e $x_{i \pm 1}$ ficam muito próximos.

Definindo o polinômio interpolador de Lagrange:

$$l_j(x) = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \frac{x - x_k}{x_j - x_k} \quad \Rightarrow \quad \text{Polinômio de grau } (n-1) \text{ em } x$$

tem-se: $P_{n-1}(x) = \sum_{j=1}^n l_j(x) f_j$, $f_j = f(x_j) = P_{n-1}(x_j) \quad j = 1, 2, \dots, n$

$l_j(x_i) = \delta_{ij}$, $x_1, x_2, \dots, x_{j-1}, x_{j+1}, \dots, x_n$ são as $(n-1)$ raízes de $l_j(x)$.

Definindo:

$P_n(x) \equiv a_n(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_n)$, polinômio nodal de grau n .

$$P_n(x_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$a_n \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n (x - x_k) = \frac{P_n(x)}{x - x_j} \quad \text{e} \quad p_j(x) \equiv \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n (x - x_k)$$

Tem-se:
$$l_j(x) = \frac{p_j(x)}{p_j(x_j)}$$

Ainda:
$$\lim_{x \rightarrow x_j} \frac{P_n(x)}{x - x_j} = P'_n(x_j) \quad \therefore \quad a_n p_j(x_j) = P'_n(x_j)$$

Então
$$l_j(x) = \frac{P_n(x)}{(x - x_j)P'_n(x_j)}$$

Assim:
$$f(x) = \underbrace{\sum_{j=1}^n l_j(x) \cdot f_j}_{P_{n-1}(x)} + \underbrace{P_n(x) \cdot G(x)}_{\mathfrak{R}^{(n-1)}(x)}, \text{ onde } \mathfrak{R}^{(n-1)}(x) \text{ é o resíduo do}$$

polinômio $P_{n-1}(x)$ e $\mathfrak{R}^{(n-1)}(x_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n$

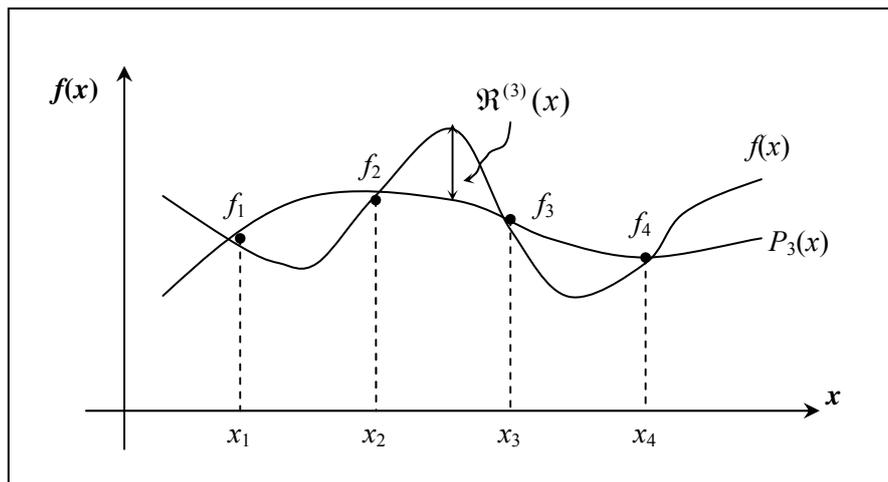


Figura 3.13. Aproximação polinomial.

Análise de resíduo da interpolação

Definindo $F(t) \equiv f(t) - P_{n-1}(t) - P_n(t) \cdot G(x)$, onde x é um valor fixo e t é a variável independente.

$$\left. \begin{array}{l} t = x_i \quad \Rightarrow \quad F(x_i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n \\ t = x \quad \Rightarrow \quad F(x) = 0 \end{array} \right\} (n + 1) \text{ raízes}$$

Interpolação: $x_1 < x < x_n \Rightarrow$ intervalo $I = [x_1, x_n]$

Extrapolação: $x < x_1 \Rightarrow I = [x, x_n]$

$x > x_n \Rightarrow I = [x_1, x]$

$F(t)$ possui $(n + 1)$ raízes em I

$\frac{dF(t)}{dt}$ possui pelo menos n raízes em I

⋮

$\frac{d^n F(t)}{dt^n}$ possui pelo menos 1 raiz em I

$$\frac{d^n P_{n-1}(t)}{dt^n} = 0 \quad (\text{polinômio de grau } n - 1)$$

$$\frac{d^n P_n(t)}{dt^n} = n! a_n$$

sendo então $t = \xi$ um ponto em I tal que $\frac{d^n F(\xi)}{dt^n} = 0$

tem-se
$$G(x) = \frac{1}{n! a_n} \frac{d^n f(\xi)}{dt^n}, \quad \xi \in I$$

$$\therefore \mathfrak{R}^{(n-1)}(x) = P_n(x) \cdot G(x) = \prod_{i=1}^n (x - x_i) \cdot \frac{1}{n!} \frac{d^n f(\xi)}{dt^n}$$

$\mathfrak{R}^{(n-1)}(x)$ é igual a zero $\forall x$ apenas se $f(x)$ for uma função polinomial de grau $< n$:

$$\frac{d^n f}{dt^n} = 0$$

Estimativa das derivadas da aproximação polinomial

$$\frac{df}{dx} \approx \frac{dP_{n-1}}{dx} = \sum_{j=1}^n \frac{dl_j(x)}{dx} \cdot f_j$$

$$\frac{d^2 f}{dx^2} \approx \frac{d^2 P_{n-1}}{dx^2} = \sum_{j=1}^n \frac{d^2 l_j(x)}{dx^2} \cdot f_j$$

$\left. \begin{array}{l} \text{grau } (n-2) < n \\ \text{grau } (n-3) < n \end{array} \right\} \text{ Podem ser exatamente representados por } P_{n-1}(x)$

$$\frac{dl_j}{dx} = \sum_{i=1}^n l_i(x) \frac{dl_j(x_i)}{dx} = \sum_{i=1}^n l_i(x) A_{ij}; \quad \boxed{A_{ij} = \frac{dl_j(x_i)}{dx}}$$

$$\frac{d^2 l_j}{dx^2} = \sum_{i=1}^n l_i(x) \frac{d^2 l_j(x_i)}{dx^2} = \sum_{i=1}^n l_i(x) B_{ij}; \quad \boxed{B_{ij} = \frac{d^2 l_j(x_i)}{dx^2}}$$

$$\therefore \frac{dP_{n-1}}{dx} = \sum_{j=1}^n \left(\sum_{i=1}^n l_i(x) A_{ij} \right) \cdot f_j = \sum_{i=1}^n \left(\underbrace{\sum_{j=1}^n A_{ij} f_j}_{\frac{dP_{n-1}(x_i)}{dx}} \right) \cdot l_i(x)$$

$$\frac{d^2 P_{n-1}}{dx^2} = \sum_{j=1}^n \left(\sum_{i=1}^n l_i(x) B_{ij} \right) \cdot f_j = \sum_{i=1}^n \left(\underbrace{\sum_{j=1}^n B_{ij} f_j}_{\frac{d^2 P_{n-1}(x_i)}{dx^2}} \right) \cdot l_i(x)$$

escrevendo A_{ij} e B_{ij} em termos de $P_n(x)$, tem-se:

$$\boxed{A_{ij} = \frac{P'_n(x_i)}{(x_i - x_j)P'_n(x_j)}, \quad i \neq j} \quad \text{e} \quad \boxed{A_{ii} = \frac{P''_n(x_i)}{2P'_n(x_i)}}$$

$$\boxed{B_{ij} = 2A_{ij} \left[A_{ii} - \frac{1}{x_i - x_j} \right]}, \quad i \neq j \quad \text{e} \quad \boxed{B_{ii} = \frac{P'''_n(x_i)}{3P'_n(x_i)}}$$

Algumas propriedades de $l_j(x)$:

$$x^k = \sum_{j=1}^n l_j(x) x_j^k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

$$k = 0 \quad \boxed{\sum_{j=1}^n l_j(x) = 1}$$

$$\sum_{j=1}^n A_{ij} = 0$$

$$\sum_{j=1}^n B_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

para o exemplo da partícula catalítica:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi^2 g(y); \quad \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = 0 \text{ e } y(1) = 1$$

$$y(x) \approx \sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) y_j; \quad x_0 = 0 \text{ e } x_{n+1} = 1$$

$$x^2 \sum_{j=0}^{n+1} \frac{d^2 l_j(x)}{dx^2} y_j + 2x \sum_{j=0}^{n+1} \frac{dl_j(x)}{dx} y_j = \Phi^2 x^2 g\left(\sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) y_j\right)$$

para $x = x_i$: $x_i^2 \sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} y_j + 2x_i \sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} y_j = \Phi^2 x_i^2 g(y_i), \quad i = 1, 2, \dots, n$

C.C.: $\sum_{j=0}^{n+1} A_{0j} y_j = 0 \text{ e } y_{n+1} = 1$

Portanto, uma vez determinadas as raízes de $P_{NT}(x)$, ($NT = n + 2$), que caracterizam o método utilizado, as matrizes A_{ij} e B_{ij} são conhecidas, restando a determinar os valores de y_i ($i = 0, 1, \dots, n+1$) a partir da solução do sistema de $n+2$ equações algébricas acima.

Para problemas recaindo em equações diferenciais de segunda ordem:

$$\begin{cases} f_1\left(t, y, \frac{dy}{dt}, \frac{d^2 y}{dt^2}\right) = r(t) & t \in (a, b) \\ g_1\left(a, y, \frac{dy}{dt}\right) = 0 & , t = a \\ h_1\left(b, y, \frac{dy}{dt}\right) = 0 & , t = b \end{cases}$$

Mudança de variável: $\begin{cases} x = \frac{t-a}{b-a} \\ dx = \frac{dt}{b-a} \end{cases} \Rightarrow x \in [0,1]$

$$\begin{cases} f\left(x, y, \frac{dy}{dt}, \frac{d^2y}{dt^2}\right) = r(x) & x \in (0,1) \\ g\left(0, y, \frac{dy}{dt}\right) = 0 & , x = 0 \\ h\left(1, y, \frac{dy}{dt}\right) = 0 & , x = 1 \end{cases}$$

Aproximação polinomial: $y(x) \approx P_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} c_j x^j$

$$P_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) y_j \quad \text{onde} \quad l_j(x) = \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{n+1} \frac{(x - x_k)}{(x_j - x_k)}$$

$$0 = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n < x_{n+1} = 1$$

Resíduo: $\mathfrak{R}(x; c) = f(x, P_{n+1}, P'_{n+1}, P''_{n+1}) - r(x)$

$$P'_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{dl_j}{dx}(x) y_j ; \quad P''_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{d^2l_j}{dx^2}(x) y_j$$

Desta forma: $y(x_i) \approx y_i = P_{n+1}(x_i)$

$$y'(x_i) \approx P'_{n+1}(x_i) = \sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} y_j$$

$$y''(x_i) \approx P''_{n+1}(x_i) = \sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} y_j$$

onde $A_{ij} = \frac{dl_j}{dx}(x_i)$ e $B_{ij} = \frac{d^2l_j}{dx^2}(x_i)$

Fazendo que $\mathfrak{R}(x_i; c)$ para $i = 1, 2, \dots, n$, isto é, resíduo nulo nos pontos internos, tem-se:

$$\begin{array}{l} (n+2) \text{ eq.} \\ (n+2) \text{ var.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} f\left(x_i, y_i, \sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} y_j, \sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} y_j\right) - r(x_i) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \\ g\left(0, y_0, \sum_{j=0}^{n+1} A_{0j} y_j\right) = 0 \\ h\left(1, y_{n+1}, \sum_{j=0}^{n+1} A_{n+1,j} y_j\right) = 0 \end{array} \right.$$

Definindo o polinômio nodal: $P_{NT}(x) = a_{n+2} \prod_{i=0}^{n+1} (x - x_i)$, grau $n+2$

Chega-se em: $l_j(x) = \frac{P_{NT}(x)}{(x - x_j)P'_{NT}(x_j)} \quad \left(\sum_{j=0}^{n+1} l_j(x) = 1 \right)$

$$A_{ij} = \begin{cases} \frac{P'_{NT}(x_i)}{(x_i - x_j)P'_{NT}(x_j)}, & i \neq j \\ \frac{P''_{NT}(x_i)}{2P'_{NT}(x_i)}, & i = j \end{cases} \quad \left(\sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} = 0 \right)$$

$$i = 0, 1, \dots, n+1$$

$$B_{ij} = \begin{cases} 2A_{ij} \left[A_{ii} - \frac{1}{x_i - x_j} \right], & i \neq j \\ \frac{P''_{NT}(x_i)}{3P'_{NT}(x_i)}, & i = j \end{cases} \quad \left(\sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} = 0 \right)$$

$$i = 0, 1, \dots, n+1$$

Portanto, dados os pontos de colocação x_1, x_2, \dots, x_n (onde o resíduo é nulo) pode-se obter $P_{NT}(x)$, $P'_{NT}(x)$, $P''_{NT}(x)$ e $P'''_{NT}(x)$ para o cálculo de $l_j(x)$, A_{ij} e B_{ij} . Nota-se que não é necessário obter a_{n+2} , pois tem-se sempre a razão de polinômios. Uma forma eficiente de obter estes polinômios é através de suas fórmulas de recursão:

$$j = 1, 2, \dots, n+2 \quad \begin{cases} p_j(x) = (x - x_j)p_{j-1}(x) & \text{com } p_0(x) = 1 \\ q_j(x) = (x - x_j)q_{j-1}(x) + p_{j-1}(x) & \text{com } q_0(x) = 0 \\ r_j(x) = (x - x_j)r_{j-1}(x) + 2q_{j-1}(x) & \text{com } r_0(x) = 0 \\ s_j(x) = (x - x_j)s_{j-1}(x) + 3r_{j-1}(x) & \text{com } s_0(x) = 0 \end{cases}$$

onde $P_{NT}(x) = p_{n+2}(x)$; $P'_{NT}(x) = q_{n+2}(x)$; $P''_{NT}(x) = r_{n+2}(x)$; $P'''_{NT}(x) = s_{n+2}(x)$

Resta somente escolher a forma de obtenção de x_i , $i = 1, 2, \dots, n$.

Método dos Resíduos Ponderados:

$$\int_0^1 w(x) H_k(x) \Re(x; c) dx = 0 \quad k = 1, 2, 3, \dots, n$$

onde $H_k(x)$ são as ponderações do resíduo e $w(x)$ é a função peso associada a equação diferencial.

Caso desejasse anular o resíduo em $x_0 = 0$ e/ou $x_{n+1} = 1$, deveria-se incluir as correspondentes ponderações $H_0(x)$ e/ou $H_{n+1}(x)$, que juntamente com as condições de contorno determinariam os adicionais coeficientes da aproximação polinomial. Neste caso x_0 e/ou x_{n+1} seriam também pontos de colocação e não apenas pontos de interpolação.

Método da colocação:
$$H_k(x) = \delta(x - x_k) = \begin{cases} 0, & x \neq x_k \\ \infty, & x = x_k \end{cases}$$

$$\Rightarrow \mathfrak{R}(x_k; c) = 0 \text{ com } x_k \text{ arbitrário}$$

Método dos momentos:
$$H_k(x) = x^{k-1}$$

Método de Galerkin:
$$H_k(x) = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial c_k}(x; c)$$

Método da colocação ortogonal: x_k são raízes de um polinômio ortogonal e $P_n(x)$ com relação a função peso $w(x)$:

$$\int_0^1 w(x)x^{k-1}P_n(x)dx = 0$$

Ex.: $w(x) = x^\beta(1-x)^\alpha \Rightarrow$ Polinômios de Jacobi $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$

Exemplo: Difusão-reação (reação de ordem m) – estacionário.

$$\frac{1}{x^s} \frac{d}{dx} \left[x^s \frac{dy}{dx} \right] = \Phi^2 [y(x)]^m$$

s: fator geométrico
$$\begin{cases} s = 0 & \rightarrow \text{geometria plana} \\ s = 1 & \rightarrow \text{geometria cilíndrica} \\ s = 2 & \rightarrow \text{geometria esférica} \end{cases}$$

CC1: $\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$ (simetria)

CC2: $y(1) = 1$

Fator de efetividade da reação:
$$\eta \equiv \frac{\text{taxa média de reação}}{\text{taxa máxima de reação}}$$

$$\eta = (s+1) \int_0^1 x^s [y(x)]^m dx = \left. \frac{(s+1)}{\Phi^2} \frac{dy}{dx} \right|_{x=1}$$

Fazendo a mudança de variável: $u = x^2$, tem-se

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{u^{(s-1)/2}} \frac{d}{du} \left[u^{(s+1)/2} \frac{dy}{du} \right] = p[y(u)]^m, \text{ onde } p = \frac{\Phi^2}{4} \\ \text{CC1: } \frac{dy}{du} \Big|_{u=0} = \text{finito} \\ \text{CC2: } y(1) = 1 \end{array} \right.$$

$$\equiv u \frac{d^2 y}{du^2} + \frac{(s+1)}{2} \frac{dy}{du} = py^m$$

$$\eta = \frac{(s+1)}{2} \int_0^1 u^{(s-1)/2} [y(u)]^m du = \frac{(s+1)}{2p} \frac{dy}{du} \Big|_{u=1}$$

A função peso associada a equação diferencial é: $w(u) = u^{(s-1)/2}$

$$\text{Aproximação polinomial: } y(x) \approx P_n(x) = \sum_{j=1}^{n+1} l_j(u) y_j = \sum_{j=0}^n c_j u^j$$

Utilizando u_1, u_2, \dots, u_n como pontos de colocação e $u_{n+1} = 1$ como ponto de interpolação.

$$l_j(u) = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{n+1} \frac{(u - u_k)}{(u_j - u_k)}$$

Pela CC2: $P_n(1) = \sum_{j=0}^n c_j = 1$, desta forma pode-se representar

$$P_n(x) = 1 + (1-u) \sum_{i=1}^n d_i u^{i-1}$$

Método dos momentos: $\int_0^1 u^{(s-1)/2} \cdot u^{k-1} R(u, d) du = 0 \quad k = 1, 2, \dots, n$

Método de Galerkin: $\int_0^1 u^{(s-1)/2} \cdot (1-u) u^{k-1} R(u, d) du = 0$

Método da colocação ortogonal: $\int_0^1 u^{(s-1)/2} \cdot (1-u)^\alpha \cdot u^{k-1} R(u, d) du = 0$

Com os polinômios ortogonais de Jacobi: $P_n^{(\alpha, \beta)}(u)$

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{n+1} \left[u_i B_{ij} + \frac{(s+1)}{2} A_{ij} \right] y_j = p \cdot y_i^m & i = 1, 2, \dots, n \\ y_{n+1} = 1 \end{cases}$$

isto é, um sistema de equações algébricas lineares ($m = 0$ e 1) ou não-lineares ($m \neq 0$ e 1).

Exemplo: Difusão-reação (reação de ordem m) – dinâmico

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{x^s} \frac{\partial}{\partial x} \left[x^s \frac{\partial y}{\partial x} \right] - \Phi^2 [y(x)]^m & \tau = \frac{Dt}{L^2} \\ CC1: \left. \frac{\partial y}{\partial u} \right|_{u=0} = 0 & \Phi^2 = \frac{L^2 k C_0^{m+1}}{D} \\ CC2: y(1, \tau) = 1 \\ CI: y(x, 0) = y_0(x) \end{cases}$$

fazendo $u = x^2$:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{1}{u^{(s-1)/2}} \frac{\partial}{\partial u} \left[u^{(s+1)/2} \frac{\partial y}{\partial u} \right] - \Phi^2 [y(x)]^m \\ CC1: \left. \frac{\partial y}{\partial u} \right|_{u=0} = \text{finito} \\ CC2: y(1, \tau) = 1 \\ CI: y(u, 0) = y_0(u) \end{cases}$$

$$\frac{\partial y}{\partial \tau} = u \frac{\partial^2 y}{\partial u^2} + \frac{(s+1)}{2} \frac{\partial y}{\partial u} - p \cdot y^m$$

Aproximação polinomial: $y(x, \tau) \approx p_n(x, \tau) = \sum_{j=1}^{n+1} l_j(u) y_j(\tau) = \sum_{j=0}^n c_j(\tau) u^j$

$$\frac{\partial p_n}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^{n+1} l_j(u) \frac{dy_j}{d\tau} = \sum_{j=0}^n \frac{dc_j}{d\tau} u^j$$

para u_1, u_2, \dots, u_n tem-se:

$$\frac{dy_i}{d\tau} = u_i \sum_{j=1}^{n+1} B_{ij} y_j(\tau) + \frac{(s+1)}{2} \sum_{j=1}^{n+1} A_{ij} y_j(\tau) - p [y_i(\tau)]^m$$

$$\begin{cases} \frac{dy_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{n+1} C_{ij} y_j(\tau) - p[y_i(\tau)]^m; & C_{ij} = u_i B_{ij} + \frac{(s+1)}{2} A_{ij} \\ y_{n+1}(\tau) = 1 \\ y_i(0) = y_{0i} \end{cases}$$

ou

$$\text{P.V.I.} \begin{cases} \frac{dy_i}{d\tau} = C_{i,n+1} + \sum_{j=1}^{n+1} C_{ij} y_j(\tau) - p[y_i(\tau)]^m; & i = 1, 2, \dots, n \\ y_i(0) = y_{0i} \end{cases}$$

3.7 Simulação Estacionária de Reatores Químicos

Problema 3.1. CSTR não-isotérmico, reação irreversível de 1ª ordem.

$$\begin{cases} \frac{F}{V}(\hat{C}_{Af} - C_A) = kC_A \\ \frac{F}{V}(T - \hat{T}_f) + \frac{UA_t}{\rho VC_p}(T - T_w) = \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} kC_A \end{cases} \begin{cases} \rho \text{ cte.} \\ C_p \text{ cte} \\ h = C_p(T - T_{ref}) \end{cases}$$

$$k = k_0 \exp(-E/RT)$$

$$\text{Definindo: } \theta \equiv \frac{F}{\bar{F}} = \frac{\bar{\tau}}{\tau}; \quad \beta \equiv \frac{UA_t}{\rho C_p \bar{F}}; \quad \gamma \equiv \frac{E}{RT_f}$$

$$C_{Af} \equiv \frac{\hat{C}_{Af}}{C_{Af}}; \quad T_c \equiv \frac{T_w}{\bar{T}_f}; \quad T_f \equiv \frac{\hat{T}_f}{\bar{T}_f}$$

$$\bar{k} \equiv k_0 \exp(-\gamma); \quad B_0 \equiv \frac{(-\Delta H_r) \bar{C}_{Af}}{\rho C_p \bar{T}_f}; \quad D_a \equiv \frac{\bar{k} V}{\bar{F}} = \bar{k} \bar{\tau}$$

$$x_0 \equiv \frac{C_A}{C_{Af}}; \quad x_1 \equiv \frac{T}{\bar{T}_f}$$

$$\text{Tem-se: } \begin{cases} \theta(C_{Af} - x_0) = D_a x_0 \exp\left[-\gamma\left(\frac{1}{x_1} - 1\right)\right] \\ (\theta + \beta)x_1 - \theta \cdot T_f - \beta \cdot T_c = B_0 D_a x_0 \exp\left[-\gamma\left(\frac{1}{x_1} - 1\right)\right] \end{cases}$$

$$\text{Calor removido: } Q_R = (\theta + \beta)x_1 - (\theta T_f + \beta T_c)$$

$$\text{Calor gerado: } Q_G = B_0 D_a C_{Af} \frac{\exp\left[-\gamma\left(\frac{1}{x_1} - 1\right)\right]}{1 + \frac{D_a}{\theta} \exp\left[-\gamma\left(\frac{1}{x_1} - 1\right)\right]}$$

$$\text{Newton-Raphson: } J(x^k) \cdot \Delta x^k = -f(x^k)$$

$$x^{k+1} = x^k + \Delta x^k$$

$$J(x) = \begin{bmatrix} -\theta - \varepsilon & -\varepsilon x_0 \gamma / x_1^2 \\ B_0 \varepsilon & -(\theta + \beta) + B_0 \varepsilon x_0 \gamma / x_1^2 \end{bmatrix}; \quad \varepsilon \equiv D_a \exp\left[-\gamma\left(\frac{1}{x_1} - 1\right)\right]$$

Homotopia:
$$h(x;t) = \begin{cases} (1-t)f(x) + t \cdot J(x^0)(x - x^0) & , \text{Affine} \\ f(x) - t \cdot f(x^0) & , \text{Newton} \end{cases}$$

Continuação: $h(x;s) = 0$, onde s é um vetor de parâmetros

Fazer $s = \theta$

$$\therefore J^*(x;s) = \begin{bmatrix} J(x) : C_{Af} - x_0 \\ T_f - x_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_0}{\partial x_0} & \frac{\partial f_0}{\partial x_1} & \frac{\partial f_0}{\partial \theta} \\ \frac{\partial f_1}{\partial x_0} & \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial \theta} \end{bmatrix}$$

Algoritmo: (Aula prática: CSTR.EXE)

- 1) Definir os parâmetros: $\theta_0, \gamma, \beta, C_{Af}, D_w, T_f, T_c, B_0$
- 2) Estimativa inicial: x_0^0, x_1^0
- 3) Resolver $h(x;t) = 0$ para $t = 1 \rightarrow 0$ (Newton-Raphson)
- 4) Resolver $h(x;\theta) = 0$ para $\theta = \theta_0 \rightarrow \theta_f$ (Newton-Raphson)
- 5) Construir gráfico $x_0(\theta) \times x_1(\theta)$

Problema 3.2. PFR não-isotérmico sem difusão, contra-corrente.

$$\text{reator} \begin{cases} B.M.G & \frac{d(v\rho)}{dz} = 0 \\ B.M.C & \frac{d(vC_i)}{dz} = r_i \\ B.E. & v\rho C_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_r)r_A - \frac{4Q}{D_i} \end{cases} , C_p \text{ cte}$$

$$\text{camisa} \begin{cases} B.M.G. & \frac{dv_w}{dz} = 0 \\ B.E. & (-v_w)\rho_w C_{p_w} \frac{dT_w}{dz} = \frac{4Q}{D_{eq}} \end{cases} , C_{p_w} \text{ cte}$$

$$Q = U(T - T_w) \quad \rho = f(T, C)$$

$$D_{eq} = \frac{D_{c_i}^2 - D_e^2}{D_i} \quad \rho_w = f(T_w)$$

Aula prática (P.V.I.) : PFBD.EXE

3.8 Simulação Estacionária de Sistemas de Separação

Problema 3.3. Flash multicomponente, adiabático.

$$\begin{cases} F - L - V = 0 \\ Fz_i - Lx_i - Vy_i = 0 & i = 1, 2, \dots, n \\ Fh_f - Lh - VH = 0 & (q = 0) \end{cases}$$

$$H = \sum_{i=1}^n y_i \bar{H}_i(T), \quad h = \sum_{i=1}^n x_i \bar{h}_i(T), \quad \bar{h}_i(T) = \bar{H}_i - \lambda_i(T)$$

$$\bar{H}_i(T) = C_{1i}(T - T_{ref}) + C_{2i} \frac{(T^2 - T_{ref}^2)}{2} + C_{3i} \frac{(T^3 - T_{ref}^3)}{3}$$

$$\lambda_i(T) = \frac{b_i RT^2}{(C_i + T)^2} = -R \frac{d \ln P_i^{sat}}{d(1/T)} \quad (\text{Clapeyron), gás ideal}$$

$$P_i^{sat}(T) = \exp\left(a_i - \frac{b_i}{T + C_i}\right)$$

para $T_{ref} = T_f$: $h_f = -(1 - \underbrace{\text{título}}_{\% \text{ vapor}}) \sum_{i=1}^n z_i \lambda_i(T_f), \quad H_f = 0$

Equilíbrio: $y_i = K_i x_i; \quad K_i = \frac{P_i^{sat}(T)}{P}$

Frações: $\sum_{i=1}^n y_i = 1$ (bolha) $\quad \sum_{i=1}^n x_i = 1$ (orvalho)

Solução:

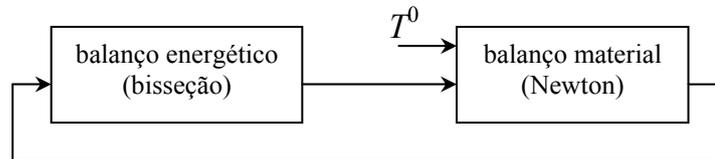


Figura 3.14. Algoritmo iterativo para cálculo do flash.

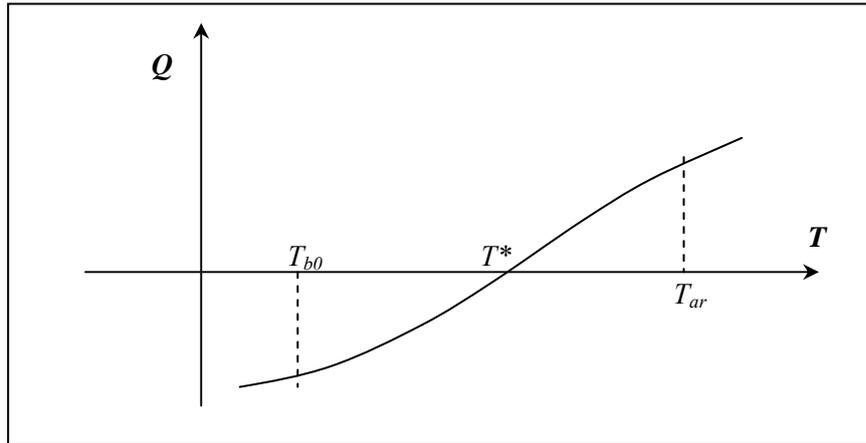


Figura 3.15. Bisseção no balanço energético.

$$Q = Lh + VH - Fh_f - q \quad (\text{resíduo})$$

⇒ Bisseção: Recomendável usar Newton perto da solução

Definindo $\Phi \equiv \frac{V}{F} \Rightarrow z_i - (1 - \phi)x_i - \phi K_i x_i = 0$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \phi(K_i - 1)}$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n K_i x_i \quad \therefore \sum_{i=1}^n (1 - K_i)x_i = 0$$

$$\Rightarrow f(\phi) = \sum \frac{(1 - K_i)}{1 + \phi(K_i - 1)} z_i = 0 \quad (\text{Newton, } \phi^0 = 0)$$

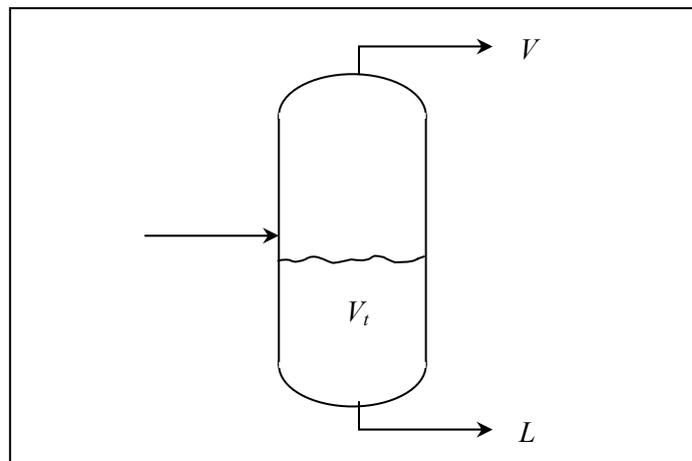


Figura 3.16. Flash multicomponente.

Tempo de residência: $\tau = \frac{V_t \bar{\rho}}{L} = \frac{V_t}{\bar{V}L}$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i \bar{M}_i}{\rho_i}} \Rightarrow \bar{V} = \sum_{i=1}^n x_i \bar{V}_i$$

$$\bar{V}_i = \frac{\bar{M}_i}{\rho_i}$$

Aula prática: FLASH.EXE

Problema 3.4. Coluna de destilação multicomponente.

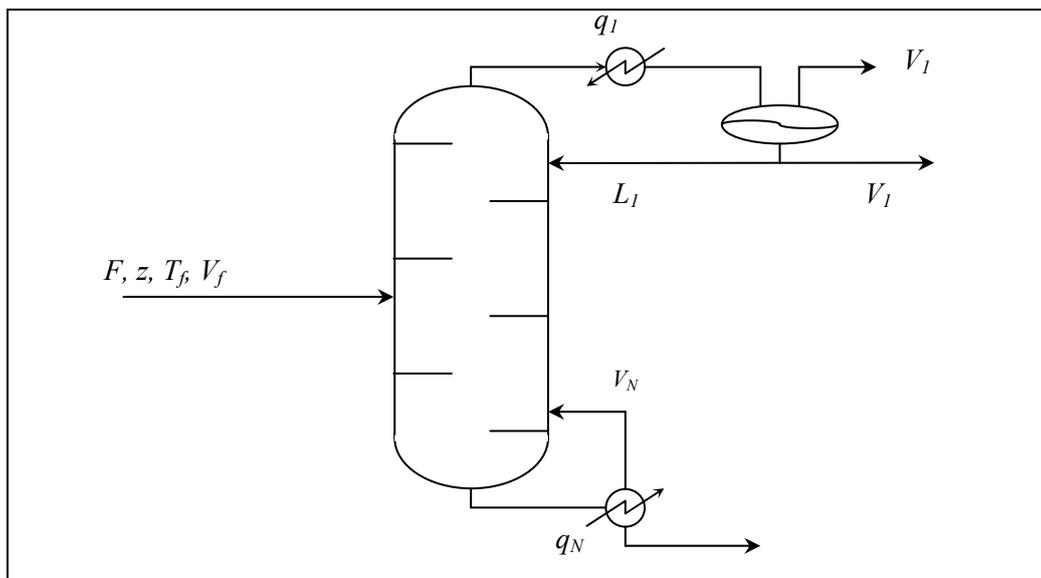


Figura 3.17. Coluna de destilação multicomponente.

$$\text{Condensador} \begin{cases} V_2 - L_1 - U_1 - V_1 = 0 \\ V_2 y_{i,2} - (L_1 + U_1) x_{i,1} - V_1 y_{i,1} = 0 \\ V_2 H_2 - (L_1 + U_1) h_1 - V_1 H_1 + q_1 = 0 \end{cases}$$

$$\text{Refrervedor} \begin{cases} L_{N-1} - L_N - V_N = 0 \\ L_{N-1} x_{i,N-1} - L_N x_{i,N} - V_N y_{i,N} = 0 \\ L_{N-1} h_{N-1} - L_N h_N - V_N H_N + q_N = 0 \end{cases}$$

$$\text{Alimentação} \begin{cases} L_{S-1} + V_{S+1} + F - L_S - V_S = 0 \\ L_{S-1}x_{i,S-1} + V_{S+1}y_{i,S+1} + Fz_i - L_Sx_{i,S} - V_Sy_{i,S} = 0 \\ L_{S-1}h_{S-1} + V_{S+1}H_{S+1} + Fh_f - L_Sh_S - V_SH_S = 0 \end{cases}$$

$$\text{Demais est\u00e1gios} \begin{cases} L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j = 0 \\ L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} = 0 \\ L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} - L_jh_j - V_jH_j = 0 \end{cases}$$

$$\text{Raz\u00e3o de refluxo: } R = \frac{L_1}{D} ; \quad D = V_1 + U_1$$

$$H_j = \sum_{i=1}^n y_{i,j} \bar{H}_{i,j} ; \quad h_j = \sum_{i=1}^n x_{i,j} \bar{h}_{i,j}$$

$$\bar{H}_{i,j} = [b_{1,i} + T_j (b_{2,i} + b_{3,i} T_j)]^2$$

$$\bar{h}_{i,j} = [c_{1,i} + T_j (c_{2,i} + c_{3,i} T_j)]^2$$

$$\text{Equil\u00edbrio: } y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j}$$

$$K_{i,j} = \frac{P_{ci}}{P_j} \exp \left[5,42 \left(1 - \frac{T_{ci}}{T_j} \right) \right]$$

$$\text{Fra\u00e7\u00f5es: } \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

Solu\u00e7\u00e3o: M\u00e9todo do ponto de bolha (BP) - Substitui\u00e7\u00e3o sucessivas

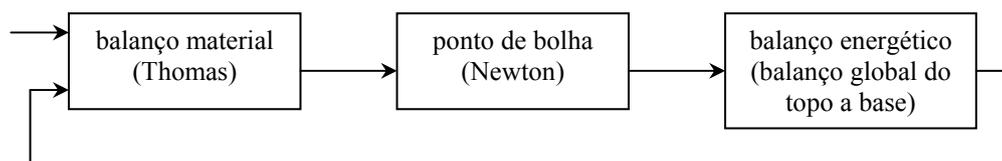


Figura 3.18. Algoritmo iterativo para coluna de destila\u00e7\u00e3o (ponto de bolha).

Aula pr\u00e1tica: COLUNA.EXE e DESTIL.EXE

Exercícios

(ASC: Algoritmos Significativos Corretos)

1. Resolva $x = \cos x$ por substituições sucessivas, tomando $x^0 = 1$. (6 ASC)
2. Mostre que $x = \cos x$ pode ser transformado em $x = 1 - (\sin^2 x) / (1 + x)$, verificando em quantos passos obtém-se a mesma solução do problema anterior.
3. Mostre que $x = \cos x$ pode ser transformado em $x = (x \cos x)^{1/2}$, verificando em quantos passos obtém-se a mesma solução do problema anterior.
4. Esboce o gráfico da função $\operatorname{sen} x = \cotg x$ e resolva pelo método de Newton, tomando como $x^0 = 1$. (6 ASC)
5. Formule as iterações de Newton para calcular raízes cúbicas e calcule $x = \sqrt[3]{7}$, tomando como $x^0 = 2$. (6 ASC)
6. Resolva o problema 4 usando o método da secante, tomando como pontos de partida $x^0 = 0,5$ e $x^1 = 1$, e compare os resultados. (6 ASC)
7. Resolva $e^x + x^4 + x = 2$ pelo método da bisseção no intervalo $[0, 1]$. (4 ASC)
8. Encontre a solução real da equação $x^3 = 5x + 6$ pelos métodos da regra falsi e da regra falsi modificado. (4 ASC)
9. Resolva o sistema linear abaixo por eliminação Gaussiana, usando a seguinte estratégia de pivotamento parcial:

$$\text{linha pivot} = \arg \max_{i \geq k} \frac{|a_{ik}|}{\max_j |a_{ij}|}, \quad k = 1, 2, \dots, N$$

$$5x_1 + 10x_2 - 2x_3 = -0,30$$

$$2x_1 - x_2 + x_3 = 1,91$$

$$3x_1 + 4x_2 = 1,16$$

10. Resolva o seguinte sistema linear por eliminação Gaussiana sem pivotamento:

$$\varepsilon x_1 + x_2 = 1$$

$$x_1 + x_2 = 2$$

e mostre que, para qualquer número de máquina e $\varepsilon > 0$ suficientemente pequeno, o computador fornecerá $x_2 = 1$ e então $x_1 = 0$. Resolva o sistema exatamente e mostre que $x_1 \rightarrow 1$ e $x_2 \rightarrow 1$ para $\varepsilon \rightarrow 0$. Por quê?

11. Resolva o sistema do problema anterior por eliminação Gaussiana com pivotamento e compare os resultados.
12. Resolva o seguinte sistema linear por fatorização LU pelo método de Doolittle (isto é, com a matriz L tendo 1 em toda a diagonal principal):

$$\begin{aligned} x_1 + 2x_2 + 5x_3 &= -11 \\ x_2 &= 1 \\ 2x_1 + 9x_2 + 11x_3 &= -20 \end{aligned}$$

13. Resolva o problema anterior pelo método de Crout, isto é, fatorização LU com a matriz U tendo 1 em toda a diagonal principal.
14. Encontre a inversa da matriz abaixo pelos métodos de Gauss-Jordan e da fatorização LU. Compare os resultados em termos de número de operações.

$$\begin{bmatrix} 6 & 4 & 3 \\ 4 & 3 & 2 \\ 3 & 4 & 2 \end{bmatrix}$$

15. Resolva o sistema linear abaixo pelo método de Gauss-Seidel, tomando como ponto de partida $x^0 = [1 \ 1 \ 1]^T$. (6 ASC)

$$\begin{aligned} 2x_1 + 10x_2 - x_3 &= -32 \\ -x_1 + 2x_2 + 15x_3 &= 17 \\ 10x_1 - x_2 + 2x_3 &= 58 \end{aligned}$$

16. Repita o problema anterior para o sistema abaixo:

$$\begin{aligned} 6x_1 + x_2 - x_3 &= 3 \\ -x_1 + x_2 + 7x_3 &= -17 \\ x_1 + 5x_2 + x_3 &= 0 \end{aligned}$$

17. Resolva os seguintes sistemas lineares e compare as soluções:

$$\begin{aligned} 5x_1 - 7x_2 &= -2 & 5x_1 - 7x_2 &= -2 \\ -7x_1 + 10x_2 &= 3 & -7x_1 + 10x_2 &= 3.1 \end{aligned}$$

18. Calcule o número condicionador do problema anterior com respeito as normas ℓ_1 , ℓ_2 e ℓ_∞ , isto é:

$$\|M\|_1 = \max_j \sum_{i=1}^N |m_{ij}| \quad , \quad \|M\|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_{ij}^2} \quad \text{e} \quad \|M\|_\infty = \max_i \sum_{j=1}^N |m_{ij}|$$

19. Resolva o seguinte sistema não-linear por substituições sucessivas, tomando como $x^0 = [0 \ 1]^T$. (6 ASC)

$$x = (x^2 - y + 0,5) / 2$$

$$y = (-x^2 - 4y^2 + 8y + 4) / 8$$

20. Resolva o problema anterior usando $x^0 = [2 \ 0]^T$.

21. Resolva o problema 19 pelo método de Newton-Raphson. Compare.

22. Resolva o problema 20 pelo método de Newton-Raphson. Compare.

23. Esboce as equações do problema 19 no plano (x,y). Analise as curvas.

4.1. Métodos numéricos para a solução de equações diferenciais ordinárias

Exemplo 4.1. Destilador

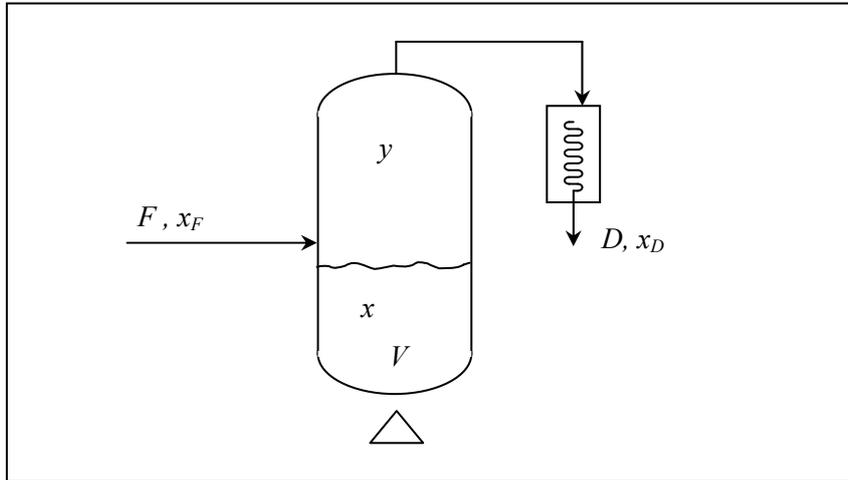


Figura 4.1 Destilador semi-batelada.

– Mistura binária

Problema: Determinar o tempo para que a composição da fase líquida no destilador varie de $x(t_0) = x_0$ a $x(t_f) = x_f$.

Considerações:

- volatilidade relativa constante
- V constante
- $\rho \sim \text{cte}$
- massa de líquido \gg massa de vapor

$$\text{B.M.:} \quad \frac{dm}{dt} = \frac{d(V\rho)}{dt} = F - D = 0 \quad \therefore F = D$$

$$\text{B.M.C.:} \quad \frac{d(mx)}{dt} = Fx_F - Dx_D = m \frac{dx}{dt}$$

$$\text{Equilíbrio:} \quad y = K_1 x \quad \therefore \quad (1 - y) = K_2 (1 - x)$$

$$K_1 = f(T, P, x, y)$$

$$\text{Condensador total:} \quad y = x_D$$

$$m \frac{dx}{dt} = F(x_F - y)$$

Para: $\frac{K_1}{K_2} = \alpha = cte \Rightarrow \frac{\frac{y}{x}}{(1-y)} = \alpha \therefore y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$
 (volatilidade relativa) $1 - x$

$$m \frac{dx}{dt} = F \left(x_F - \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \right)$$

$$\int_{t_0}^{t_f} dt = \frac{m}{F} \int_{x_0}^{x_f} \frac{dx}{\left[x_F - \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \right]} = \Delta t$$

$$\Delta t = \frac{m}{F} \int_{x_0}^{x_f} f(x) dx \Leftarrow \frac{dt}{dx} = g(x)$$

- **Equações do tipo:** $\frac{dy}{dt} = f(t)$

$$y(t_a) = y(t_b) + \int_{t_a}^{t_b} f(t)dt$$

- solução analítica.

- regra dos trapézios: $\int_{t_n}^{t_{n+1}} f(t)dt = \frac{h}{2}[f(t_n) + f(t_{n+1})] + O(h^3), \quad h = t_{n+1} - t_n$

- regra de Simpson: $\int_{t_n}^{t_{n+2}} f(t)dt = \frac{h}{3}[f(t_n) + 4f(t_{n+1}) + f(t_{n+2})] + O(h^5)$

- Newton-Cotes: $\int_{t_a}^{t_b} f(t)dt = h \sum_{i=0}^m a_i f(t_i) + O(h^{m+2})$

- Gauss-Legendre: $\int_{-1}^1 f(t)dt = \sum_{i=0}^m w_i f(t_i) + R_{2m+1}(t)$

- Gauss-Laguerre: $\int_0^{\infty} e^{-t} f(t)dt = \sum_{i=0}^m w_i f(t_i) + R_{2m+1}(t)$

- Gauss-Chebyshev: $\int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-t^2}} f(t)dt = \sum_{i=0}^m w_i f(t_i) + R_{2m+1}(t)$

- Gauss-Hermite: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} f(t)dt = \sum_{i=0}^m w_i f(t_i) + R_{2m+1}(t)$

Exemplo 4.2. Considerando o problema de CSTR não-isotérmico

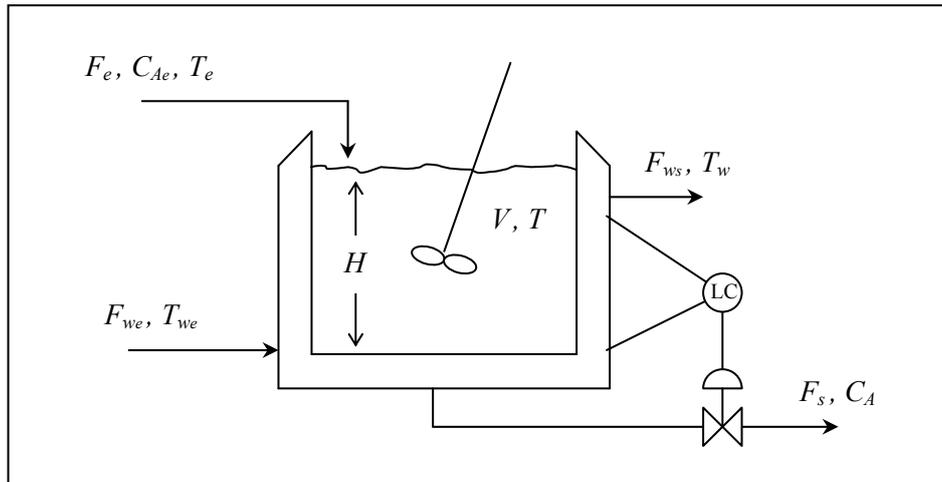


Figura 4.2. CSTR não-isotérmico.

Tem-se:
$$\frac{dV}{dt} = F_e - F_s$$

$$\frac{d(VC_A)}{dt} = F_e C_{Ae} - F_s C_A - V r_A$$

$$\rho \frac{d(Vh)}{dt} = F_e \rho h_e - F_s \rho h + (-\Delta H_r) V r_A - U A_t (T - T_w)$$

$$F_s = K_c (H - H_{set}); \quad V = AH$$

$$F_{we} = F_{ws}$$

$$\rho_w C_{pw} V_c \frac{dT_w}{dt} = F_{we} \rho_w C_{pw} (T_{we} - T_w) + U A_t (T - T_w)$$

$$\therefore \begin{cases} \frac{dV}{dt} = F_e - \frac{K_c}{A} (V - V_{set}) \\ \frac{dC_A}{dt} = \frac{F_e}{V} (C_{Ae} - C_A) - r_A \\ \frac{dT}{dt} = \frac{F_e}{V} (T_e - T) + \frac{(-\Delta H_r) r_A}{\rho C_p} - \frac{U A_t}{\rho V C_p} (T - T_w) \\ \frac{dT_w}{dt} = \frac{F_{we}}{V_c} (T_{we} - T_w) + \frac{U A_t}{\rho_w V_c C_{pw}} (T - T_w) \\ V_0, C_{A0}, T_0, T_{w0} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{dy}{dt} = f(y)$$

- **Equações do tipo:** $\frac{dy}{dt} = f(y)$ função implícita de t

No caso de f ser uma função explícita em t ,

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \quad (\text{sistema não-autônomo})$$

com $y = [y_1 \ y_2 \ \dots \ y_N]^T$ e $y(t_0) = y_0$, faz-se uso do seguinte artifício matemático:

$$\frac{dy_{N+1}}{dt} = 1, \quad y_{N+1}(t_0) = t_0$$

resultando no seguinte sistema:

$$\frac{dy}{dt} = f(y) \quad (\text{sistema autônomo})$$

com $y = [y_1 \ y_2 \ \dots \ y_N \ y_{N+1}]^T$ e $y(t_0) = [y_0 \ t_0]^T$, resolvido via:

- solução analítica.

- Euler explícito: $y(t_{n+1}) = y(t_n) + hf[y(t_n)] + O(h^2)$

- Euler implícito: $y(t_{n+1}) = y(t_n) + hf[y(t_{n+1})] + O(h^2)$

- Euler modificado (ou trapézios, ou Crank-Nicolson):

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + \frac{h}{2} \{f[y(t_{n+1})] + f[y(t_n)]\} + O(h^3)$$

- Runge-Kutta explícito: $y(t_{n+1}) = y(t_n) + h \sum_{i=1}^s b_i k_i + O(h^m)$

$$k_i = f[y(t_n) + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} k_j]$$

(não-autônomo: $k_i = f[t_n + c_i h, y(t_n) + \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} k_j]$, com $c_1 = 0$)

- Runge-Kutta semi-implícito: $y(t_{n+1}) = y(t_n) + h \sum_{i=1}^s b_i k_i + O(h^m)$

$$k_i = f[y(t_n) + \sum_{j=1}^i a_{ij} k_j]$$

- Runge-Kutta implícito: $y(t_{n+1}) = y(t_n) + h \sum_{i=1}^s b_i k_i + O(h^m)$

$$k_i = f[y(t_n) + \sum_{j=1}^s a_{ij} k_j]$$

- Adams:
$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + h \sum_{i=0}^m \beta_i f[y(t_{n+1-i})] + O(h^p)$$
- preditor-corretor:
$$\begin{cases} \text{método explícito} \rightarrow \text{predição} \\ \text{método implícito} \rightarrow \text{correção} \end{cases}$$
- GEAR / LSODE:
$$y(t_{n+1}) = \sum_{i=1}^m \alpha_i y(t_{n+1-i}) + h \sum_{i=0}^p \beta_i f[y(t_{n+1-i})] + O(h^r)$$

(ordem variável e passo variável)

exemplo: Runge-Kutta explícito de 4ª ordem e quatro estágios ($s = 4$)

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + \frac{h}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) + O(h^4)$$

$$k_1 = f[y(t_n)]$$

$$k_2 = f\left[y(t_n) + \frac{h}{2}k_1\right]$$

$$k_3 = f\left[y(t_n) + \frac{h}{2}k_2\right]$$

$$k_4 = f[y(t_n) + hk_3]$$

• **Equações do tipo:** $z^{(N)} = F(z, z', z'', \dots, z^{(N-1)})$

com $z(t_o) = z_o, z'(t_o) = z'_o, \dots, z^{(N-1)}(t_o) = z_o^{(N-1)}$, podem ser transformadas em sistemas de equações diferenciais ordinárias pela seguinte mudança de variável:

$$\begin{aligned} y_1 &= z \\ y_2 &= z' \\ &\vdots \\ y_N &= z^{(N-1)} \end{aligned}$$

resultando em $\frac{dy}{dt} = f(y)$, e $y(t_o) = y_o$, onde:

$$f(y) = \begin{bmatrix} y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ F(y_1, \dots, y_N) \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad y(t_o) = \begin{bmatrix} z_o \\ z'_o \\ \vdots \\ z_o^{(N-1)} \end{bmatrix}$$

Análises do erro e da estabilidade numérica

Sem perda de generalidade, será considerado nestas notas equações diferenciais ordinárias escalares da forma:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[t, x(t)] \text{ para } t > t_0 \text{ sujeita à condição inicial: } x(t_0) = x_0 \quad (1)$$

Sendo o objetivo a determinação dos valores de $x(t)$ no intervalo $t_0 < t \leq t_{\text{final}}$.

A solução *exata* da equação (1) é uma curva no plano $x-t$ que passa por (t_0, x_0) , a solução numérica do problema é um conjunto de pontos $[(t_i, u_i)]_{i=0}^N$, com $u_0 = x_0$ e u_i para $i > 0$ é uma aproximação de $x(t_i)$. Note que a solução numérica do problema é apenas um conjunto discreto de pontos, e nada é dito sobre seus valores entre estes pontos.

Para distingüir da solução exata do problema (1) é também considerado uma terceira variável $y(t)$ que é a solução **exata** do problema no intervalo: $t_{i-1} < t \leq t_i$ a partir da condição no início do intervalo: $y(t_{i-1}) = u_{i-1}$, isto é : $y(t)$ é solução de:

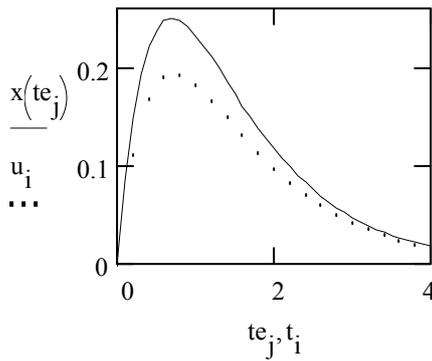
$$\frac{dy(t)}{dt} = f[t, y(t)] \text{ para } t_{i-1} < t \leq t_i \text{ sujeita à condição inicial: } y(t_{i-1}) = u_{i-1} \quad (2)$$

deste modo, há dois erros da integração numérica de (1):

(a) Erro Local (passo): é o erro da integração numérica de (2) no final do intervalo, isto é $t = t_i$, assim: $e_{\text{passo}}(t_i) = y(t_i) - u_i$;

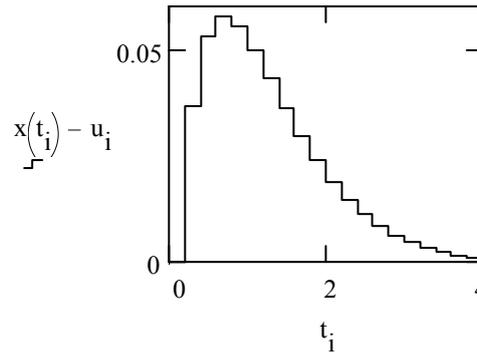
(b) Erro Global: é o erro da integração numérica de (1) no final do intervalo, isto é $t = t_i$, assim: $e_{\text{global}}(t_i) = x(t_i) - u_i$;

Nas figuras abaixo representam-se as soluções exatas e numéricas e o erro numérico:



Linha cheia : solução exata

Pontos: solução numérica



Erro Global da integração numérica

solução exata - solução numérica

Quando a função f da equação (1) não depende explicitamente de t diz-se que o sistema é invariante com o tempo, podendo-se sempre adotar $t_0 = 0$, o que equivale a considerar como variável independente o tempo transcorrido a partir de t_0 , isto é a nova variável independente é $(t-t_0)$.

Os métodos numéricos de integração de EDO's podem ser classificados de diferentes formas, classificando-os quanto à dependência a valores anteriores tem-se:

(i) Métodos de Passo Simples : quando o valor da variável dependente no final do intervalo depende apenas do valor no início do intervalo, assim se o método é de passo simples tem-se: $u_i = g[t_i, (t_{i-1}, u_{i-1})]$;

(ii) Métodos de Passos Múltiplos: quando o valor da variável dependente não depende apenas do seu valor no início do intervalo, como também de intervalos anteriores, assim se o método é de passo múltiplo tem-se:

$$u_i = g[t_i, (t_{i-1}, u_{i-1}), (t_{i-2}, u_{i-2}), \dots, (t_{i-m}, u_{i-m})].$$

Estes métodos também podem ser classificados como explícitos ou implícitos caso o valor da variável dependente independa ou dependa, respectivamente, dela mesma, assim se o método é de passo simples e explícito tem-se: $u_i = g[t_i, (t_{i-1}, u_{i-1})]$ e se for de passo simples e implícito: $u_i = g[u_i, t_i, (t_{i-1}, u_{i-1})]$; enquanto que se for de passos múltiplos: $u_i = g[t_i, (t_{i-1}, u_{i-1}), (t_{i-2}, u_{i-2}), \dots, (t_{i-m}, u_{i-m})]$ e se for de passos múltiplos e implícito:

$$u_i = g[(t_i, u_i), (t_{i-1}, u_{i-1}), (t_{i-2}, u_{i-2}), \dots, (t_{i-m}, u_{i-m})].$$

Note que nos métodos implícitos deve se associar ao algoritmo de integração um algoritmo de resolução de equações não lineares (geralmente o método de Newton-Raphson), deste modo o processo de integração torna-se mais *lento* demandando a cada passo de integração o cômputo (analítico ou numérico) da matriz jacobiana do sistema., necessária à aplicação do método de Newton-Raphson.

Os métodos podem também ser classificados como de passo fixo quando $t_i = i \cdot h$, sendo h o intervalo de integração, e de passo variável quando : $t_i = t_{i-1} + h_i$, isto é o intervalo de integração h varia com i . Os métodos de passos variável são, via de regra. mais eficientes e robustos, demandando entretanto que ao algoritmo de integração seja acoplado um algoritmo de seleção do tamanho de passo que é geralmente de natureza heurística. Nos métodos descritos a seguir considerar-se-á, por simplicidade, o intervalo de integração como constante, havendo ao final do capítulo uma leve menção ao algoritmos de seleção de passo, assunto este que foge ao escopo do presente curso.

Método de Euler

Este é o método mais simples e antigo utilizado na resolução numérica de EDO's, podendo ser interpretado de três formas distintas, na integração de (2).

(a) Diferenças Finitas: aproximando a derivada contínua na forma: $\frac{dy(t)}{dt} \cong \frac{u_i - u_{i-1}}{h}$ e considerando-a igual a seu valor no início do intervalo (método explícito) tem-se:

$\frac{dy(t)}{dt} \cong \frac{u_i - u_{i-1}}{h} = f[t_{i-1}, u_{i-1}]$, resultando no procedimento recursivo:

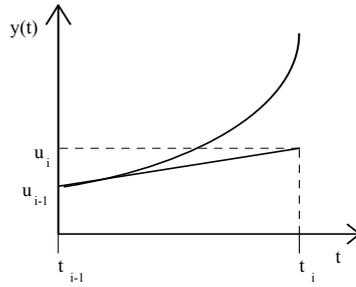
$$u_i = u_{i-1} + h \cdot f[t_{i-1}, u_{i-1}] \text{ para } i = 1, 2, \dots, n = \frac{t_{\text{final}} - t_0}{h} \text{ com } u_0 = x_0$$

(b) Aproximação Linear de x(t): neste caso em vista de no início do intervalo:

$y(t_{i-1}) = u_{i-1}$ e $\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t_{i-1}} = f[t_{i-1}, u_{i-1}]$, aproxima-se $y(t)$ no intervalo pela reta:

$y(t) \cong u_{i-1} + f[t_{i-1}, u_{i-1}] \cdot (t - t_{i-1})$ para $t_{i-1} < t < t_i = t_{i-1} + h$, assim em t_i tem-se:

$y(t_i) \cong u_i = u_{i-1} + f[t_{i-1}, u_{i-1}] \cdot h$, resultado análogo ao anterior e que pode ser interpretado graficamente na forma:



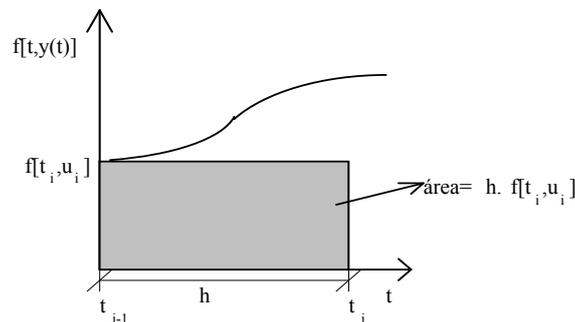
(c) Por Integração Retangular : a integração de membro a membro de (1) de t_{i-1} a t_i

resulta em: $y(t_i) = u_{i-1} + \int_{t_{i-1}}^{t_i} f[t, y(t)] dt$, considerando no integrando que:

$$f[t, y(t)] \cong f[t_{i-1}, u_{i-1}] \Rightarrow \int_{t_{i-1}}^{t_i} f[t, y(t)] dt \cong h \cdot f[t_{i-1}, u_{i-1}], \text{ resultando em:}$$

$$y(t_i) \cong u_i = u_{i-1} + h \cdot f[t_{i-1}, u_{i-1}].$$

Este procedimento pode ser representado graficamente por:



Deste modo o **método explícito de Euler** pode ser expresso, independente de sua interpretação, pelo algoritmo recursivo:

$$u_i = u_{i-1} + h \cdot f[t_{i-1}, u_{i-1}] \text{ para } i = 1, 2, \dots, n = \frac{t_{\text{final}} - t_0}{h} \text{ com } u_0 = x_0 \quad (3)$$

Exemplo Ilustrativo: Aplicando o método explícito de Euler a EDO de primeira ordem, linear e homogênea:

$\frac{dx(t)}{dt} = -a \cdot x(t)$ onde $a > 0$ e $x(0) = 1$, cuja solução analítica é: $x(t) = e^{-a \cdot t}$, identificando: $f[t, x(t)] = -a \cdot x(t)$, tem-se de (2):

$$u_i = u_{i-1} - h \cdot a \cdot u_{i-1} = [1 - a \cdot h] \cdot u_{i-1}, \text{ com } u_0 = 1.$$

como $[1-ah]$ é constante, tem-se: $u_i = [1 - a \cdot h]^i$ para $i = 1, 2, \dots$, semelhante assim a uma progressão geométrica de razão $[1-ah]$ e primeiro termo $=1$, deste modo este procedimento só será convergente se : $|1 - a \cdot h| < 1$, havendo pois 3 possibilidades:

$1 - a \cdot h < -1 \Rightarrow h > \frac{2}{a}$: não convergente é oscilatório;

$-1 < 1 - a \cdot h < 0 \Rightarrow \frac{1}{a} < h < \frac{2}{a}$: convergente e oscilatório

$0 < 1 - a \cdot h < 1 \Rightarrow h < \frac{1}{a}$: convergente e não-oscilatório.

Note que como $h > 0$ não é possível : $1 - a \cdot h > 1 \Rightarrow a \cdot h < 0$, pois considerou-se $a > 0$, isto só ocorreria se $a < 0$ quando a própria solução analítica aumentaria também monotonicamente com t .

Estas três possibilidades são ilustradas nas figuras abaixo:

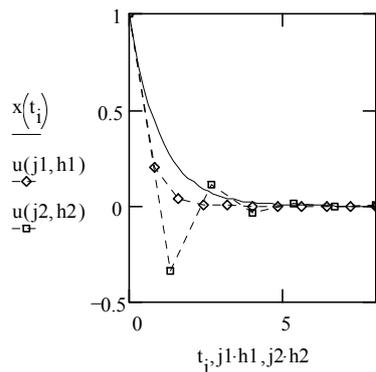


Fig:1- Curva cheia solução analítica

Losangos: $h < 1/a$

Quadrados: $1/a < h < 2/a$

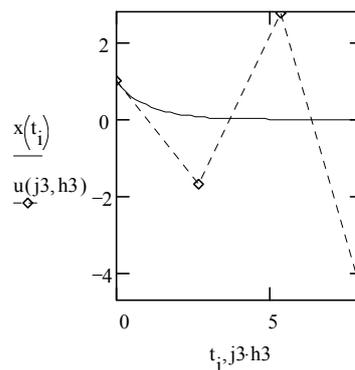


Fig:2- Curva cheia solução analítica

Curva pontilhada $h > 2/a$

Caso no procedimento acima a derivada de $x(t)$, na interpretação do método por diferenças finitas, fosse computada no final do intervalo ter-se-ia:

$$\frac{dy(t)}{dt} \cong \frac{u_i - u_{i-1}}{h} = f[t_i, u_i], \text{ resultando no procedimento recursivo implícito:}$$

$$u_i = u_{i-1} + h \cdot f[t_i, u_i] \text{ para } i = 1, 2, \dots, n = \frac{t_{\text{final}} - t_0}{h} \text{ com } u_0 = x_0 \quad (4)$$

este procedimento é o **método de Euler implícito** que demanda, em cada intervalo de integração, a utilização de um algoritmo de resolução de equação não linear.

Exemplo Ilustrativo: Aplicando o método implícito de Euler a mesma EDO do exemplo ilustrativo anterior, tem-se:

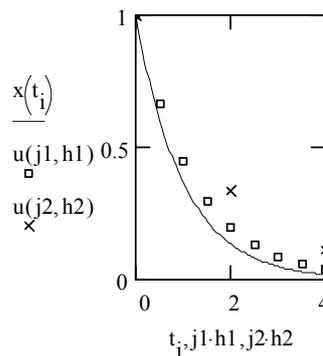
$$u_i = u_{i-1} - h \cdot a \cdot u_i, \text{ com } u_0=1.$$

devido à natureza linear do problema é possível, e apenas neste caso, explicitar o valor de u_i , na expressão acima resultando assim em:

$$u_i = \frac{u_{i-1}}{1 + h \cdot a}, \text{ com } u_0=1.$$

ou seja: $u_i = \frac{1}{(1 + h \cdot a)^i} < 1$ para todo $i > 0$, deste modo este procedimento é sempre

convergente e não oscilatório para qualquer valor positivo de h . Com isto caracteriza-se a *robustez* do método que é sempre estável. A seguir compara-se graficamente a solução analítica do problema com a solução numérica, pelo método de Euler implícito para dois valores de h .



Curva contínua: solução analítica

Quadrados: solução numérica com $h=.5/a$

x: solução numérica com $h=2/a$

Para caracterizar a precisão do método assim procede-se:

(i) expandindo $y(t)$ em torno de t_{i-1} com $y(t_{i-1}) = u_{i-1}$, tem-se:

$$y(t) = u_{i-1} + \left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t_{i-1}} \cdot (t - t_{i-1}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 y(t)}{dt^2} \right|_{t_{i-1}} \cdot (t - t_{i-1})^2 + \frac{1}{3!} \left. \frac{d^3 y(t)}{dt^3} \right|_{t_{i-1}} \cdot (t - t_{i-1})^3 + \dots$$

$$\text{mas: } \frac{dy(t)}{dt} = f[t, y(t)] ; \quad \frac{d^2 y(t)}{dt^2} = \frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial t} + f[t, y(t)] \cdot \frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial y};$$

$$\frac{d^3 y(t)}{dt^3} = \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial t} + f[t, y(t)] \cdot \frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial y} \right] = \frac{\partial^2 f[t, y(t)]}{\partial t^2} + 2f[t, y(t)] \cdot \frac{\partial^2 f[t, y(t)]}{\partial t \partial y} + \{f[t, y(t)]\}^2 \cdot \frac{\partial^2 f[t, y(t)]}{\partial y^2} + \left[\frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial t} + f[t, y(t)] \cdot \frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial y} \right] \cdot \frac{\partial f[t, y(t)]}{\partial y}$$

em vista de em $t=t_{i-1}$ ter-se $y(t)=u_{i-1}$, e adotando a notação simplificada:

$$f(t_{i-1}, u_{i-1}) = f_{i-1} ; \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{t_{i-1}} = f_{t,i-1} ; \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{t_{i-1}} = f_{y,i-1} ; \left. \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \right|_{t_{i-1}} = f_{tt,i-1} ; \left. \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial t} \right|_{t_{i-1}} = f_{yt,i-1} ;$$

$$\text{e } \left. \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right|_{t_{i-1}} = f_{yy,i-1}, \text{ tem-se:}$$

$$\left. \frac{dy(t)}{dt} \right|_{t_{i-1}} = f_{i-1} ; \left. \frac{d^2 y(t)}{dt^2} \right|_{t_{i-1}} = f_{t,i-1} + f_{i-1} \cdot f_{y,i-1};$$

$$\left. \frac{d^3 y(t)}{dt^3} \right|_{t_{i-1}} = f_{tt,i-1} + 2f_{i-1} \cdot f_{ty,i-1} + \{f_{i-1}\}^2 \cdot f_{yy,i-1} + [f_{t,i-1} + f_{i-1} \cdot f_{y,i-1}] \cdot f_{y,i-1},$$

resultando finalmente para $t=t_i$:

$$\boxed{y(t_i) = u_{i-1} + h \cdot f_{i-1} + \frac{h^2}{2} [f_{t,i-1} + f_{i-1} \cdot f_{y,i-1}] + \frac{h^3}{6} \langle f_{tt,i-1} + 2f_{i-1} \cdot f_{ty,i-1} + \{f_{i-1}\}^2 \cdot f_{yy,i-1} + [f_{t,i-1} + f_{i-1} \cdot f_{y,i-1}] \cdot f_{y,i-1} \rangle + \mathcal{O}[h^4]} \quad (5)$$

onde : $\mathcal{O}[h^4]$ designa termos de ordem igual e maior que h^4 .

(ii) Método de Euler explícito: $u_i = u_{i-1} + h \cdot f[t_{i-1}, u_{i-1}]$, reproduz a expansão (5) apenas até o termo em h , isto é o erro/passos contém termos de ordem igual ou superior a h^2 , que pode ser representado pela notação: $\text{erro}_{\text{passo}}(t_i) = \mathcal{O}[h^2]$ ou .

$$|\text{erro}_{\text{passo}}(t_i)| \leq C_i \cdot h^2 \text{ com } C_i > 0$$

Método de Euler implícito: $u_i = u_{i-1} + h \cdot f[t_i, u_i]$, expandindo o termo $f[t_i, u_i]$ em série de Taylor em torno de $[t_{i-1}, u_{i-1}]$, tem-se:

$f[t_i, u_i] \cong f[t_{i-1}, u_{i-1}] + \left. \frac{\partial f(t, u)}{\partial t} \right|_{i-1} \cdot (t_i - t_{i-1}) + \left. \frac{\partial f(t, u)}{\partial u} \right|_{i-1} \cdot (u_i - u_{i-1})$, mas $t_i - t_{i-1} = h$,
 logo: $f[t_i, u_i] \cong f_{i-1} + f_{t,i-1} \cdot h + f_{y,i-1} \cdot (u_i - u_{i-1})$, resultando finalmente em:
 $u_i \cong u_{i-1} + h \cdot f_{i-1} + f_{t,i-1} \cdot h^2 + f_{y,i-1} \cdot (u_i - u_{i-1}) \cdot h$

a expansão de u_i em vista de com $h=0 \rightarrow u_i = u_{i-1}$: $u_i = u_{i-1} + a_1 \cdot h + a_2 \cdot h^2 + \dots$, assim:
 $u_{i-1} + a_1 \cdot h + a_2 \cdot h^2 + \dots \cong u_{i-1} + h \cdot f_{i-1} + f_{t,i-1} \cdot h^2 + f_{y,i-1} \cdot (a_1 \cdot h + a_2 \cdot h^2 + \dots) \cdot h =$
 que
 $= u_{i-1} + f_{i-1} \cdot h + [f_{t,i-1} + a_1 \cdot f_{y,i-1}] \cdot h^2 \Rightarrow a_1 = f_{i-1} ; a_2 = f_{t,i-1} + f_{i-1} \cdot f_{y,i-1}$

reproduz a expansão (5) apenas até o termo em h , isto é o erro/passos contém termos de ordem igual ou superior a h^2 , que pode ser representado pela notação: $\text{erro}_{\text{passo}}(t_i) = \mathcal{O}[h^2]$.

Desta forma, os dois métodos de Euler apresentados (implícito e explícito) apresentam o erro/passos de mesma ordem, ambos são de segunda ordem/passos.

Para avaliar o erro global assim procede-se:

Primeiro passo: o primeiro passo é o único passo de integração no qual o valor inicial utilizado é o exato, assim neste passo, e apenas neste, $y(t) = x(t)$ resultado em:

$$|e_{\text{passo}}(t_1)| = |y(t_1) - u_1| = |x(t_1) - u_1| \leq C_1 \cdot h^2$$

$$\text{Segundo passo: } |e_{\text{passo}}(t_2)| = |y(t_2) - u_2| \leq C_2 \cdot h^2$$

.....

$$\text{i'ésimo passo: } |e_{\text{passo}}(t_i)| = |y(t_i) - u_i| \leq C_i \cdot h^2$$

.....

$$\text{n'ésimo passo: } |e_{\text{passo}}(t_n)| = |y(t_n) - u_n| \leq C_n \cdot h^2$$

Desta forma, o erro acumulado após n passos de integração [erro global] é:

$$|e_{\text{global}}(t_n)| = \sum_{i=1}^n |e_{\text{passo}}(t_i)| \leq h^2 \cdot \sum_{i=1}^n C_i, \text{ mas } t_n = t_{\text{final}} \text{ e } h = \frac{t_{\text{final}} - t_0}{n}, \text{ considerando}$$

C_M o maior dos valores de C_i , tem-se: $\sum_{i=1}^n C_i \leq n \cdot C_M$, resultando em:

$|e_{\text{global}}(t_{\text{final}})| \leq h^2 \cdot n \cdot C_M = (t_{\text{final}} - t_0) \cdot C_M \cdot h = C^{\text{te}} \cdot h$, isto é o erro global do procedimento numérica é da ordem de h , $\mathcal{O}[h]$, portanto uma ordem inferior ao erro/passos.

Nos métodos numéricos de integração que serão aqui apresentados tem-se como regra: *se o erro de integração por passo é de ordem $(m+1)$ o erro acumulado após n é sempre de ordem m* . Os métodos de integração de EDO's podem também ser classificados segundo sua ordem de precisão que é a ordem do erro acumulado após n [>1] passos de integração, deste modo o método de Euler é um método de primeira ordem.

Rigidez (*Stiffness*)

A estabilidade dos métodos explícitos está garantida se o passo de integração for limitado por:

$$h \leq \frac{p}{|\lambda_{\text{máx}}|}$$

onde p é uma constante que depende do método e $\lambda_{\text{máx}}$ é o maior valor característico em módulo do sistema.

Por exemplo: usando o método de Euler explícito ($p = 2$) para resolver o seguinte problema:

$$\frac{dy_1}{dt} = -y_1 \quad , \quad y_1(0) = 1,5$$

$$y_1(t) = 1,5e^{-t} \quad \rightarrow \quad \lambda = -1$$

$$h \leq \frac{2}{1} = 2$$

$$t_f = 10 \quad \Rightarrow \quad 5 \text{ passos}$$

e o problema:

$$\frac{dy_2}{dt} = -1000y_2 \quad , \quad y_2(0) = 0,5$$

$$y_2(t) = 0,5e^{-1000t} \quad \rightarrow \quad \lambda = -1000$$

$$h \leq \frac{2}{1000} = 0,002$$

$$t_f = 10 \quad \Rightarrow \quad 5000 \text{ passos}$$

quando estes sistemas estão acoplados:

$$\frac{dy}{dt} = \begin{bmatrix} -500,5 & 499,5 \\ 499,5 & -500,5 \end{bmatrix} y, y(0) = [2 \quad 1]^T$$

a solução analítica é dada por:

$$\begin{aligned} y_1 &= 1,5e^{-t} + 0,5e^{-1000t} \\ y_2 &= 1,5e^{-t} - 0,5e^{-1000t} \end{aligned} \rightarrow \lambda = \begin{bmatrix} -1 \\ -1000 \end{bmatrix}$$

$$h \leq \frac{2}{1000} = 0,002$$

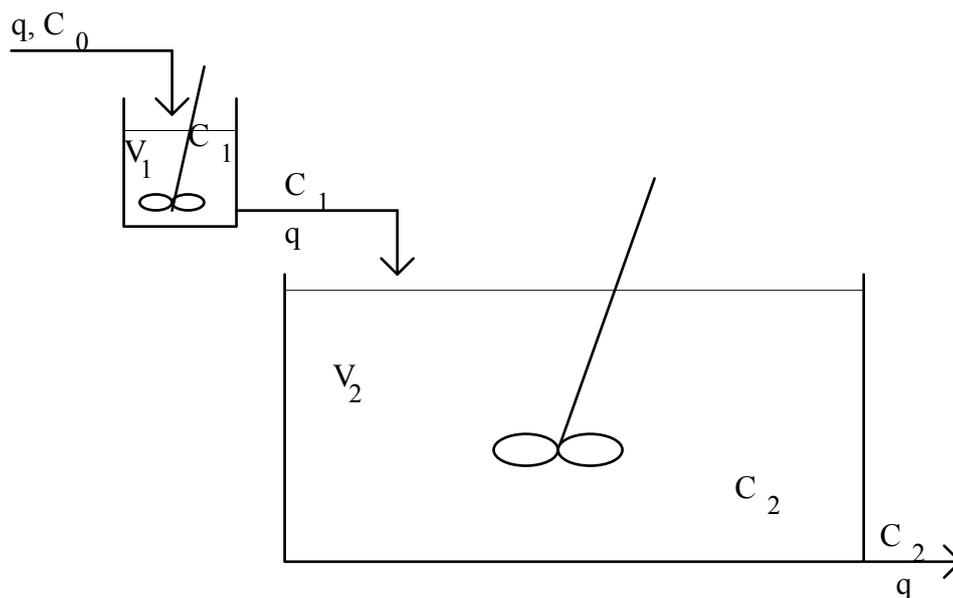
portanto, o passo é limitado pela dinâmica mais rápida do sistema. Uma forma de medir esta limitação é através da razão de rigidez, definida por:

$$SR = \frac{\max_i |\operatorname{Re}(\lambda_i)|}{\min_i |\operatorname{Re}(\lambda_i)|}$$

onde para $SR \approx \begin{cases} 20 & \text{não rígido} \\ 10^3 & \text{rígido} \\ 10^6 & \text{muito rígido} \end{cases}$,

sendo os métodos explícitos mais adequados para sistemas não rígidos e os métodos implícitos mais adequados para sistemas rígidos.

Para ilustrar esta discussão o seguinte exemplo será considerado: sejam dos reatores químicos em série, onde é conduzido isotermicamente uma reação de primeira ordem, irreversível em fase líquida:



os balanços de massa do reagente em cada um dos reatores é dada por:

$$1^\circ \text{ Reator: } V_1 \frac{dC_1(t)}{dt} = q[C_0(t) - C_1(t)] - k \cdot C_1(t) \cdot V_1$$

$$2^\circ \text{ Reator: } V_2 \frac{dC_2(t)}{dt} = q[C_1(t) - C_2(t)] - k \cdot C_2(t) \cdot V_2$$

Considerando que no início da contagem do tempo não ocorria reação laguma no interior dos reatores, isto é: $C_1(0)=C_2(0)=0$ e que exatamente em $t=0$ o primeiro reator é alimentado por uma solução com uma concentração constante: C_0 . Assim adotando

$$\tau = \frac{q \cdot t}{V_1}; \quad y_1 = \frac{C_1}{C_0}; \quad y_2 = \frac{C_2}{C_0}; \quad r = \frac{V_2}{V_1}; \quad Da = k \cdot \frac{V_1}{q}, \quad \text{tem-se:}$$

$$1^\circ \text{ Reator: } \frac{dy_1(\tau)}{d\tau} = [1 - y_1(\tau)] - Da \cdot y_1(\tau) \quad \text{com } y_1(0) = 0$$

$$2^\circ \text{ Reator: } r \cdot \frac{dy_2(\tau)}{d\tau} = [y_1(\tau) - y_2(\tau)] - r \cdot Da \cdot y_2(\tau) \quad \text{com } y_2(0) = 0$$

Considerando : $Da=0,01$ e $r=100$ [o segundo reator tem um volume 100 vezes maior que o primeiro] tem-se assim:

$$1^\circ \text{ Reator: } \frac{dy_1(\tau)}{d\tau} = 1 - 1.01 \cdot y_1(\tau) \quad \text{com } y_1(0) = 0$$

$$2^\circ \text{ Reator: } 100 \cdot \frac{dy_2(\tau)}{d\tau} = [y_1(\tau) - 2 \cdot y_2(\tau)] \quad \text{com } y_2(0) = 0$$

quando o tempo tende a infinito o sistema opera em um estado estacionário correspondente a:

$$1 - 1.01 \cdot y_{1,ss} = 0 \Rightarrow y_{1,ss} = \frac{1}{1.01} \quad \text{e} \quad y_{1,ss} - 2 \cdot y_{2,ss} = 0 \Rightarrow y_{2,ss} = \frac{1}{2.02}$$

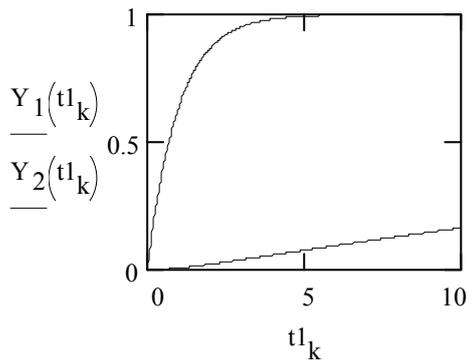
A solução analítica deste sistema de EDO's é dada por:

$$y_1(\tau) = \frac{1 - e^{-1.01 \cdot \tau}}{1.01} \quad \text{e} \quad y_2(\tau) = \frac{1 - e^{-0.02 \cdot \tau}}{2.02} + \frac{e^{-1.01 \cdot \tau} - e^{-0.02 \cdot \tau}}{99.99}$$

$$\text{ou adotando: } Y_1(\tau) = \frac{y_1(\tau)}{y_{1,ss}} = 1.01 \cdot y_1(\tau) \quad \text{e} \quad Y_2(\tau) = \frac{y_2(\tau)}{y_{2,ss}} = 2.02 \cdot y_2(\tau), \quad \text{tem-se:}$$

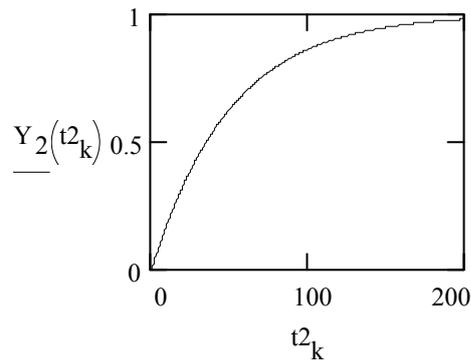
$$Y_1(\tau) = 1 - e^{-1.01 \cdot \tau} \quad \text{e} \quad Y_2(\tau) = 1 - e^{-0.02 \cdot \tau} + \frac{e^{-1.01 \cdot \tau} - e^{-0.02 \cdot \tau}}{49.5}$$

As figuras abaixo mostram as variações de Y_1 e Y_2 com τ :



Curva superior Y_1 , curva inferior Y_2

Escala de τ de 0 a 10



Y_2 versus τ

Escala de τ de 0 a 200

Note que a concentração de saída do primeiro reator varia, como era previsível, muito mais rápido do que a concentração de saída do segundo reator e, após o valor de $\tau=5$, a concentração de saída do primeiro reator mantém-se praticamente constante e igual a seu valor estacionário final. Já a concentração de saída do atinge o estado estacionário após $\tau=200$. Esta diferença acentuada da *velocidade* de resposta das duas variáveis do problema é chamado de **rigidez** do sistema [o sistema de EDO's é dito **rígido**] sendo caracterizada pela **razão de rigidez** [*stiffness ratio:SR*] que é a razão entre o módulo da parte real do valor característico que apresente (em módulo) a maior parte real e o módulo da parte real do valor característico que apresenta (em módulo) a menor parte real. Deste modo no exemplo acima tem-se: $SR=1.01/.02=50.5$. Tipicamente problemas com $SR<20$ não são rígidos, para SR em torno de 1000 é considerado rígido e $SR=10^6$ é considerado muito rígido. Se o sistema é não linear a razão de rigidez é calculada sobre os valores característicos da matriz jacobiana do sistema.

Sob o ponto de vista numérico a rigidez do sistema pode ser problemática, pois o passo de integração deve satisfazer um critério relacionado ao módulo da parte real do maior valor característico do sistema, assim:

$$h < \frac{C^{te}}{|\Re(\lambda_{max})|}, \text{ onde } \lambda_{max} : \text{ é o valor de característico que apresenta a parte real de}$$

maior valor (em módulo). O tempo total de integração necessário para *acompanhar* toda a resposta dinâmica do sistema é, entretanto, escolhido de modo a satisfazer um critério relacionado ao módulo da parte real do menor valor característico do sistema:

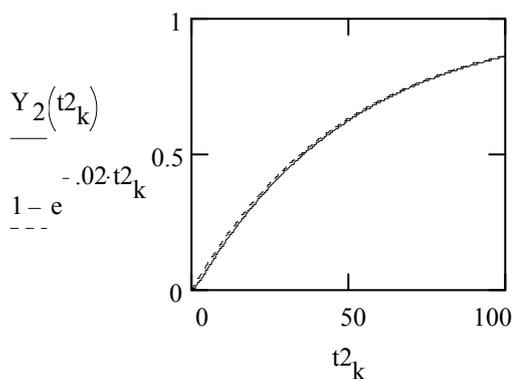
$$t_{\text{total}} = n_{\text{total}} \cdot h \geq \frac{5}{|\Re(\lambda_{\min})|} \Rightarrow n_{\text{total}} > \frac{5}{C^{\text{te}}} \cdot \frac{|\Re(\lambda_{\max})|}{|\Re(\lambda_{\min})|} = \frac{5}{C^{\text{te}}} \cdot \text{SR}.$$

Podendo-se assim depreender que quanto maior for a razão de rigidez [SR] maior o número de passos de integração serão necessários e, em conseqüência, consumindo um grande tempo de computação. A alternativa para resolver problemas rígidos é utilizar algoritmos numéricos de integração que sejam implícitos, pois estes métodos são geralmente sempre estáveis não havendo restrições imposta à seleção do tamanho do passo de integração.

Uma maneira às vezes utilizadas para contornar a rigidez do sistema é considerar a parte do sistema que tem a resposta mais rápida como se atingisse *instantaneamente* o estado estacionário final, esta simplificação é chamada de suposição de estado quase-estacionário [QSSA: *quasi steady-state assumption*] e é largamente empregada em Engenharia Química. No exemplo em questão isto equivaleria em considerar : $y_1(\tau) = y_{1,ss} = \frac{1}{1.01}$ para $\tau > 0$, resultando em:

$$y_2(\tau) = \frac{1 - e^{-0.02 \cdot \tau}}{2.02} \quad \text{e} \quad Y_2(\tau) = \frac{y_2(\tau)}{y_{2,ss}} = 1 - e^{-0.02 \cdot \tau}.$$

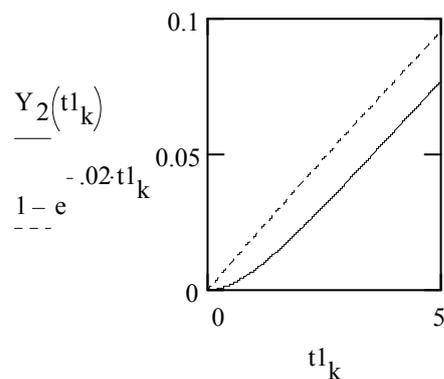
Abaixo representam-se as curvas de concentração de saída do sistema *versus* τ do modelo *completo* e do modelo adotando a QSSA para a concentração de saída do primeiro tanque.



Y_2 versus τ

Escala de τ de 0 a 100

Escala vertical de 0 a 1.0



Y_2 versus τ

Escala de τ de 0 a 5

Escala vertical de 0 a 0.1

4.3 Métodos Numéricos para a Solução de Equações Algébrico-Diferenciais

Exemplo 4.2. FLASH

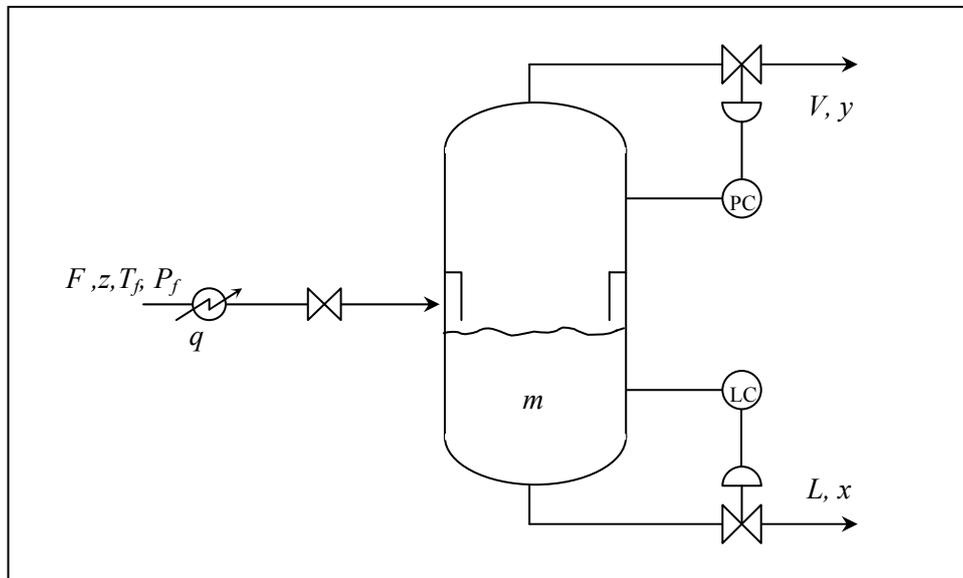


Figura 4.3. FLASH multicomponente.

Considerações:

- multicomponentes
- dinâmica da fase vapor desprezada
- $h = C_p(T - T_{ref})$
- $H = h + \lambda(T, P, y, x)$
- C_p cte.

B.M.:
$$\frac{dm}{dt} = F - V - L$$

B.M.C.:
$$\frac{d(mx_i)}{dt} = m \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dm}{dt} = Fz_i - Vy_i - Lx_i$$

$$m \frac{dx_i}{dt} = F(z_i - x_i) - V(y_i - x_i)$$

B.E.:
$$\frac{d(mh)}{dt} = m \frac{dh}{dt} + h \frac{dm}{dt} = Fh_f - VH - Lh + q$$

$$mC_p \frac{dT}{dt} = FC_p(T_f - T) - V\lambda + q$$

Equilíbrio: $y_i = K_i x_i$ frações: $\sum x_i = 1$

$$K_i = f(T, P, x, y)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dm}{dt} = F - V - L \\ m \frac{dx_i}{dt} = Fz_i - [F + V(K_i - 1)]x_i \\ mC_p \frac{dT}{dt} = FC_p(T_f - T) - V\lambda + q \\ \sum_{i=1}^c x_i(1 - K_i) = 0 \end{array} \right. \Rightarrow T, P, m, x$$

$$\begin{array}{l} x(t_0) = x_0 \\ T(t_0) = T_0 \\ m(t_0) = m_0 \end{array} \quad \text{onde} \quad \left\{ \begin{array}{l} V = f(P); \quad L = f(m) \\ K_i = f(T, P, x, y) \\ \lambda = f(T, P, x, y) \\ y_i = K_i x_i \end{array} \right.$$

Que pode ser escrito na forma: $F(t, v, v', w, u) = 0$ com $v = [T \ m \ x]^t$; $w = P$

ou na forma: $F(t, v, v', u) = 0$ com $v = [T \ m \ x \ P]^t$

Em ambos os casos: $u = [F \ z \ T_f \ q]^t$

Frequentemente as equações algébricas são resolvidas em um processo iterativo interno à integração. Entretanto, este tipo de procedimento é, em geral, muito mais demorado para resolver do que quando as equações algébricas são resolvidas juntamente com as equações diferenciais, apesar do sistema resultante ser maior neste segundo caso. O cuidado adicional que se deve ter para este tipo de problema é a inicialização consistente, pois as restrições algébricas devem ser satisfeitas em $t = t_0$.

Métodos numéricos: Transformam o problema de EADs em um sistema de equações algébricas pela substituição de $\dot{y}(t)$ (BDF, passos múltiplos) ou $y(t)$ (RK, passo único) por uma fórmula de aproximação:

$$\dot{y}(t) \approx A(y(t)) \text{ ou } y(t) \approx B(y'(t))$$

$$\text{tem-se assim: } f(y) = \begin{cases} F(t, y, A(y), u) = 0, & \text{ou} \\ F(t, B(y'), y', u) = 0 \end{cases}$$

que é usualmente resolvido pela aplicação do método de Newton-Raphson ou suas modificações:

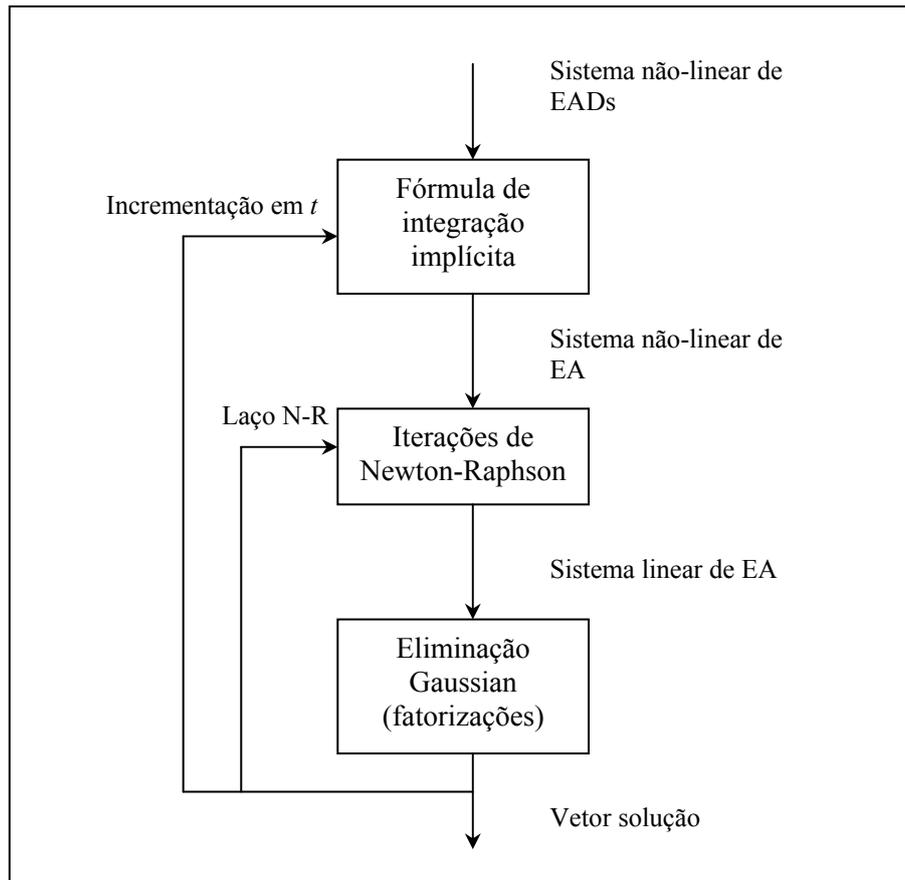


Figura 4.4. Procedimento de solução de EADs.

Exemplo 4.3. Fórmulas de integração tipo BDF (*Backward Differentiation Formula*)

$$1^{\text{a}} \text{ ordem (Euler): } \dot{y}(t_{n+1}) \approx A(y(t_{n+1})) = \frac{y(t_{n+1}) - y(t_n)}{h_{n+1}}$$

$$2^{\text{a}} \text{ ordem (trapézios): } A(y(t_{n+1})) = \frac{2y(t_{n+1}) - y(t_n) - y^{(0)}(t_{n+1})}{h_{n+1}}$$

onde $y^{(0)}(t_{n+1}) = y(t_n) + h_{n+1}\dot{y}(t_n) \Rightarrow$ predição de Euler para $y(t_{n+1})$

ordem m :
$$A(y(t_{n+1})) = \frac{\alpha_0 y_{n+1} + \alpha_1 y_n + \dots + \alpha_n y_{n-m+1}}{h_{n+1}}$$

em geral:
$$\boxed{\dot{y}(t_{n+1}) \approx \alpha y_{n+1} + \beta}$$
 onde $\alpha = \frac{\alpha_0}{h_{n+1}}$; $\beta = \frac{1}{h_{n+1}} \sum_{j=1}^m \alpha_j y_{n+1-j}$

α e β dependem da ordem BDF e do passo de integração.

$$\Rightarrow f(y) = F(t, y, \alpha y + \beta, u) = 0$$

Os diferentes métodos são caracterizados pela forma de obtenção de α e β e escolha de uma estimativa inicial para y . No caso dos métodos BDF, $y_{n+1}^{(0)}$ e $\dot{y}_{n+1}^{(0)}$ são obtidos através de um polinômio de predição (extrapolação), cuja definição depende do método BDF adotado. Por exemplo, para um polinômio $\omega_{n+1}^P(t)$ que interpola as soluções obtidas nos $m+1$ pontos $t_n, t_{n-1}, \dots, t_{n-m}$, tem-se:

$$\omega_{n+1}^P(t_{n-j}) = y_{n-j} \quad j = 0, 1, 2, \dots, m$$

$$y_{n+1}^{(0)} = \omega_{n+1}^P(t_{n+1})$$

$$\dot{y}_{n+1}^{(0)} = \dot{\omega}_{n+1}^P(t_{n+1})$$

A aproximação y_{n+1} com a precisão desejada é obtido de tal forma que um polinômio de correção, $\omega_{n+1}^c(t)$, satisfaça as condições especificadas pelo método BDF adotado. E, são a partir destas condições que os parâmetros α e β são determinados. Por exemplo:

$$m+2 \text{ condições} \quad \begin{cases} \omega_{n+1}^c(t_{n+1}) = y_{n+1} \\ \omega_{n+1}^c(t_{n+1} - jh_{n+1}) = \omega_{n+1}^P(t_{n+1} - jh_{n+1}) \quad j = 1, 2, \dots, m \\ F(t_{n+1}, \omega_{n+1}^c(t_{n+1}), \dot{\omega}_{n+1}^c(t_{n+1}), u_{n+1}) = 0 \end{cases}$$

as duas primeiras condições podem ser escritas da seguinte forma:

$$\omega_{n+1}^c(t) - \omega_{n+1}^P(t) = c(t)(y_{n+1} - y_{n+1}^{(0)})$$

onde $c(t_{n+1} - jh_{n+1}) = 0 \quad j = 1, 2, \dots, m$

$$c(t_{n+1}) = 1$$

que por diferenciação e avaliação em t_{n+1} resulta:

$$\alpha_s (y_{n+1} - y_{n+1}^{(0)}) + h_{n+1} (\dot{y}_{n+1} - \dot{y}_{n+1}^{(0)}) = 0$$

$$\text{onde } \alpha_s = -h_{n+1} \dot{c}(t_{n+1}) = -\sum_{j=1}^m \frac{1}{j}$$

$$\text{ou: } \dot{y}_{n+1} = \dot{y}_{n+1}^{(0)} - \frac{\alpha_s}{h_{n+1}} (y_{n+1} - y_{n+1}^{(0)})$$

$$\therefore \alpha = \frac{\alpha_s}{h_{n+1}} \quad \text{e} \quad \beta = \dot{y}_{n+1}^{(0)} - \alpha y_{n+1}^{(0)} \quad \Rightarrow \quad \dot{y}_{n+1} = \alpha y_{n+1} + \beta$$

restando assim para resolver $F(t_{n+1}, y_{n+1}, \alpha y_{n+1} + \beta, u_{n+1}) = 0$.

4.4 Problemas de Índice

Exemplo 4.4. Tanque de armazenamento com válvulas na entrada e saída. Mesmo que o exemplo 2.3, mas colocando F_e e P_e (ou F_s e P_s) no lugar de P_e e P_s (ou F_e e F_s) como forças motrizes.

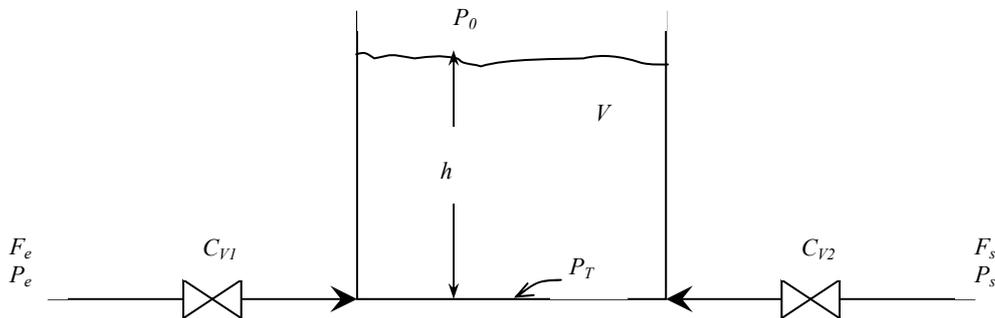


Figura 4.5. Tanque de armazenamento com variação de nível.

Descrição do processo: Um líquido entra e sai de um tanque devido a diferença de pressões. Deseja-se analisar a resposta do sistema frente a variação na pressão e vazão da alimentação.

Considerações: – massa específica constante

– isotérmico

– mistura perfeita

– $F = C_v \sqrt{\Delta P}$, onde ΔP é a queda de pressão através da válvula

Equações:

Balço material: $F_e \rho - F_s \rho = \rho \frac{dV}{dt}$

Dimensão: $V = Ah$

Hidrodinâmica: $F_e = C_{V_1} \sqrt{P_e - P_T}$

$$F_s = C_{V_2} \sqrt{P_T - P_s}$$

$$P_T = P_0 + \rho gh$$

Consistência:

Variáveis:	F_e, F_s	$(\text{m}^3 \text{s}^{-1})$
	P_e, P_s, P_T, P_0	(Pa)
	C_{V_1}, C_{V_2}	$(\text{m}^3 \text{Pa}^{-1/2} \text{s}^{-1})$
	V	(m^3)
	A	(m^2)
	h	(m)
	ρ	(kg m^{-3})
	g	(m s^{-2})
	t	(s)

14

equações:

5

9

constantes: $C_{V_1}, C_{V_2}, \rho, g, A \Rightarrow 5$

especificações: $P_0, t \Rightarrow 2$

forças motrizes: $P_e, F_e \Rightarrow \underline{2}$

9

variáveis a determinar: $P_s, F_s, V, h, P_T \Rightarrow 5$

grau de liberdade = $5 - 5 = 0$

Solução desejada:

Condição inicial: $h(t_0)$ ou $V(t_0)$

Analisar: $h(P_e, F_e), V(P_e, F_e), P_s(P_e, F_e), F_s(P_e, F_e), P_T(P_e, F_e)$

Matemática e computação:

$$P_T = P_0 + \rho g h \text{ e } h(t_0) = h_0 \quad \Rightarrow \quad P_T$$

$$F_e = C_{V_1} \sqrt{P_e - P_T} \quad \leftarrow \text{ Todas as variáveis já conhecidas}$$

→ Problema de singularidade estrutural (ou problema de índice em sistema de equações algébrico-diferenciais) com $h(t_0) = h_0$, F_e e P_e (ou F_s e P_s) ficam correlacionados.

→ Problema de inicialização consistente: dado F_e e P_e (ou F_s e P_s), então $h(t_0) = h_0$ não pode assumir qualquer valor, pois deve satisfazer a equação:

$$F_e(t_0) = C_{V_1} \sqrt{P_e(t_0) - P_0 - \rho g h(t_0)}$$

no estado estacionário não há problemas:

$$F_e = F_s \quad \Rightarrow \quad F_s$$

$$F_e = C_{V_1} \sqrt{P_e - P_T} \quad \Rightarrow \quad P_T$$

$$F_s = C_{V_2} \sqrt{P_T - P_s} \quad \Rightarrow \quad P_s$$

$$P_T = P_0 + \rho g h \quad \Rightarrow \quad h$$

$$V = Ah \quad \Rightarrow \quad V$$

Definição: (Índice diferencial, ν) Seja a seguinte forma geral de EADs:

$$F(t, y, \dot{y}, u) = 0$$

onde $u \in \mathfrak{R}^r$ é o vetor de perturbações, e $y, \dot{y} \in \mathfrak{R}^N$ são os vetores das variáveis de estado e suas derivadas em t , respectivamente, do sistema acima de dimensão N , considerado ser suficientemente diferenciável.

Então, o índice diferencial, ν , deste sistema é o número mínimo de vezes que todo ou parte do sistema deve ser diferenciado com respeito a t de modo a determinar \dot{y} como uma função contínua de y e t .

Definição: (Índice singular, μ) Seja a seguinte forma geral de EADs:

$$F(t, y, \dot{y}, x, u) = 0$$

onde $u \in \mathfrak{R}^r$ é o vetor de perturbações, $x \in \mathfrak{R}^{N_2}$ é o vetor das variáveis algébricas e $y, \dot{y} \in \mathfrak{R}^{N_1}$ são os vetores das variáveis de estado e suas derivadas em t , respectivamente, com $N_1 + N_2 = N$, a dimensão do sistema acima, considerado ser suficientemente diferenciável.

Então, o índice singular μ , deste sistema é um mais o número de vezes que todo ou parte do sistema deve ser diferenciado com respeito a t para que a matriz Jacobiana com respeito a \dot{y} e x do sistema resultante seja não-singular.

Definição: (Problema de índice) Se o índice singular de um sistema de EAD da forma

$$F(t, y, \dot{y}, x, u) = 0$$

é $\mu > 1$, então o sistema tem um problema de índice. Isto é, se a matriz Jacobiana com respeito a \dot{y} e x do sistema original é singular, então o sistema apresenta um problema de índice.

Para o exemplo acima:

$$A \frac{dh}{dt} = F_e - F_s$$

$$F_e = C_{V_1} \sqrt{P_e - P_T}$$

$$F_s = C_{V_2} \sqrt{P_T - P_s}$$

tem-se:

$$F(t, y, \dot{y}, x, u) = \begin{cases} A \frac{dh}{dt} - F_e + F_s = 0 \\ F_e - C_{V_1} \sqrt{P_e - P_0 - \rho gh} = 0 \\ F_s - C_{V_2} \sqrt{P_0 + \rho gh - P_s} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{array}{l}
\text{Com} \\
\left. \begin{array}{l} y = h \\ x = [F_e, F_s]^t \\ u = [P_e, P_s]^t \end{array} \right\} \text{ quando } P_e \text{ e } P_s \text{ são as forças motrizes} \\
\text{e} \\
\left. \begin{array}{l} y = h \\ x = [P_s, F_s]^t \\ u = [F_e, P_e]^t \end{array} \right\} \text{ quando } F_e \text{ e } P_e \text{ são as forças motrizes}
\end{array}$$

A matriz Jacobiana com respeito a \dot{h} , F_e e F_s é:

$$\begin{bmatrix} A & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{não-singular}$$

e com respeito a \dot{h} , P_s e F_s é:

$$\begin{bmatrix} A & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & K & 1 \end{bmatrix} \quad \text{singular} \Rightarrow \text{problema de índice}$$

onde $K = \frac{1}{2} C_{v_2} (P_0 + \rho g h - P_s)^{-1/2}$

Problema de índice: $\left\{ \begin{array}{l} \text{inicialização consistente} \\ \text{propagação estável do erro de integração} \end{array} \right.$

Exemplo 4.5. (Propagação instável)

$$\begin{array}{l} \dot{y}_1 = y_2 \\ y_1 = t^2 + t + 2 \quad (v = 2, \mu = 2) \end{array}$$

usando o método de Euler implícito para integrar o sistema acima tem-se:

$$\begin{cases} y_1(t_{n+1}) = y_1(t_n) + hy_2(t_{n+1}) + \mathcal{O}(h^2) \\ y_1(t_{n+1}) = t_{n+1}^2 + t_{n+1} + 2 \end{cases}$$

com $y_1(t_{n+1}) = t_{n+1}^2 + t_{n+1} + 2 \Rightarrow y_1(t_{n+1})$

e $y_2(t_{n+1}) = [y_1(t_{n+1}) - y_1(t_n)]/h + \mathcal{O}(h)$

Problema de propagação de erro, pois agora tem $\mathcal{O}(h)$ e não $\mathcal{O}(h^2)$.

Usando Euler explícito:

$$y(t_{n+1}) = y(t_n) + hf(y(t_n)) + \mathcal{O}(h^2)$$

tem-se: $\begin{cases} y_1(t_{n+1}) = y_1(t_n) + hy_2(t_n) + \mathcal{O}(h^2) \\ y_1(t_{n+1}) = t_{n+1}^2 + t_{n+1} + 2 \end{cases}$

Observa-se que nenhuma destas equações contém $y_2(t_{n+1})$ e, conseqüentemente, o método de Euler explícito, assim como qualquer outro método explícito, não é capaz de resolver este problema.

Para o exemplo dado, também existe a dificuldade de inicialização, pois y_1 deve satisfazer a equação $y_1 = t^2 + t + 2$ em todos os pontos e, em particular, na condição inicial. O número de valores iniciais a serem definidos arbitrariamente para este problema não é igual ao número de equações diferenciais existentes, caracterizando-se assim como uma propriedade comum aos problemas de índice.

4.5 Consistência das Condições Iniciais

Seja o problema:

$$\begin{cases} E_1 = \dot{y}_1 - y_2 = 0 \\ E_2 = \dot{y}_2 - x = 0 \\ E_3 = y_1 - \varepsilon x - g(t) = 0 \end{cases}$$

$$y_1(t_0) = y_{10} \quad \text{e} \quad y_2(t_0) = y_{20}$$

a matriz Jacobiana com respeito a \dot{y}_1 , \dot{y}_2 e x é:

$$J = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -\varepsilon \end{bmatrix}; \quad \lambda = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -\varepsilon \end{bmatrix}$$

Observa-se que com alguma manipulação algébrica e diferencial

$$\begin{aligned} y_1 &= \varepsilon x + g(t) & \ddot{x} &= \varepsilon x^{(4)} + g^{(4)}(t) \\ y_2 &= \varepsilon \dot{x} + \dot{g}(t) & x^{(3)} &= \varepsilon x^{(5)} + g^{(5)}(t) \\ x &= \varepsilon \ddot{x} + \ddot{g}(t) & x^{(4)} &= \varepsilon x^{(6)} + g^{(6)}(t) \\ \dot{x} &= \varepsilon x^{(3)} + g^{(3)}(t) & y_1 &= \varepsilon^2 \ddot{x} + g(t) + \varepsilon \ddot{g}(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_1(t) &= g(t) + \varepsilon \ddot{g}(t) + \varepsilon^2 g^{(4)}(t) + \dots \\ y_2(t) &= \dot{g}(t) + \varepsilon g^{(3)}(t) + \varepsilon^2 g^{(5)}(t) + \dots \\ x(t) &= \ddot{g}(t) + \varepsilon g^{(4)}(t) + \varepsilon^2 g^{(6)}(t) + \dots \end{aligned}$$

Portanto, um conjunto arbitrário de valores iniciais não pode ser usado para este sistema, apresentando assim dificuldades de inicialização consistente.

O uso do método de Euler implícito para resolver este problema resulta em um erro local de integração dado por:

$$e_{n+1} = \mathcal{O}\left(\frac{h^2}{h^2 - \varepsilon}\right)$$

que não converge para zero para valores muito pequenos de ε .

Obs.: $g(t) = \text{sen}(t)$ e $\varepsilon = 0,1$ já causa problema na maioria dos *softwares* comerciais para a solução de EADs.

Observa-se ainda que para $0 < \varepsilon \ll 1$, tem-se um problema rígido, pois $SR = \frac{1}{\varepsilon}$.

Para $\varepsilon = 0$, tem-se um problema de índice singular $\mu = 3$ e índice diferencial $\nu = 3$, pois:

<u>Diferencial</u>	<u>Singular</u>
$\begin{cases} y_1' - y_2 = 0 \\ \dot{y}_1 - x = 0 \\ y_1 - g(t) = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} y_1' - y_2 = 0 \\ \dot{y}_1 - x = 0 \\ y_1 - g(t) = 0 \end{cases} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\begin{cases} \dot{y}_1 - y_2 = 0 \\ \dot{y}_2 - x = 0 \\ \dot{y}_1 - \dot{g}(t) = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} \dot{y}_1 - y_2 = 0 \\ \dot{y}_2 - x = 0 \\ \dot{y}_1 - \dot{g}(t) = 0 \end{cases} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\begin{cases} \ddot{g}(t) - \dot{y}_2 = 0 \\ \ddot{g}(t) - x = 0 \\ \dot{y}_1 - \dot{g}(t) = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} \ddot{g}(t) - \dot{y}_2 = 0 \\ \ddot{g}(t) - x = 0 \\ \dot{y}_1 - \dot{g}(t) = 0 \end{cases} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$
$\begin{cases} \dot{y}_2 = \ddot{g}(t) \\ \dot{x} = \ddot{g}(t) \\ \dot{y}_1 = \dot{g}(t) \end{cases} \quad \nu = 3$	$\mu = 3$

4.6 Métodos Numéricos para Solução de Equações Diferenciais Parciais

Uma equação diferencial parcial linear de segunda ordem:

$$a \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2b \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + c \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + d \frac{\partial u}{\partial x} + e \frac{\partial u}{\partial y} + f u = g$$

onde a, b, c, d, e, f, g são funções das variáveis independentes, é classificada como:

$$\left. \begin{array}{l} \text{hiperbólica} \\ \text{parabólica} \\ \text{elíptica} \end{array} \right\} \text{ de acordo com } b^2 - ac \left\{ \begin{array}{l} > 0 \\ = 0 \\ < 0 \end{array} \right.$$

Exemplo 4.5. PFR não-isotérmico

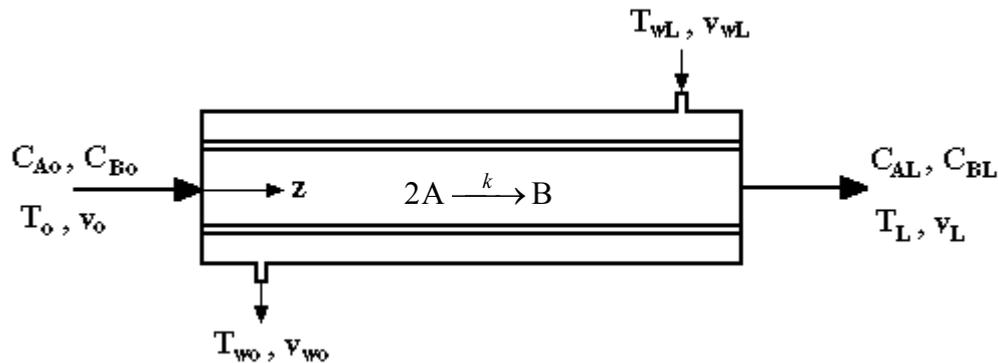


Figura 4.6: Reator PFR não-isotérmico.

- Considerações:
- reação irreversível de 2ª ordem em A
 - fluxo empistonado
 - concentrações baixas de A e B
 - área da seção transversal do reator constante
 - parede metálica fina e com capacidade calorífica desprezível
 - sem acúmulo de massa no reator
 - $\Delta U \approx \Delta H$
 - $\Delta \Phi \sim 0, \Delta K \sim 0$
 - V_c cte, ρ_w cte
 - difusão térmica na camisa desprezível

Reator:

$$\text{B.M.:} \quad \frac{\partial(v\rho)}{\partial z} = 0$$

$$\text{B.M.C.:} \quad \frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) - \frac{\partial(vC_A)}{\partial z} - r_A$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial z} \right) - \frac{\partial(vC_B)}{\partial z} + \frac{r_A}{2}$$

$$\text{B.E.:} \quad \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_T \frac{\partial T}{\partial z} \right) - v\rho \frac{\partial h}{\partial z} + (-\Delta H_r) r_A - \frac{4Q}{D_i}$$

Camisa:

$$\text{B.M.:} \quad \frac{\partial v_w}{\partial z} = 0$$

$$\text{B.E.:} \quad \rho_w \frac{\partial h_w}{\partial t} = -(-v_w) \rho_w \frac{\partial h_w}{\partial z} + \frac{4Q}{D_{eq}}$$

Condições de contorno:

$$v|_{z=0} = v_o ; \quad v_w|_{z=L} = v_{wL}$$

$$v_o C_{Ao} = (vC_A)|_{z=0} - \left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} ; \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

$$v_o C_{Bo} = (vC_B)|_{z=0} - \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} ; \quad \frac{\partial C_B}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

$$v_o \rho_o C_{Po} T_o = (v\rho C_P T)|_{z=0} - \left(k_T \frac{\partial T}{\partial z} \right) \Big|_{z=0} ; \quad \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 ; \quad T_w|_{z=L} = T_{wL}$$

Cinética:

$$r_A = k C_A^2$$

$$k = k_o \exp(-E/RT)$$

Transfêrencia de calor:

$$Q = U(T - T_w)$$

Dimensões:

$$D_{eq} = \frac{D_{ci}^2 - D_e^2}{D_i}$$

Difusão:

$$D_A = f(T, C_A)$$

$$D_B = f(T, C_B)$$

$$k_T = f(T)$$

Entalpias:

$$h \approx f(T)$$

$$h_w \approx f(T_w)$$

$$h_o \approx f(T_o)$$

Massa específica:

$$\rho = f(T, C_A, C_B)$$

$$\rho_o = f(T_o, C_{Ao}, C_{Bo})$$

Constantes: $R, k_o, E, \Delta H_r, \rho_w, U, D_i, D_e, D_{ci}$

Especificações: t, z

Forças motrizes: $v_o, v_{wL}, C_{Ao}, C_{Bo}, T_o, T_{wL}$

Condição inicial: $C_A(z), C_B(z), T(z), T_w(z)$

Para fluido incompressível e com $h = C_p(T - T_{ref})$, C_p constante, D_A , D_B e k_T constantes:

$$\frac{\partial v}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_A}{\partial z} - r_A \quad (a = D_A, b = 0, c = 0)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_B}{\partial z} + \frac{r_A}{2} \quad (a = D_B, b = 0, c = 0)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k_T \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - v \rho C_p \frac{\partial T}{\partial z} + (-\Delta H_r) r_A - \frac{4Q}{D_i} \quad (a = k_T, b = 0, c = 0)$$

$$\frac{\partial v_w}{\partial z} = 0$$

$$\rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} = v_w \rho_w C_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial z} + \frac{4Q}{D_{eq}} \quad (a = 0, b = 0, c = 0)$$

Portanto, para este exemplo tem-se E.D.P. parabólicas.

Os métodos numéricos mais comumente usados para resolver E.D.P são:

- diferenças finitas
- elementos finitos
- volumes finitos
- aproximação polinomial

• **diferenças finitas:** discretiza o operador diferencial via diferenças finitas.
Para o exemplo:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

tem-se:

$$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{h} = \frac{D}{\Delta x^2} (u_{i+1,n} - 2u_{i,n} + u_{i-1,n}) \quad , \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, N \\ n = 0, 1, 2, \dots \end{matrix}$$

Fórmulas de diferenças finitas:

- à esquerda (*backward*): $\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_i} \approx \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)$
- à direita (*forward*): $\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_i} \approx \frac{u_{i+1} - u_i}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x)$
- central: $\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_i} \approx \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2 \Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x^2)$
- central de 2ª ordem: $\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{x_i} \approx \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2} + \mathcal{O}(\Delta x^2)$
- central mista: $\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} \right|_{x_i} \approx \frac{u_{i+1,j+1} - u_{i-1,j+1} - u_{i+1,j-1} + u_{i-1,j-1}}{4 \Delta x \Delta y} + \mathcal{O}[(|\Delta x| + |\Delta y|)^2]$
- passo variável: $\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_i} \approx \frac{u_i - u_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}$
- passo variável de 2ª ordem: $\left. \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right|_{x_i} \approx 2 \left[\frac{u_{i+1} - u_i}{(x_{i+1} - x_i)(x_{i+1} - x_{i-1})} - \frac{u_i - u_{i-1}}{(x_i - x_{i-1})(x_{i+1} - x_{i-1})} \right]$

Aplicando no exemplo acima (e comparando a integração implícita x explícita):

- explícita: $\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{h} = \frac{D}{\Delta x^2} (u_{i+1,n} - 2u_{i,n} + u_{i-1,n}) + \mathcal{O}(|h| + \Delta x^2)$
- implícita: $\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{h} = \frac{D}{\Delta x^2} (u_{i+1,n+1} - 2u_{i,n+1} + u_{i-1,n+1}) + \mathcal{O}(|h| + \Delta x^2)$

- modificada (trapézios ou Crank-Nicolson):

$$\frac{u_{i,n+1} - u_{i,n}}{h} = \frac{D}{2\Delta x^2} [(u_{i+1,n+1} + u_{i+1,n}) - 2(u_{i,n+1} + u_{i,n}) + (u_{i-1,n+1} + u_{i-1,n})] + \mathcal{O}(h^2 + \Delta x^2)$$

- **elementos finitos:** aproxima a variável dependente por um polinômio contínuo por partes:

$$u(x, t) = \sum_{i=1}^m \alpha_i(t) \phi_i(x)$$

onde $\phi_i(x)$ são funções conhecidas (bases) continuamente diferenciáveis por partes e que satisfazem as condições de contorno, e $\alpha_i(t)$ são coeficientes a determinar que variam com t . A forma da determinação destes coeficientes é que caracteriza o método de elementos finitos utilizado, tais como:

- método de Galerkin
- método da colocação

- **método das linhas (MOL):** discretiza as derivadas espaciais, por um dos procedimentos acima, obtendo um sistema de equações diferenciais ordinárias no tempo. Por exemplo:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

usando diferenças finitas resulta em:

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{D}{\Delta x^2} (u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}) \quad , \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

O procedimento para resolver E.D.P. é dependente do tipo de equação (hiperbólica, parabólica e elíptica). Por exemplo, aplicando o método das diferenças finitas para cada um destes tipos tem-se:

Elíptica:

Exemplo 4.6. Equação de Laplace bidimensional. Distribuição de temperatura numa placa em estado estacionário.

$$\nabla^2 T = 0 \Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$$

$$\frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{\Delta x^2} + \frac{T_{i,j+1} - 2T_{i,j} + T_{i,j-1}}{\Delta y^2} = 0$$

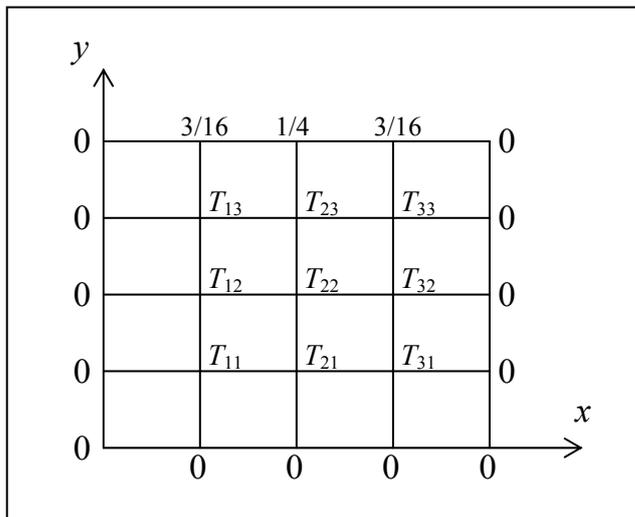
considerando $\Delta x = \Delta y$:

$$T_{i,j} = \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j+1} + T_{i-1,j} - T_{i,j-1}}{4} \equiv \text{m\u00e9dia dos valores dos pontos adjacentes}$$

$$\text{C.C.: } T(x,1) = x(1-x)$$

$$T(x,0) = 0$$

$$T(y,1) = T(y,0) = 0$$



$$\Rightarrow \begin{cases} 15T_{11} - 8T_{12} + T_{13} = 0 \\ -8T_{11} + 16T_{12} - 8T_{13} = -3/16 \\ T_{11} - 8T_{12} + 15T_{13} = 1 \end{cases}$$

Figura 4.7: Distribui\u00e7\u00e3o de temperatura em uma placa em regime estacion\u00e1rio.

	solu\u00e7\u00e3o exata
$T_{21} = 0,0212$	(0,0194)
$T_{22} = 0,0547$	(0,0513)
$T_{23} = 0,1194$	(0,1159)
$T_{11} = T_{31} = 0,0151$	(0,0137)
$T_{12} = T_{32} = 0,0391$	(0,0364)
$T_{13} = T_{33} = 0,0865$	(0,0833)

Parabólica:

Exemplo 4.7. Equação do calor unidimensional.

$$\alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$\frac{T_{i+1,n} - 2T_{i,n} + T_{i-1,n}}{\Delta x^2} = \frac{1}{\alpha h} (T_{i,n+1} - T_{i,n})$$

$$T_{i,n+1} = mT_{i+1,n} + (1-2m)T_{i,n} + mT_{i-1,n}$$

onde $m = \frac{\alpha h}{\Delta x^2}$ (estável se $m \leq 1/2$)

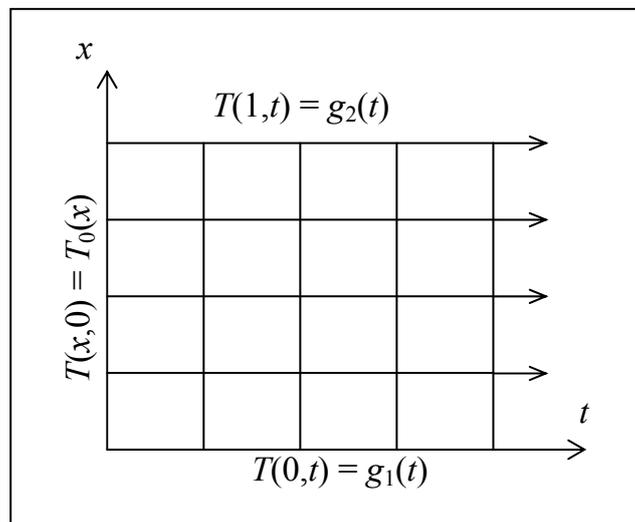


Figura 4.8: Padrão de evolução de equação parabólica.

Hiperbólico:

Exemplo 4.8. Equação da onda unidimensional

$$c^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$$

$$\frac{c^2}{\Delta x^2} (v_{i+1,n} - 2v_{i,n} + v_{i-1,n}) = \frac{1}{h^2} (v_{i,n+1} - 2v_{i,n} + v_{i,n-1})$$

$$v_{i,n+1} = 2(1-m^2)v_{i,n} + m^2(v_{i+1,n} + v_{i-1,n}) - v_{i,n-1} \quad (1)$$

onde $m^2 = \frac{c^2 h^2}{\Delta x^2}$ (estável se $m \leq 1$)

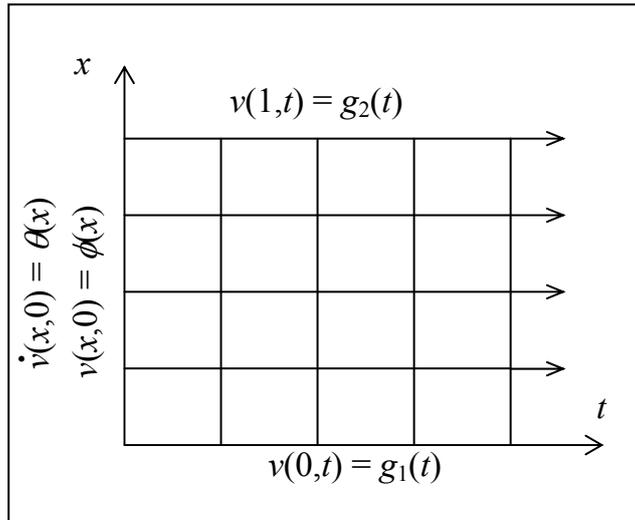


Figura 4.9: Padrão de evolução de equação hiperbólica.

$$\dot{v}(x,0) = \frac{\partial v}{\partial t} \Big|_{x,0} \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial t} \Big|_{x_i,0} = \theta(x_i) \approx \frac{v_{i,1} - v_{i,0}}{h}$$

$$v_{i,1} = v_{i,0} + h\theta(x_i), \text{ onde } v_{i,0} = \phi(x_i)$$

$$\dot{v}(x_i,0) = \theta(x_i) \approx \frac{v_{i,1} - v_{i,-1}}{2h} \quad \text{e pela eq. (1)}$$

$$v_{i,1} = 2(1 - m^2)v_{i,0} + m^2(v_{i+1,0} + v_{i-1,0}) - v_{i,-1}$$

$$v_{i,1} = (1 - m^2)v_{i,0} + \frac{m^2}{2}(v_{i+1,0} + v_{i-1,0}) - h\theta(x_i)$$

$$v_{i,1} = (1 - m^2)\phi(x_i) + \frac{m^2}{2}(\phi(x_{i+1}) + \phi(x_{i-1})) - h\theta(x_i)$$

4.8 Simulação Dinâmica de Reatores Químicos

Problema 4.1. Bateria de CSTRs isotérmicos com reações de 1ª ordem e com controlador “feedback” do tipo PI.

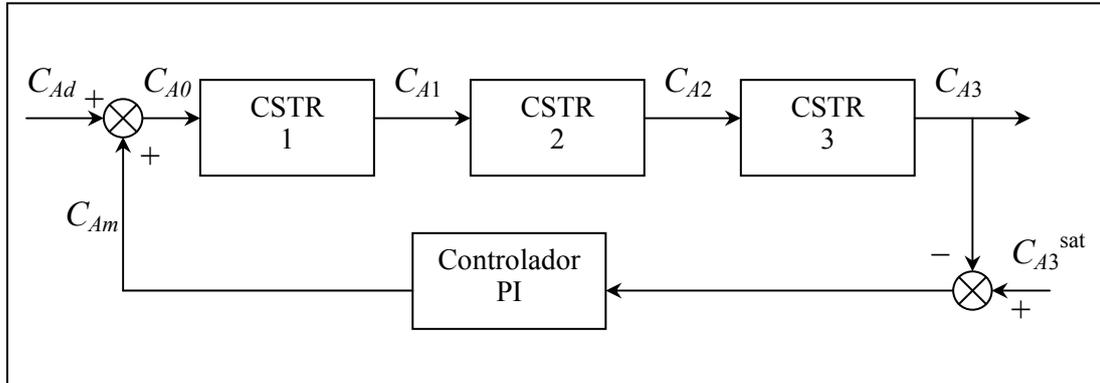


Figura 4.10: Série de reatores CSTR.

$$\frac{dC_{A1}}{dt} = \frac{1}{\tau_1} (C_{A0} - C_{A1}) - k_1 C_{A1}$$

$$\frac{dC_{A2}}{dt} = \frac{1}{\tau_2} (C_{A1} - C_{A2}) - k_2 C_{A2} \quad \tau_i = V_i / F$$

$$\frac{dC_{A3}}{dt} = \frac{1}{\tau_3} (C_{A2} - C_{A3}) - k_3 C_{A3}$$

$$C_{Am} = C_{Am}^{ss} + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(\xi) d\xi \right]$$

$$C_{A0} = C_{Ad} + C_{Am}$$

$$e(t) = C_{A3}^{sp} - C_{A3}$$

Ex.: $\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 2 \text{ min}$

$$k_1 = k_2 = k_3 = 0,5 \text{ min}^{-1} \quad K_c = 30 \text{ (ganho)}$$

$$C_{A1}(0) = 0,4 \text{ mol/m}^3 \quad \tau_I = 5 \text{ min (tempo de integração)}$$

$$C_{A2}(0) = 0,2 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{A3}(0) = 0,1 \text{ mol/m}^3 \quad C_{A3}^{sp} = 0,1 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{Am}^{ss} = 0,4 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{Ad} = 0,4 \text{ mol/m}^3 \xrightarrow{t=0} 0,6 \text{ mol/m}^3$$

Como: $e(t) = \frac{d}{dt} \left(\int_0^t e(\xi) d\xi \right)$ então, definindo $\Psi(t) = \int_0^t e(\xi) d\xi$

tem-se: $\frac{d\Psi(t)}{dt} = e(t)$ com $\Psi(0) = 0$

Problema 4.2. Reator catalítico de leito fixo usado na síntese de gás natural pelo processo de metanação catalítica (catalisada por níquel) de dióxido de carbono.

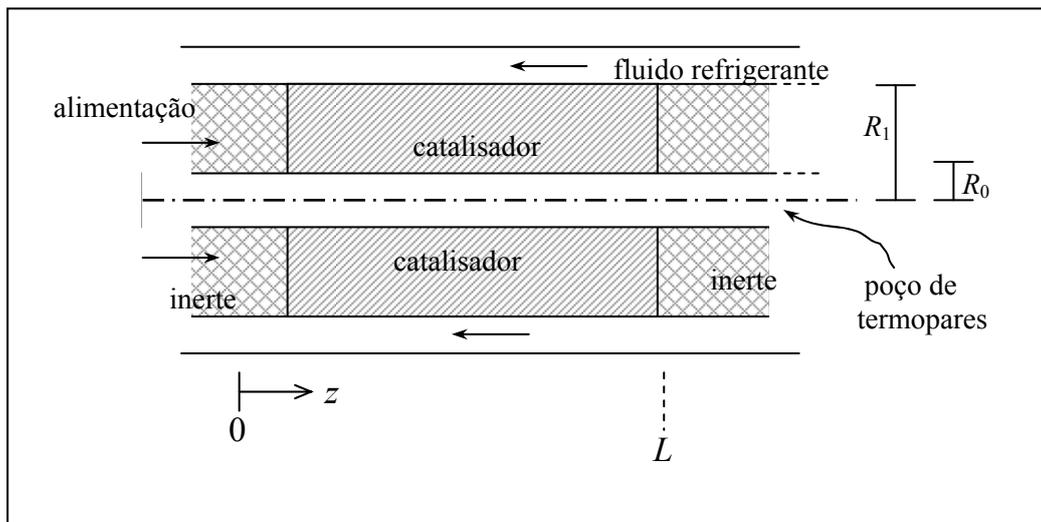


Figura 4.11. Reator de metanação catalítica.

$$R_A = \frac{k_1 P_{CO_2}}{1 + k_2 P_{CO_2}} [=] \frac{\text{moles } CO_2}{s \cdot g_{cat}} ; \quad \begin{aligned} k_1 &= k_{10} e^{-E_1 / RT} \\ k_2 &= k_{20} e^{-E_2 / RT} \end{aligned}$$

Catalisador: Ni

Inerte: Alumina

Modelo:

- parâmetros distribuídos
- heterogêneo (fase sólida e gasosa)
- com desativação do catalisador
- propriedades do gás são funções T, P, x
- dinâmica no poço de termopares (alta condução axial)
- carga não-uniforme do catalisador

Considerações:

- perfil radial uniforme
- reação de metanação é a única que ocorre
- taxa de reação baseada nas concentrações locais da fase gasosa (efeitos de transferência de massa e energia intrapartícula e interpartícula agregados em uma expressão global da taxa)
- leito uniforme de catalisador com uma pequena fração inicial totalmente envenenada.
- velocidade do gás uniforme em cada seção radial
- fluxo mássico total constante e igual a vazão de alimentação dividida pela área da seção radial. ($\partial(v\rho)/\partial z = 0$)
- gases ideais
- $T_{parede} = T_{fluido\ ref.}$ e independente de z
- Transferência de calor por radiação desprezível
- coeficiente de transferência de calor constante
- sem difusão mássica

$$\text{B.M.G.:} \quad \frac{\partial(v\rho_g)}{\partial z} = 0 \quad \Rightarrow \quad v\rho_g = G = cte; \quad \frac{\partial\rho_g}{dt} = 0$$

$$\text{B.M.CO}_2: \quad \varepsilon\rho_g \frac{\partial\hat{x}}{\partial t} = -G \frac{\partial\hat{x}}{\partial z} - \tilde{R}_A \hat{M}_g \quad \left(\hat{x} = \frac{N_{CO_2}}{N_{T_0}} \right)$$

$$z = 0 : \hat{x} = x_m$$

$$\rho_i = x_i \rho_g \bar{M}_i / M_g ; \quad i \equiv CO_2$$

$$x_i = \hat{x} \cdot N_{T_0} / N_T ; \quad x_i = N_i / N_T$$

$$M_g \frac{N_T}{N_{T_0}} = \hat{M}_g = cte ; \quad (M_g \cdot N_T = \rho_g \cdot V)$$

$$\tilde{R}_A = \tilde{r}_A / \bar{M}_i$$

B.E. fase gasosa:

$$\varepsilon \rho_g C_{p_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -GC_{p_g} \frac{\partial T_g}{\partial z} + k_g \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - (h_{g_w} a_w)(T_g - T_w) - (h_{g_t} a_t)(T_g - T_t) - (h_{g_s} a_s)(T_g - T_s)$$

$$q|_{z=0^-} = q|_{z=0^+} \Rightarrow z = 0 : \quad k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} = h_{s_g}(T_g - T_s) - GC_{p_g}(T_{in} - T_g)$$

$$q|_{z=L^-} = q|_{z=L^+} \Rightarrow z = L : \quad -k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} = h_{s_g}(T_g - T_s)$$

B.E. fase sólida:

$$(1-\varepsilon)\rho_s C_{p_s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - (h_{s_w} a_w)(T_s - T_w) - (h_{s_t} a_t)(T_s - T_t) - (h_{s_g} a_{s_g})(T_s - T_g) + (-\Delta H_r)\tilde{R}_A$$

$$z = 0 : \quad k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = h_{s_g}(T_s - T_g)$$

$$z = L : \quad -k_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = h_{s_g}(T_s - T_g)$$

B.E. poço de termopares:

$$\rho_t C_{p_t} \frac{\partial T_t}{\partial t} = k_t \frac{\partial^2 T_t}{\partial z^2} - A(h_{s_t} a_{s_t})(T_t - T_s) - A(h_{g_t} a_{g_t})(T_t - T_g)$$

$$z = 0 : \quad T_t = T_{in}$$

$$z = L : \quad \frac{\partial T_t}{\partial z} = 0$$

onde $A = \frac{(\pi R_1^2 - \pi R_0^2)\Delta z}{(\pi R_0^2)\Delta z}$ (relação de volumes para converter a_i)

$$G = \frac{V \rho_g(z=0)}{\pi R_1^2 - \pi R_0^2} \quad (V \equiv \text{vazão volumétrica do gás na alimentação})$$

$$\hat{x} = x \frac{(1-2x_{in})}{(1-2x)} = x(1-2\delta)$$

grau de avanço: $\xi = \frac{N_i - N_{i0}}{\alpha_i}$, onde α_i é coeficiente estequiométrico.

$$\delta = \frac{\xi}{N_{T0}} \quad \begin{cases} N_i = N_{i0} + \alpha_i \xi \\ N_T = N_{T0} + \sum \alpha_i \xi \end{cases}$$

$$\delta = \frac{x_m - x}{1 - 2x} = x_{in} - \hat{x}$$

$$\tilde{R}_A = R_A(1 - v)\phi \rho_s \Psi(1 - \varepsilon)$$

$$v = \frac{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O}^2}{K_p P_{CO_2} P_{H_2}^4} \quad (\text{equilíbrio})$$

$$\ln K_p = K_{p1} + \frac{K_{p2}}{T_g}, \text{ constante de equilíbrio.}$$

$$\phi(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } z < X \\ 1 & \text{se } z \geq X \end{cases} \quad \begin{array}{l} X : \text{ região envenenada} \\ (\text{comprimento da zona morta}) \end{array}$$

(fator de carga)

$\Psi \equiv$ fator de diluição do catalisador (massa catalisador/massa sólido)

$\varepsilon \equiv$ fração de vazios

$$\Delta H_r = \Delta H_1 T_g + \Delta H_2 ; \quad C_{pg} = C_{pg1} T_g + C_{pg2}$$

$$\rho_g = \frac{M_g P}{RT_g} = \frac{\hat{M}_g \hat{P}}{RT_g} ; \quad \hat{M}_g = M_g(1 - 2\delta) \Rightarrow \hat{M}_g N_{T0} = M_g N_T$$

$$\hat{P} = P(1 - 2\delta)^{-1} \Rightarrow \frac{\hat{P}}{N_{T0}} = \frac{P}{N_T}$$

$$\hat{P} = \frac{\hat{P}(z=L) - \hat{P}(z=0)}{L} + \hat{P}(z=0) \quad (\text{leva em conta a variação do n}^\circ \text{ total de moles de gás})$$

Estequiometria: $x_{CO_2} \equiv x = \frac{\hat{x}}{1 - 2\delta} = \frac{x_{CO_2}^0 - \delta}{1 - 2\delta}$

$$x_{H_2} = \frac{x_{H_2}^0 - 4\delta}{1 - 2\delta} \quad x_{CO_2}^0 \equiv x_{in}$$

$$x_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}^0 + \delta}{1 - 2\delta} \quad P_i = P x_i$$

$$x_{H_2O} = \frac{x_{H_2O}^0 + 2\delta}{1 - 2\delta}$$

$$C_{pg1} = \frac{1}{M_g} \sum_i C_{pg1_i} x_i ; \quad C_{pg2} = \frac{1}{M_g} \sum_i C_{pg2_i} x_i$$

$$M_g = \sum_i x_i \bar{M}_i$$

$x_{N_2} = 1 - (x_{CO_2} + x_{H_2} + x_{CH_4} + x_{H_2O})$, existente na alimentação para controlar o perfil de temperatura do reator → reduz o “hot spot” (ponto de ignição) e desloca o pico para a saída do reator.

$$\nabla y(z_i) \cong \frac{y(z_i) - y(z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}}$$

$$\nabla^2 y(z_i) = \frac{2}{(z_{i+1} - z_{i-1})} \left[\frac{y(z_{i+1}) - y(z_i)}{z_{i+1} - z_i} - \frac{y(z_i) - y(z_{i-1})}{z_i - z_{i-1}} \right]$$

4.9 Simulação Dinâmica de Processos de Separação

Problema 4.3. Coluna de destilação multicomponente.

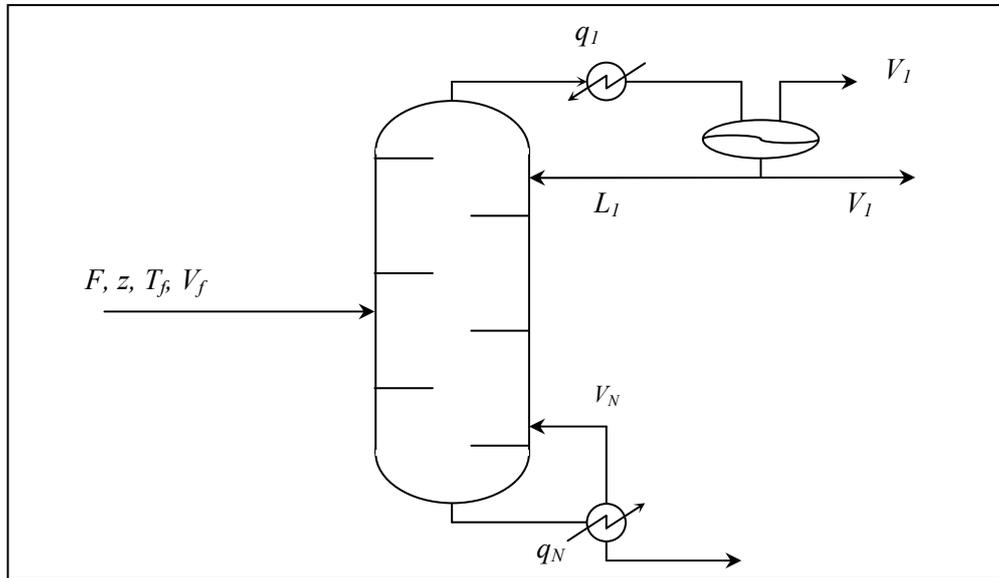


Figura 4.12. Coluna de destilação multicomponente.

$$\text{Condensador} \left\{ \begin{array}{l} V_2 - L_1 - U_1 - V_1 = 0 \\ V_2 y_{i,2} - (L_1 + U_1) x_{i,1} - V_1 y_{i,1} = m_1 \frac{dx_{i,1}}{dt} \\ V_2 H_2 - (L_1 + U_1) h_1 - V_1 H_1 + q_1 = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{Refrvedor} \left\{ \begin{array}{l} L_{N-1} - L_N - V_N = 0 \\ L_{N-1} x_{i,N-1} - L_N x_{i,N} - V_N y_{i,N} = m_N \frac{dx_{i,N}}{dt} \\ L_{N-1} h_{N-1} - L_N h_N - V_N H_N + q_N = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{Alimentação} \left\{ \begin{array}{l} L_{S-1} + V_{S+1} + F - L_S - V_S = 0 \\ L_{S-1} x_{i,S-1} + V_{S+1} y_{i,S+1} + F z_i - L_S x_{i,S} - V_S y_{i,S} = m_S \frac{dx_{i,S}}{dt} \\ L_{S-1} h_{S-1} + V_{S+1} H_{S+1} + F h_f - L_S h_S - V_S H_S = 0 \end{array} \right.$$

$$\text{Demais est\u00e1gios} \left\{ \begin{array}{l} L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j = 0 \\ L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} - L_jx_{i,j} - V_jy_{i,j} = m_j \frac{dx_{i,j}}{dt} \\ L_{j-1}h_{j-1} + V_{j+1}H_{j+1} - L_jh_j - V_jH_j = 0 \end{array} \right.$$

$$m_j = m_S, \quad j = 2, 3, \dots, N-1$$

$$\text{Raz\u00e3o de refluxo:} \quad R = \frac{L_1}{D}; \quad D = V_1 + U_1$$

$$\text{Entalpias:} \quad H_j = \sum_{i=1}^n y_{i,j} \bar{H}_{i,j}; \quad h_j = \sum_{i=1}^n x_{i,j} \bar{h}_{i,j}$$

$$\bar{H}_{i,j} = \left[b_{1,i} + T_j (b_{2,i} + b_{3,i} T_j) \right]^2$$

$$\bar{h}_{i,j} = \left[c_{1,i} + T_j (c_{2,i} + c_{3,i} T_j) \right]^2$$

$$\text{Equil\u00edbrio:} \quad y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j}$$

$$K_{i,j} = \frac{P_{ci}}{P_j} \exp \left[5,42 \left(1 - \frac{T_{ci}}{T_j} \right) \right]$$

$$\text{Fra\u00e7\u00f5es:} \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

Solu\u00e7\u00e3o: M\u00e9todo de Runge-Kutta e ponto de bolha (BP).