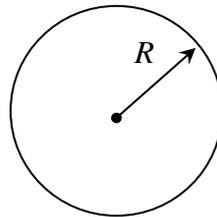


## Capítulo 9

### Problemas de Valor de Contorno para Equações Diferenciais Ordinárias

Considere o exemplo ilustrativo da difusão-reação em uma partícula catalítica esférica e porosa:



Balanco de massa: (estado estacionário, isotérmico)

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( D r^2 \frac{dC}{dr} \right) = (-r_A), \quad 0 < r < R$$

Condições de contorno:

$$\left. \frac{dC}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{e} \quad C(R) = C_o$$

(simetria)  (concentração fixa na superfície)

onde  $D$  é a difusividade, considerada 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):

$$\eta = \frac{\int_V r_A(C) dV}{\int_V r_A(C_o) dV} = \frac{\int_0^R k f(C) r^2 dr}{\int_0^R k f(C_o) r^2 dr} \equiv \frac{\text{taxa de reação média na partícula}}{\text{taxa da reação máxima baseada na superfície}}$$

Isto é  $\bar{r}_A = \eta \cdot r_A(C_o)$ , a taxa média de reação no volume da partícula.

Definindo também o adimensional:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{k}{D}}, \text{ conhecido como módulo de Thiele } \equiv \frac{\text{reação}}{\text{difusão}}$$

para uma reação de primeira ordem, ou  $\Phi = R \sqrt{\frac{k f(C_o)}{D C_o}}$  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.

Pode-se então reescrever a equação diferencial na forma:  $k f(C) r^2 dr = D d\left(r^2 \frac{dC}{dr}\right)$  e substituí-la na expressão do fator de efetividade resultando em:

$$\eta = \frac{D \int_0^R d\left(r^2 \frac{dC}{dr}\right)}{k f(C_o) \int_0^R r^2 dr} = 3 \frac{D \left[r^2 \frac{dC}{dr}\right]_0^R}{k f(C_o) R^3} = 3 \frac{D}{k f(C_o) R^3} \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} \quad (\text{forma diferencial})$$

$$\eta = \frac{3R}{\Phi^2 C_o} \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = \frac{3}{\Phi^2} \frac{dy}{dx} \Big|_{x=1} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = ? \\ \frac{dy}{dx} \Big|_{x=1} = ? \end{array} \right.$$

onde  $y \equiv \frac{C}{C_o}$  e  $x \equiv \frac{r}{R}$ . Ou seja, para calcular o fator de efetividade da partícula, tanto na forma integral quanto na forma diferencial, é necessário conhecer o perfil de concentração no interior da partícula, que é obtido através da solução do problema de valor de contorno:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dy}{dx} = \Phi^2 g(y), \quad 0 < x < 1 \\ \frac{dy}{dx} \Big|_{x=0} = 0 \quad e \quad y(1) = 1 \end{array} \right\} \text{Problema de valor de contorno}$$

onde  $g(y) \equiv \frac{f(C_o y)}{f(C_o)}$ .

Para o caso de uma reação de primeira ordem:  $g(y) = y$ , o problema acima tem como solução analítica a equação de Bessel modificada:

$$y = \frac{\sinh(\Phi x)}{x \sinh(\Phi)} \Rightarrow \eta = \frac{3}{\Phi} \left[ \frac{1}{\operatorname{tgh}(\Phi)} - \frac{1}{\Phi} \right]$$

Nota:  $y(0)$  é finito e  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sinh(\Phi x)}{x} = \Phi \quad \therefore \quad y(0) = \frac{\Phi}{\sinh(\Phi)}$

$$\Phi \rightarrow 0 : \eta \rightarrow 1 \quad \text{e} \quad \Phi \rightarrow \infty : \eta \rightarrow 0 \quad \left[ \eta_{\infty} \approx \frac{3}{\Phi} \right]$$

$\eta < 1$  evidencia o efeito da transferência de massa.

Para reação de ordem  $n \neq 0$  ou 1:  $g(y) = y^n$ , deve-se buscar a solução numérica do problema de valor de contorno. Alguns métodos numéricos possíveis são:

- diferenças finitas
- volumes finitos
- elementos finitos
- *shooting*
- aproximação polinomial

Como os três primeiros métodos serão abordados no próximo capítulo, vamos tratar aqui do método de *shooting* e da aproximação polinomial.

## 9.1 Métodos iterativos

A idéia destes métodos é transformar o problema de valor de contorno em um problema de valor inicial (PVI); atribuir um valor inicial para as variáveis com valor inicial desconhecido; resolver o PVI; e verificar se as condições finais foram satisfeitas; senão atribui-se um novo valor para as condições iniciais desconhecidas e reinicia-se o procedimento iterativo até estas condições serem satisfeitas.

Para o exemplo da partícula catalítica definem-se as novas variáveis:

$$\frac{dy}{dx} = v \quad \text{e} \quad y = u$$

Gerando o seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\begin{cases} \frac{du}{dx} = v & v(0) = 0 \\ \frac{dv}{dx} = \Phi^2 g(u) - \frac{2}{x} v & u(1) = 1 \end{cases}$$

O procedimento iterativo descrito acima é conhecido como método da tentativa-e-erro ou método de *shooting*. Uma variante deste método é o múltiplo *shooting*, onde o problema é decomposto em subintervalos.

No caso particular de equações diferenciais lineares, pode-se usar o método de *shooting* com o princípio da superposição de soluções, obtendo-se a solução analítica:

$$\text{Exemplo: } \begin{cases} y'' + f(x)y' + g(x)y = r(x) & x \in (a, b) \\ y(a) = \alpha ; y(b) = \beta \end{cases}$$

$$L[y] \equiv y'' + f(x)y' + g(x)y \quad (\text{operador linear})$$

$$L[c_1y_1 + c_2y_2] = c_1L[y_1] + c_2L[y_2]$$

$$\text{a) shooting: } \begin{cases} L[y_1] = 0 \\ y_1(a) = 0 \\ y_1'(a) = 1 \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} L[y_2] = r(x) \\ y_2(a) = \alpha \\ y_2'(a) = 0 \end{cases}$$

superposição:

$$y(x) = c_1y_1(x) + c_2y_2(x)$$

$$L[y] = r(x) = c_1 \underbrace{L[y_1]}_{=0} + c_2 \underbrace{L[y_2]}_{=r(x)} \quad \Rightarrow \quad c_2 = 1$$

$$y(x) = c_1y_1(x) + y_2(x) ; y(a) = \alpha = c_1y_1(a) + c_2y_2(a)$$

$$y(b) = \beta = c_1y_1(b) + y_2(b)$$

$$c_1 = \frac{\beta - y_2(b)}{y_1(b)}$$

$$\boxed{y(x) = y_2(x) + \frac{\beta - y_2(b)}{y_1(b)} y_1(x)}$$

$$\text{b) shooting: } \begin{cases} L[y_1] = r(x) \\ y_1(a) = \alpha \\ y_1'(a) = \gamma_1 \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} L[y_2] = r(x) \\ y_2(a) = \alpha \\ y_2'(a) = \gamma_2 \end{cases}$$

$\gamma_1$  e  $\gamma_2$  tais que  $y_1(b) \neq y_2(b)$ .

$$\text{superposição: } L[y] = r(x) = c_1 \underbrace{L[y_1]}_{r(x)} + c_2 \underbrace{L[y_2]}_{r(x)} \quad \Rightarrow \quad c_1 + c_2 = 1$$

$$y(a) = \alpha = c_1y_1(a) + c_2y_2(a)$$

$$y(b) = \beta = c_1y_1(b) + c_2y_2(b)$$

$$\begin{cases} c_1 + c_2 = 1 \\ y_1(b)c_1 + y_2(b)c_2 = \beta \end{cases}$$

$$c_1 = \frac{\beta - y_2(b)}{y_1(b) - y_2(b)} ; \quad c_2 = \frac{y_1(b) - \beta}{y_1(b) - y_2(b)}$$

$$y(x) = \frac{1}{y_1(b) - y_2(b)} \{ [\beta - y_2(b)] y_1(x) + [y_1(b) - \beta] y_2(x) \}$$

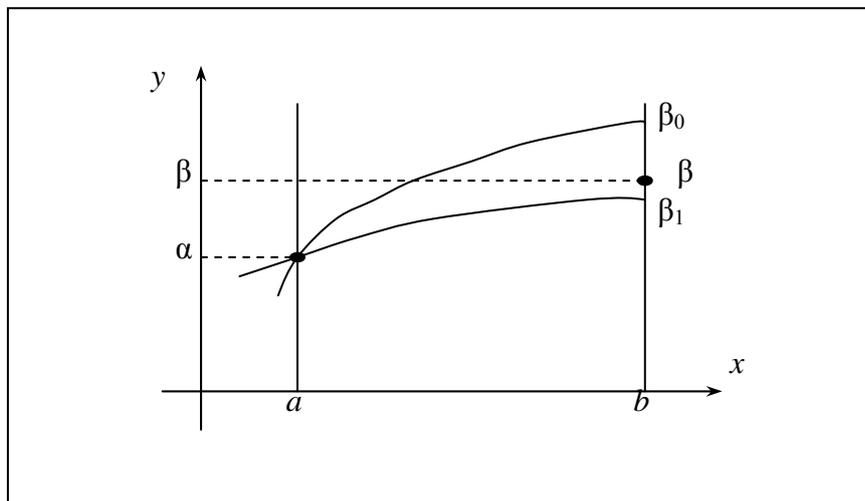
Para equações diferenciais não-lineares:

$$\begin{cases} F\left(x, y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2y}{dx^2}\right) = 0 \\ y(a) = \alpha ; y(b) = \beta \end{cases}$$

a aplicação do método de *shooting* gera um procedimento iterativo, arbitrando-se um valor inicial para a condição desconhecida (no problema acima:  $y'_0(a) = \gamma_0$ ), criando o problema de valor inicial ( $k = 0$ ):

$$\begin{cases} F(x, y_k, y'_k, y''_k) = 0 \\ y_k(a) = \alpha \\ y'_k(a) = \gamma_k \end{cases}$$

Cuja solução no final do intervalo não deve satisfazer a condição de contorno  $y(b) = \beta$ .



Então se pode criar um problema para o cálculo da raiz da equação:

$$f(\gamma) = y(b; \gamma) - \beta = 0$$

Por exemplo, usando o método de Newton-secante:

$$\gamma_{k+1} = \gamma_k - \frac{(y_k(b) - \beta)(\gamma_k - \gamma_{k-1})}{y_k(b) - y_{k-1}(b)} \quad k = 0, 1, 2, \dots$$

## 9.2 Método da aproximação polinomial

Considerando um problema genérico de valor de contorno com equações diferenciais ordinárias de segunda ordem:

$$\begin{cases} f\left(x, y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2y}{dx^2}\right) = r(x) & x \in (0,1) \\ g\left(0, y, \frac{dy}{dx}\right) = 0, & x = 0 \\ h\left(1, y, \frac{dy}{dx}\right) = 0, & x = 1 \end{cases}$$

E aplicando a aproximação polinomial:  $y(x) \approx P_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} c_j x^j$

ou  $P_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(x) y_j$  onde  $\ell_j(x) = \prod_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{n+1} \frac{(x - x_k)}{(x_j - x_k)}$

$$0 = x_0 < x_1 < x_2 < \dots < x_n < x_{n+1} = 1$$

tem-se o resíduo da aproximação na equação diferencial:

$$\mathfrak{R}(x; \mathbf{c}) = f(x, P_{n+1}, P'_{n+1}, P''_{n+1}) - r(x) \text{ ou } \mathfrak{R}(x; \mathbf{y}) = f(x, P_{n+1}, P'_{n+1}, P''_{n+1}) - r(x)$$

onde  $P'_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{d\ell_j(x)}{dx} y_j$  e  $P''_{n+1}(x) = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{d^2\ell_j(x)}{dx^2} y_j$

Nos pontos nodais temos:  $y(x_i) \approx y_i = P_{n+1}(x_i)$

$$y'(x_i) \approx P'_{n+1}(x_i) = \sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} y_j$$

$$y''(x_i) \approx P''_{n+1}(x_i) = \sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} y_j$$

onde  $A_{ij} = \left. \frac{d\ell_j}{dx} \right|_{x=x_i}$  e  $B_{ij} = \left. \frac{d^2\ell_j}{dx^2} \right|_{x=x_i}$

Definindo o polinômio nodal:  $P_{NT}(x) = a_{n+2} \prod_{i=0}^{n+1} (x - x_i)$ , grau  $n+2$

Chega-se em:  $\ell_j(x) = \frac{P_{NT}(x)}{(x - x_j)P'_{NT}(x_j)} \quad \left( \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(x) = 1 \right)$

$$A_{ij} = \begin{cases} \frac{P'_{NT}(x_i)}{(x_i - x_j)P'_{NT}(x_j)}, & i \neq j \\ \frac{P''_{NT}(x_i)}{2P'_{NT}(x_i)}, & i = j \end{cases} \quad \begin{cases} \left( \sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} = 0 \right) \\ i = 0, 1, \dots, n+1 \end{cases}$$

$$B_{ij} = \begin{cases} 2A_{ij} \left[ A_{ii} - \frac{1}{x_i - x_j} \right], & i \neq j \\ \frac{P''_{NT}(x_i)}{3P'_{NT}(x_i)}, & i = j \end{cases} \quad \begin{cases} \left( \sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} = 0 \right) \\ i = 0, 1, \dots, n+1 \end{cases}$$

Portanto, dados os pontos nodais  $x_1, x_2, \dots, x_n$  pode-se obter  $P_{NT}(x)$ ,  $P'_{NT}(x)$ ,  $P''_{NT}(x)$  e  $P'''_{NT}(x)$  para o cálculo de  $\ell_j(x)$ ,  $A_{ij}$  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 escolher a forma de obtenção de  $x_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  e o cálculo dos coeficientes da aproximação polinomial.

### Método dos Resíduos Ponderados:

$$\int_0^1 w(x)H_k(x)\mathfrak{R}(x;c)dx = 0 \quad k = 1, 2, 3, \dots, n$$

onde  $H_k(x)$  são as ponderações do resíduo e  $w(x)$  é a função peso associada a equação diferencial.

Método da colocação:  $H_k(x) = \delta(x - x_k) = \begin{cases} 0, & x \neq x_k \\ \infty, & x = x_k \end{cases}$

$$\Rightarrow \mathfrak{R}(x_k;c) = 0 \text{ com } x_k \text{ arbitrário}$$

Fazendo que  $\mathfrak{R}(x_i;c) = 0$  para  $i = 1, 2, \dots, n$ , isto é, resíduo nulo nos pontos internos, tem-se:

$$(n+2) \text{ eq.} \quad \left\{ \begin{array}{l} f\left(x_i, y_i, \sum_{j=0}^{n+1} A_{ij} y_j, \sum_{j=0}^{n+1} B_{ij} y_j\right) - r(x_i) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n \\ (n+2) \text{ var.} \quad \left\{ \begin{array}{l} g\left(0, y_0, \sum_{j=0}^{n+1} A_{0j} y_j\right) = 0 \\ h\left(1, y_{n+1}, \sum_{j=0}^{n+1} A_{n+1,j} y_j\right) = 0 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

gerando um sistema não-linear de equações algébricas para ser resolvido.

Método dos momentos:  $H_k(x) = x^{k-1}$

Método dos mínimos quadrados:  $H_k(x) = \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial c_k}(x; c)$

Método de Galerkin:  $H_k(x) = \frac{\partial y}{\partial c_k}(x; c)$

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  $\left\{ \begin{array}{l} s = 0 \rightarrow \text{geometria plana} \\ s = 1 \rightarrow \text{geometria cilíndrica} \\ s = 2 \rightarrow \text{geometria esférica} \end{array} \right.$

CC1:  $\left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=0} = 0$  (simetria)

CC2:  $y(1) = 1$

Fator de efetividade da reação:  $\eta = (s+1) \int_0^1 x^s [y(x)]^m dx = \frac{(s+1)}{\Phi^2} \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=1}$

Fazendo a mudança de variável:  $u = x^2$ , tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{u^{(s-1)/2}} \frac{d}{du} \left[ u^{(s+1)/2} \frac{dy}{du} \right] = p [y(u)]^m, \text{ onde } p = \frac{\Phi^2}{4} \\ CC1: \left. \frac{dy}{du} \right|_{u=0} = \text{finito} \\ CC2: y(1) = 1 \end{array} \right.$$

$$\equiv u \frac{d^2 y}{du^2} + \frac{(s+1)}{2} \frac{dy}{du} = p y^m$$

$$\eta = \frac{(s+1)}{2} \int_0^1 u^{(s-1)/2} [y(u)]^m du = \frac{(s+1)}{2p} \left. \frac{dy}{du} \right|_{u=1}$$

A função peso associada à equação diferencial é:  $w(u) = u^{(s-1)/2}$

Aproximação polinomial:  $y(x) \approx P_n(x) = \sum_{j=1}^{n+1} \ell_j(u) y_j = \sum_{j=0}^n c_j u^j$

Utilizando  $u_1, u_2, \dots, u_n$  como pontos de colocação e  $u_{n+1} = 1$  como ponto de interpolação.

$$\ell_j(u) = \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{n+1} \frac{(u - u_k)}{(u_j - u_k)}$$

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:  $\int_0^1 u^{(s-1)/2} \cdot (1-u) \cdot u^{k-1} R(u, d) du = 0$

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:  $P_n^{(\alpha, \beta)}(u)$

onde  $\beta = \frac{s-1}{2}$ . Observa-se que  $\begin{cases} \alpha = 0 & \equiv \text{método dos momentos} \\ \alpha = 1 & \equiv \text{método de Galerkin} \end{cases}$

Os polinômios de Jacobi podem ser escritos na forma:

$$P_n^{(\alpha, \beta)}(u) = \sum_{j=0}^n (-1)^{n-j} \gamma_j u^j$$

onde  $\gamma_0 = 1$  e  $\gamma_j = \frac{(n+1-j)}{j} \cdot \frac{(n+j+\alpha+\beta)}{(j+\beta)} \gamma_{j-1} \quad j = 1, 2, \dots, n$

Ou pela fórmula recursiva:

