



COBENGE 2005

XXXIII - Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia

"Promovendo e valorizando a engenharia em um cenário de constantes mudanças"

12 a 15 de setembro - Campina Grande - Pb

Promoção/Organização: ABENGE/UFCG-UFPE

EQUAÇÕES ALGÉBRICO DIFERENCIAIS PARA ENSINO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ardson dos Santos Vianna Jr. – ardson@ime.eb.br

Instituto Militar de Engenharia (IME).

Praça General Tibúrcio 80 – Praia Vermelha

22290-270 – Rio de Janeiro – RJ

Marcos Lopes do Nascimento – lopes.agsp@terra.com.br

Arsenal de Guerra de São Paulo (AGSP).

Rodovia Marechal Rondon km 29 – Centro

96400-050 – Barueri – SP

***Resumo:** O processo de modelagem e simulação em Engenharia Química frequentemente resulta em um sistema de equações algébrico-diferenciais, tornando-se necessária a inclusão do ensino da solução destes sistemas na graduação. O exemplo que é normalmente usado para introduzir o assunto é o pêndulo simples, uma situação física conhecida de qualquer estudante de segundo grau. Neste trabalho é estudada a cinética de reações em série que pode ser usada como exemplo de sistema de equações algébrico-diferencial no ensino de Engenharia Química, já que o balanço de massa total deve ser respeitado. É utilizado para resolução do sistema o código DASSL, amplamente usado por engenheiros e também disponível como software livre na Internet.*

Palavras-chaves: Equações algébrico-diferenciais, DASSL, Reações em série

1. INTRODUÇÃO

O processo de modelagem e simulação em Engenharia Química frequentemente resulta em um sistema de equações algébrico-diferenciais, isto porque é comum aparecer restrições associadas ao balanço de massa total o que gera uma equação algébrica. Daí, ter-se um sistema de equações algébrico-diferencial (EAD), formado tanto por equações diferenciais quanto por equações algébricas. Eles podem ocorrer também indiretamente quando resolvem-se equações diferenciais parciais como, por exemplo, nos modelos de transferência de calor e de processos químicos. Em PETZOLD e LÖSTEDT (1986) estão apresentados exemplos nos diversos campos da engenharia, tais como destilação, análise de uma mistura protéica, física atmosférica, transferência gasosa, escoamento de magma em vulcões e modelagem de rede neural.

A solução destes sistemas tradicionalmente é feita ao se transformar as equações algébricas em equações diferenciais, sendo assim gerado um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) equivalente. Entretanto este tipo de procedimento gera dificuldades quanto à interpretação física das equações e variáveis, além de consumir tempo e esforço computacional para as diferenciações e manipulações algébricas necessárias. Mais grave que isto, informações significativas podem ser perdidas ao longo das diferenciações efetuadas nas equações algébricas.

O estudo da teoria analítica dos sistemas de EADs iniciou-se por volta de 1960, sendo que GEAR (1971) estudou, através de um método numérico, os sistemas com restrições algébricas. Com o passar dos anos diversos códigos surgiram entre eles o DASSL (*Differential Algebraic System Solver*) de BRENAN et al (1989). Estes códigos reforçaram a conveniência de tratar os sistemas algébrico-diferenciais diretamente, mantendo as relações originais entre variáveis e efetuando menor manipulação algébrica antes da integração do sistema.

Neste trabalho, dois exemplos de sistemas de equações algébrico-diferenciais são estudados: 1) o pêndulo simples, que é o exemplo amplamente apresentado (BRENAN et al, 1989; BISCAIA Jr., 1996); 2) a cinética complexa de reações irreversíveis em série. O objetivo aqui foi avaliar um novo exemplo que despertasse maior interesse aos alunos de graduação (NASCIMENTO, 2001), já que Cinética é um tópico fundamental do curso de Engenharia Química.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Um sistema de N equações EADs pode ser representado pela equação 1, que possibilita a inclusão de equações diferenciais e algébricas. Caso esteja presente alguma equação algébrica, a matriz de derivadas parciais $\partial F/\partial y'$ ($F_{y'}$) é singular.

$$\mathbf{F}(t, y, y') = 0 \text{ onde } y=y(t) \text{ e } y'=y'(t) \quad (1)$$

O índice diferencial (ν_d) é definido como o número mínimo de vezes que um sistema de EADs $\mathbf{F}(t, y, y') = 0$ (ou equações derivadas dele) precisa ser diferenciado em relação a t até ser transformado em um sistema de EDOs $y' = \mathbf{F}(y,t)$. Um sistema de EDOs por definição apresenta índice zero.

Métodos numéricos desenvolvidos para EDOs geralmente resolvem sistemas de índice 1. Entretanto, para sistemas de índice diferencial maior que um, estes métodos numéricos não convergem ou convergem para uma solução errada. EADs que atendam as especificações de códigos que calculam EDOs modificadas podem ser calculadas, estas especificações normalmente dizem respeito a índice diferencial menor ou igual a três e alguma restrição relativa à estrutura.

A maior dificuldade encontrada na aplicação do método reside na inicialização consistente das variáveis envolvidas (BISCAIA e VIEIRA, 2000). A inicialização é dita consistente quando os valores de $y(0)$ e $y'(0)$ (variáveis e suas derivadas no tempo inicial) satisfazem ao sistema estendido correspondente. De forma que, não basta que o sistema original seja satisfeito: as equações criadas pelas diferenciações e manipulações algébricas efetuadas no sistema original de modo a transformá-lo em um sistema de EDOs também devem ser satisfeitas no tempo inicial. Portanto os sistemas de índice superior e mesmo em alguns sistemas de índice 1 devem ser inicializados de forma consistente, senão os códigos numéricos disponíveis para solução de EADs não conseguem convergir ou mostram desempenho ruim.

3. CÓDIGO COMPUTACIONAL DASSL

O código DASSL é um pacote computacional para a integração numérica de sistemas

algébrico-diferenciais aplicável a sistemas gerais de índice até 1 e alguns tipos de sistema de índice 2 (BRENAN et al, 1989). A subrotina usa fórmulas de diferenciação retroativa de ordens 1 a 5 para resolver sistemas de equações algébrico-diferenciais da forma $F(y, y', t)=0$ para $y(t)$ e $y'(t)$. Valores iniciais para $y(t)$ e $y'(t)$ devem ser fornecidos de forma consistente. Este código é aberto e disponibilizado na Internet de forma que o usuário pode “baixá-lo” tanto na linguagem FORTRAN quanto em C Outra forma de se trabalhar com o pacote é utilizando a biblioteca IMSL do FORTRAN-COMPAQ.

A princípio, o DASSL é capaz de calcular um conjunto $y'(0)$ consistente a partir de um conjunto de condições iniciais $y(0)$ consistentes, para depois efetuar a integração a partir deste novo conjunto de condições iniciais. Em muitos casos, as condições iniciais $y(0)$ são de difícil determinação no tempo inicial e podem ser obtidas por simples medições de temperatura ou concentração. Já as derivadas $y'(0)$ precisam ser calculadas através das equações do modelo proposto, e devido a não linearidades esta determinação pode não ser tão simples. A capacidade da DASSL de completar a inicialização das variáveis provou ser de grande importância para sistemas altamente não lineares, como os sistemas típicos de Engenharia Química.

4. EXEMPLOS

Nesta seção estão apresentados os sistemas de EADs para o pêndulo simples e a cinética complexa implementada de duas formas e os respectivos resultados obtidos pelo código DASSL em Fortran.

4.1 PÊNDULO SIMPLES

Um pêndulo simples consiste de uma massa m que oscila na extremidade de uma haste de massa desprezível e de comprimento L , como mostrado na Figura 1. A posição da massa no instante t é dada pelo ângulo $\Phi=\Phi(t)$ que a haste faz com a vertical.

Aplicando-se os balanços de força (BRENAN et al, 1989; BISCAIA Jr., 1996), vem:

$$\text{Direção x:} \quad m \cdot x'' = -T_x = -\frac{T}{L} x \quad (2)$$

$$\text{Direção y:} \quad m \cdot y'' = -T_y - mg = -\frac{T}{L} y - mg \quad (3)$$

$$\text{A restrição algébrica é:} \quad x^2 + y^2 = L^2 \quad (4)$$

Sendo que x é a posição horizontal (L), y é a posição vertical (L), T_i é a tensão na direção i ($ML\theta^{-2}$), g é a aceleração da gravidade ($L\theta^{-2}$), x'' e y'' são as segundas derivadas de x e y com relação ao tempo.

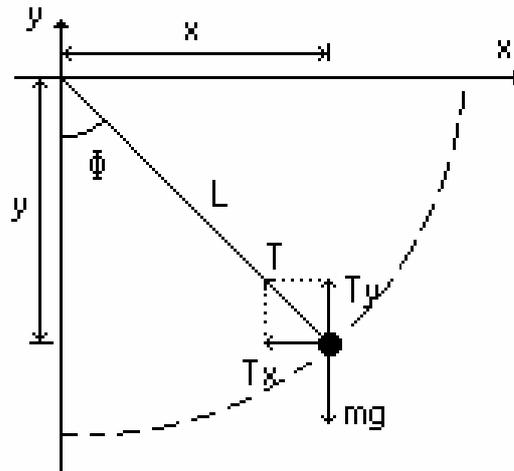


Figura 1 – Esquema do pêndulo simples (BISCAIA Jr., 1996)

Adimensionando: $p = \frac{x}{L}$; $q = \frac{y}{L}$; $t = t \sqrt{\frac{g}{L}}$; $\lambda = \frac{T}{mg}$, resulta:

$$\begin{cases} p'' = -\lambda \cdot p \\ q'' = -\lambda \cdot q - 1 \end{cases} \quad (5)$$

$$p^2 + q^2 = 1$$

transformando em um sistema de EDOs, vem:

$$\begin{cases} p' = u \\ q' = v \\ u' = -\lambda p \\ v' = -\lambda q - 1 \end{cases} \quad (6)$$

$$p^2 + q^2 = 1 \quad (7)$$

para calcular o índice deste sistema algébrico-diferencial torna-se necessário avaliar simplesmente o número de vezes que se deve derivar, em relação a t, a restrição algébrica para se ter explicitamente: λ^2 . Assim, derivando a restrição em relação a t, tem-se que:

$$2 p \cdot p' + 2 q \cdot q' = 0 \quad (8)$$

eliminando a constante comum aos termos e adotando as definições de u e v, resulta:

$$p \cdot u + q \cdot v = 0 \quad (9)$$

note que no procedimento de derivação adotado a constante de restrição algébrica original (de valor numérico igual a unidade) não mais surge em (8).

Aplicando novamente o procedimento à Eq.(8), vem:

$$p' \cdot u + p \cdot u' + q' \cdot v + q \cdot v' = 0 \quad (10)$$

resultando com a inserção de (6), em:

$$u^2 - \lambda \cdot p^2 + v^2 - q(1 + \lambda \cdot q) = 0 \quad (11)$$

reagrupando os termos e adotando a restrição algébrica original, tem-se:

$$\lambda = u^2 + v^2 - q \quad (12)$$

derivando novamente em relação a t a expressão acima e reagrupando, vem:

$$\lambda' = -3v \quad (13)$$

Os vários problemas algébrico-diferenciais podem ser resumidos na Tabela 1.

TABELA 1: Diferentes Índices em um mesmo sistema

Restrição Algébrica	Índice Diferencial
Eq. (7)	3
Eq. (8)	2
Eq. (11)	1
Eq. (12)	0

Apesar dos diferentes valores do índice diferencial do sistema em acordo com a forma com que as equações são arranjadas, deve-se enfatizar que todas as formas apresentam problema de inicialização.

O sistema de equações algébrico-diferenciais com índice 1 e 2 foram resolvidos com o auxílio do pacote DASSL e os resultados estão na Figura 2. A simulação foi feita para um sistema com valor inicial de $x=1$ e $y=0$, ou seja, a massa encontra-se na horizontal. Uma discussão mais ampla deste problema não é o objetivo deste trabalho e pode ser encontrada em outras referências (BRENAN et al, 1989; BISCAIA Jr., 1996).

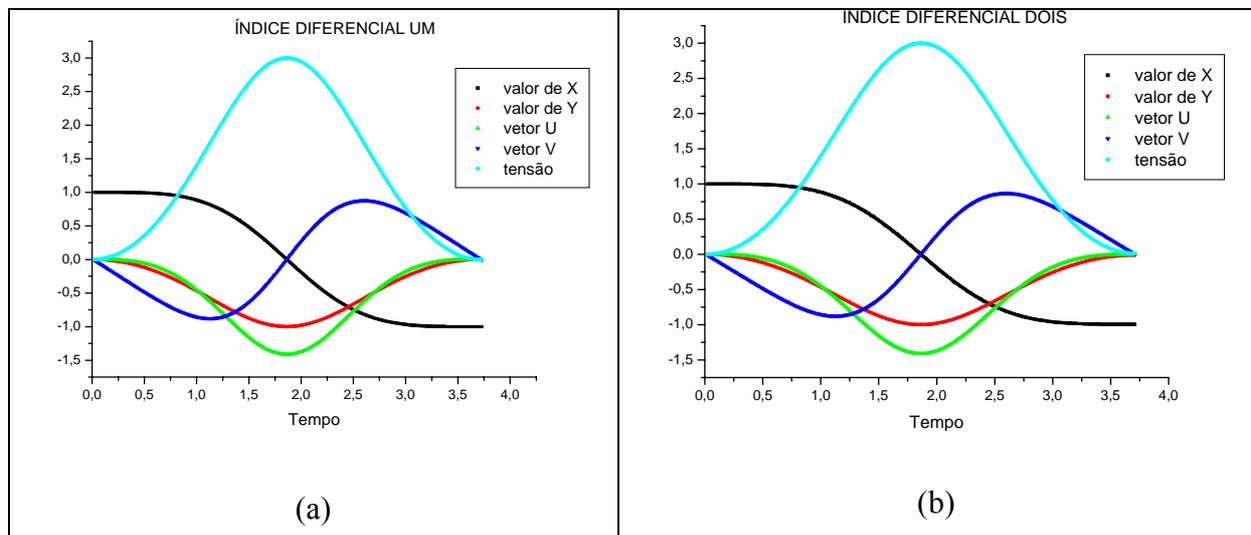
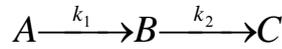


Figura 2 – Resultados para o pêndulo simples para EADs com índices diferenciais (a) um, (b) dois

4.2 REAÇÕES IRREVERSÍVEIS EM SÉRIE

Sejam as reações unimoleculares irreversíveis consecutivas a volume constante



As equações de taxa para os três componentes são:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^n \quad (10)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A^n - k_2 C_B^m \quad (11)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B^m \quad (12)$$

Onde C_i são as concentrações da espécie i em gmol/L , k_1 e k_2 são as constantes cinéticas em $\text{min}^{-1}\text{gmol}^{1-n}\text{L}^{n-1}$ e $\text{min}^{-1}\text{gmol}^{1-m}\text{L}^{m-1}$, respectivamente, e n, m são as ordens das reações.

A restrição algébrica é a equação para o balanço total de massa para o sistema acima, que pode ser representado por:

$$C_A + C_B + C_C = C_{A0} + C_{B0} + C_{C0} \quad (13)$$

O sistema de equações composto pelas equações (10), (11), (12) e (13) é um sistema de EAD, que possui índice diferencial um, isto porque basta derivar somente uma vez a restrição algébrica para que todas as variáveis relativas ao problema estejam presentes como derivadas de primeira ordem.

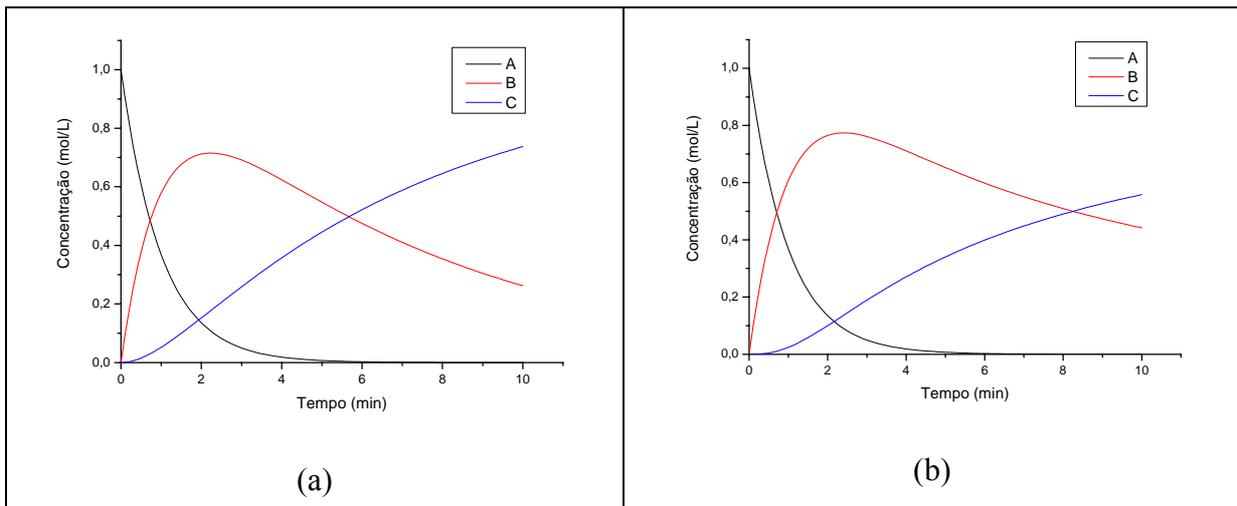


Figura 3 – Resultados para a cinética em série para o primeiro equacionamento (a) ordens $n=1$ e $m=1$; (b) $n=1$ e $m=2$

A implementação do sistema de equações foi feita de duas formas. Na primeira, consideram-se as equações diferenciais (10) e (11) e a equação algébrica (13). Na segunda forma, o sistema é composto pelas três equações diferenciais e uma quarta equação é inserida pela restrição (13) como sendo uma nova variável - concentração total. Esta nova variável foi considerada como sendo igual a 1,0 no início (condição inicial) e tendo derivada igual a zero. A primeira forma é a tradicionalmente usada como pode ser visto em LEVENSPIEL (2000). A implementação da segunda forma teve por objetivo avaliar se a consideração da restrição algébrica poderia influenciar de alguma forma os resultados.

Os dois sistemas de equações algébrico-diferenciais foram resolvidos com o auxílio do pacote DASSL. As simulações foram feitas para um sistema hipotético cujos valores de k_1 e k_2 são, respectivamente, $1,0 \text{ min}^{-1} \text{ gmol}^{1-n} \text{ L}^{n-1}$ e $0,15 \text{ min}^{-1} \text{ gmol}^{1-m} \text{ L}^{m-1}$. Algumas ordens de reação estão apresentadas para se verificar a versatilidade do sistema. As condições iniciais para o sistema são $C_{A_0}=1,0 \text{ gmol/L}$, $C_{B_0}=0,0 \text{ gmol/L}$ e $C_{C_0}=0,0 \text{ gmol/L}$.

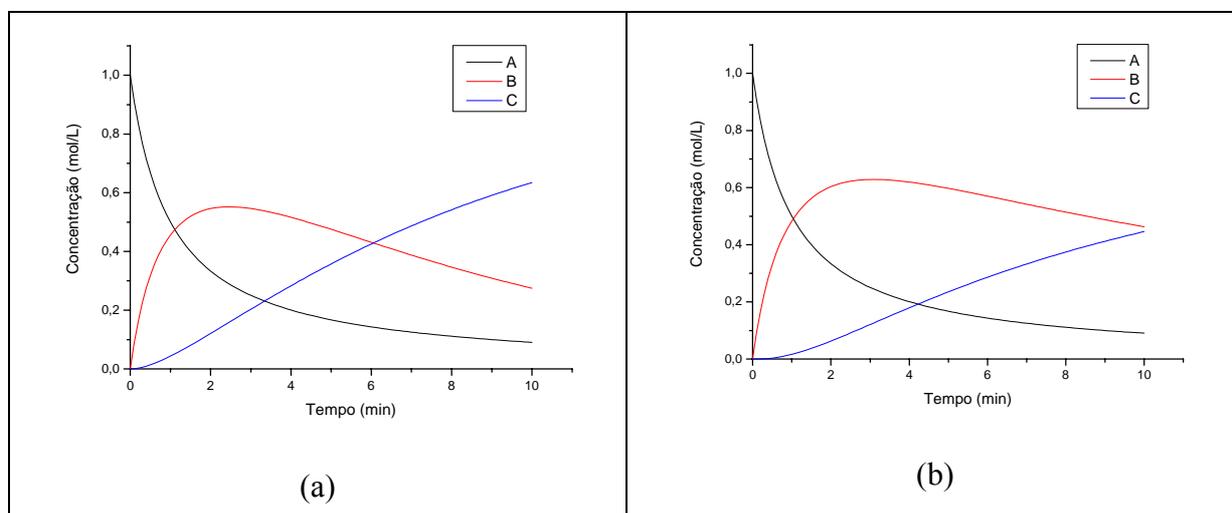


Figura 4 – Resultados para a cinética em série para o primeiro equacionamento (a) ordens $n=2$ e $m=1$; (b) $n=2$ e $m=2$

As curvas obtidas para o primeiro equacionamento (Figuras 3 e 4) obedecem aos padrões esperados, já que a concentração de A é sempre decrescente, a curva de B possui um máximo na posição de $t_{\max} = \ln(k_2/k_1) / (k_2 - k_1)$ e a curva referente a C possui um ponto de inflexão em $2.t_{\max}$ (LEVENSPIEL, 2000). Outras conclusões podem ser resgatadas com relação ao fenômeno em si, não com relação ao método numérico, mas sim com relação a cinética, por exemplo, aumentando a ordem do consumo de A, sua concentração final também aumenta. São estas conclusões que tornam o estudo do problema mais cativante para alunos de Engenharia Química.

Também para o segundo equacionamento, as curvas obedecem aos padrões esperados (Figuras 5 e 6). Para os casos apresentados, não foram observadas diferenças significativas entre os dois equacionamentos. Cabe ressaltar que a concentração total se manteve constante igual a 1 ao longo de todo o intervalo de tempo e para as várias ordens de reação, o que reflete a solução da restrição algébrica.

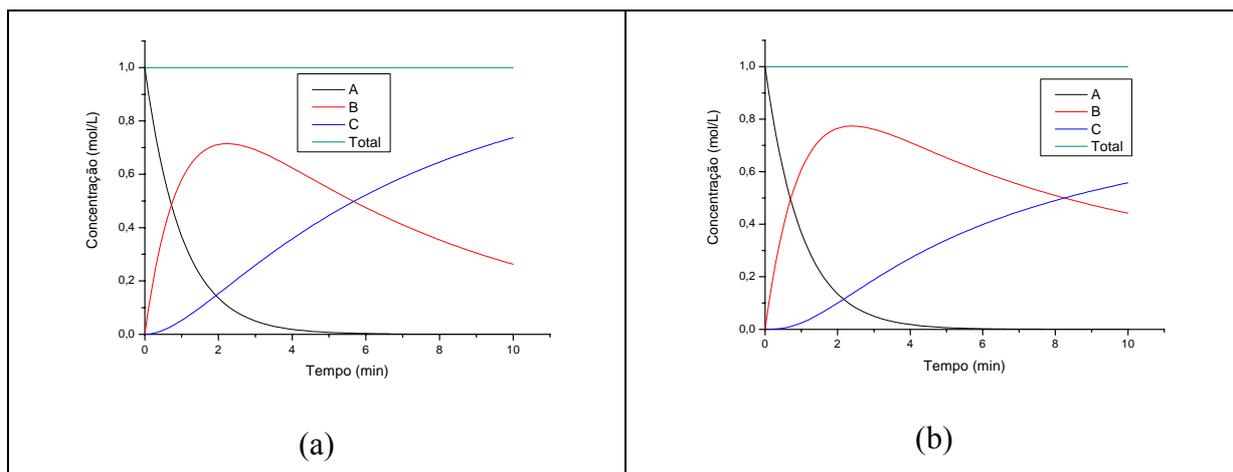


Figura 5 – Resultados para a cinética em série para o segundo equacionamento (a) ordens $n=1$ e $m=1$; (b) $n=1$ e $m=2$

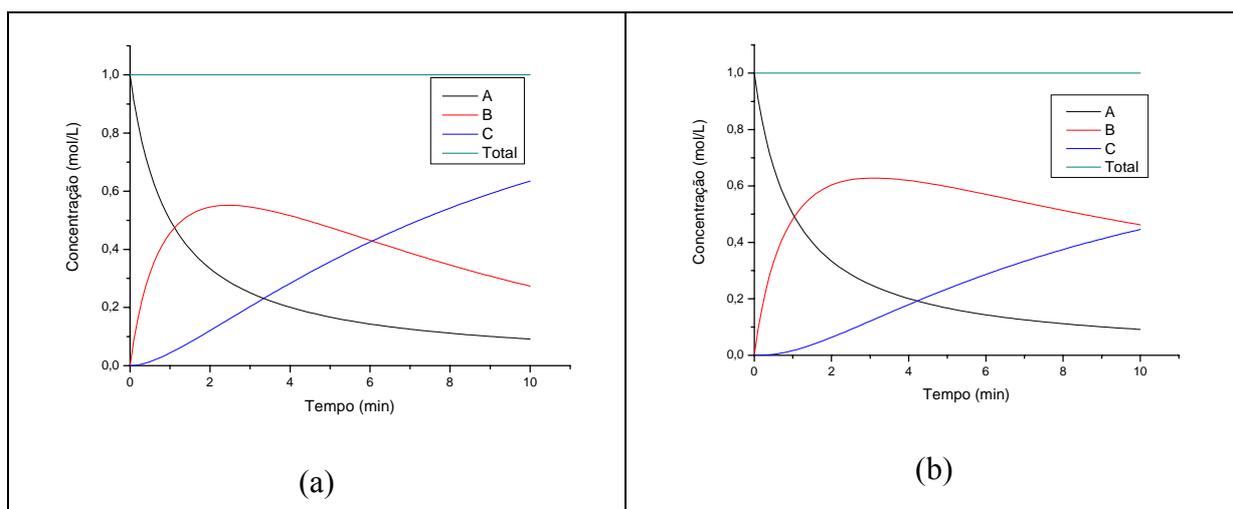


Figura 6 – Resultados para a cinética em série para o segundo equacionamento (a) ordens $n=2$ e $m=1$; (b) $n=2$ e $m=2$

A validação dos resultados aqui obtidos pelo DASSL pode ser efetuada pela comparação com alguns sistemas que possuem solução analítica, por exemplo, quando $n=m=1$. Neste caso, ainda é possível inserir o estudo de solução de equações diferenciais utilizando um pacote de álgebra computacional. Caso contrário, a solução pode ser obtida facilmente por cálculo. Para $n=m=1$, $C_{A0}=1,0$ gmol/L, $C_{B0}=0,0$ gmol/L e $C_{C0}=0,0$ gmol/L, vem:

$$C_A = e^{-k_1 t} \quad (14)$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_1 - k_2} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (15)$$

Os valores obtidos com cinco casas decimais apresentaram erros reduzidos (ver Figura 7). No caso específico das reações em série, as concentrações com três casas decimais já são um bom resultado considerando as medições que são feitas nos problemas de Engenharia Química.

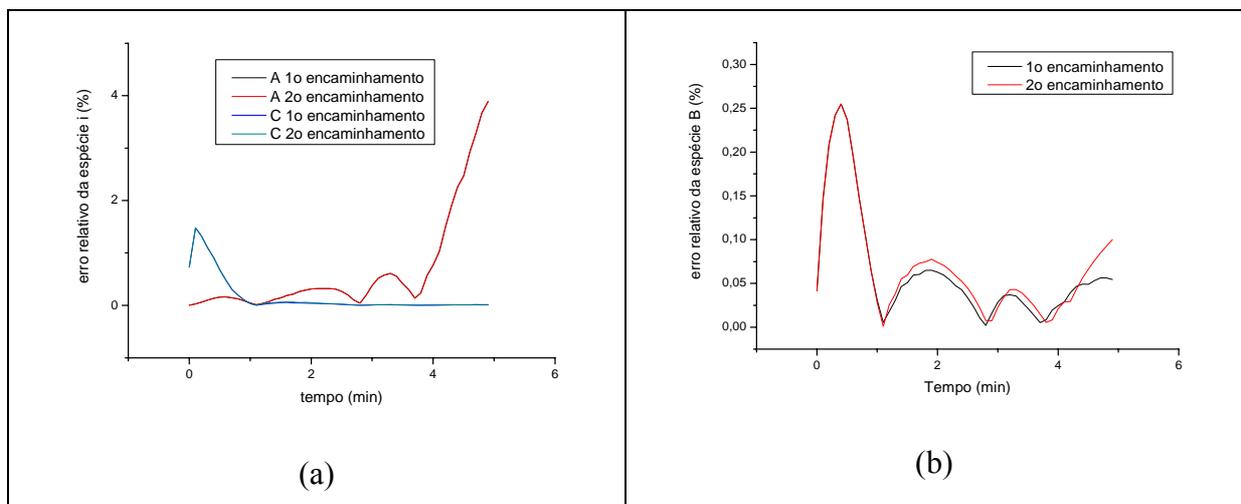


Figura 7 – Erros relativos para as espécies A,B e C quando $n=m=1$

Até aqui as ordens apresentadas são de uma certa forma “bem comportadas”. Um último teste precisa ser feito para ordens não inteiras. Na figura 8 estão apresentados os resultados para a cinética com ordens $n = \pi$ e $m = e$ para os dois encaminhamentos. O código DASSL foi eficiente da mesma forma e os resultados são praticamente iguais.

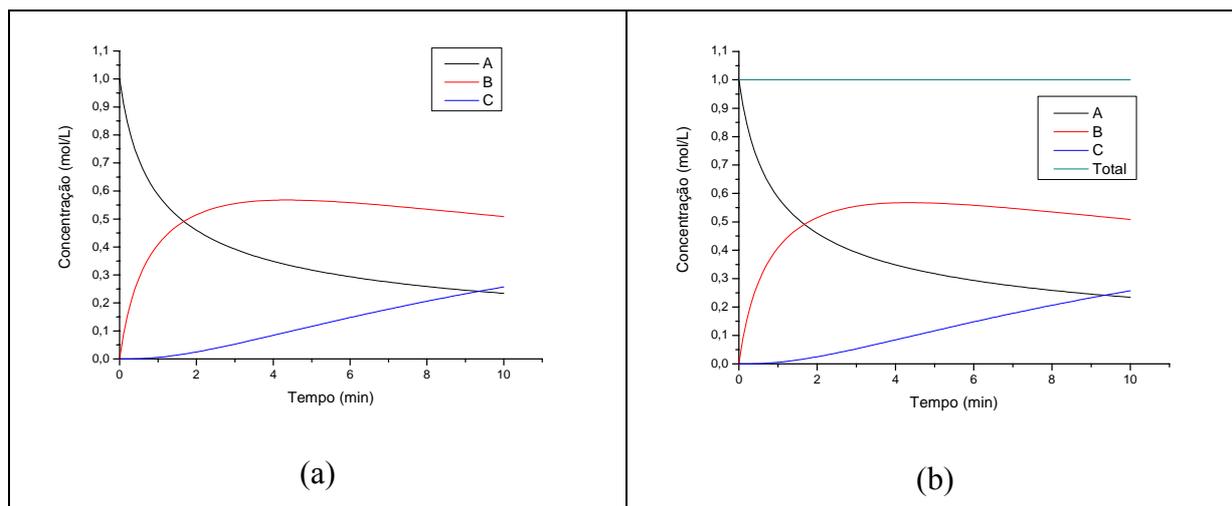


Figura 8 – Resultados para a cinética em série para os dois equacionamentos $n=\pi$ e $m=e$

4. CONCLUSÕES

A solução de sistemas de equações diferenciais e algébricas simultâneas pode ser inserida já no ensino de graduação de engenharia, porque estes sistemas surgem naturalmente da inclusão da restrição algébrica representada pelo balanço global de massa. Um exemplo simples que pode ser usado é a cinética complexa de reações irreversíveis que possui a citada restrição algébrica.

O código DASSL apresentou-se como um programa que proporciona vantagens como:

- Clareza: os sistemas de equações integrados são simples e todas as suas variáveis tem um significado físico.
- Versatilidade: as equações que formam o sistema são mais facilmente substituídas de forma a adequar o modelo a novos dados experimentais, sem que com isso se tenha de realizar discretizações ou diferenciações.
- Confiabilidade: isto acontece porque ao se utilizar equações algébricas estas impõe restrições mais rígidas e, além do mais, informações que poderiam ser perdidas por conta da diferenciação das equações algébricas não o são.
- Simplicidade: menor consumo de tempo e esforço computacional por ocasião da montagem do sistema.

É importante destacar que o uso do código computacional DASSL não se aplica a solução de qualquer sistema de EADs, pode ser utilizado para índices diferenciais menor ou igual a três.

Portanto, é possível o ensino de solução de sistema de equações algébrico-diferenciais já na graduação, podendo ser utilizado o exemplo de cinética complexa com reações em série. Este exemplo é de simples implementação e pode ser facilmente estudado por qualquer aluno de engenharia.

5. BIBLIOGRAFIA

- BISCAIA JR., E. C. **O PÊNULO – abordagem de equações algébrico-diferenciais.** UFRJ/COPPE/PEQ, 1996. 5p
- BISCAIA JR., E. C., VIEIRA, R.C. **Heuristic optimization for consistent initialization of DAEs,** Computers & Chemical Engineering, 24, 9-10, 2183, 2000.
- BRENAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.;PETZOLD, L. R. **Numerical solution of initial-value problems in differential-algebraic equations.** Elsevier, New York, 1989.
- GEAR, C.W. **Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations,** Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1971.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas.** 5. ed., São Paulo, Editora Edgar Blücher, 2000.
- NASCIMENTO, M.L. **Resolução de Sistemas de Equações Algébrico-Diferenciais,** Iniciação à Pesquisa, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.
- PETZOLD, L. R.; LOSTËDT, P. **Numerical solution of non linear differential equations with algebraic constraints II: Practical Implications,** SIAM, J. Sci. Stat. Comput., 7, 720, 1986.

Abstract: The modeling and simulation process in Chemical Engineering frequently result in a system of differential-algebraic equations (DAE). The numerical solution of these types of systems should be included on under graduate teaching. As a classical example of a DAE consider the equations of motion describing a pendulum, because of it is known by any college student. In this work it is studied the kinetics of reactions in series that can be used as example of system of differential-algebraic equations in the teaching of Chemical Engineering, since the algebraic sum of mass should be constant. The DASSL code is used for solve the system, thoroughly used by engineers and also available as free software in the Internet.

Key words: Differential-algebraic equations (DAE), DASSL, Reactions in series