

CAROLINE SATYE MARTINS NAKAMA

**Modelagem estocástica da dispersão axial:
aplicação em um reator tubular de polimerização**

São Paulo

2016

CAROLINE SATYE MARTINS NAKAMA

**Modelagem estocástica da dispersão axial: aplicação em
um reator tubular de polimerização**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

São Paulo
2016

CAROLINE SATYE MARTINS NAKAMA

**Modelagem estocástica da dispersão axial: aplicação em
um reator tubular de polimerização**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Quí-
mica

Orientador: Prof. Dr. Ardson dos Santos Vi-
anna Jr.

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Nakama, Caroline Satye Martins

Modelagem estocástica da dispersão axial: aplicação em um reator tubular de polimerização / C. S. M. Nakama -- versão corr. -- São Paulo, 2016. 69 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Modelagem estocástica 2.Simulação 3.Reator tubular de polimerização
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Ardson dos Santos Vianna Jr. pela orientação. Ao Prof. Dr. Adriano Francisco Siqueira pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho. A todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica. Aos colegas pós-graduandos do Departamento de Engenharia Química pela ajuda e companhia. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida. A meu pai, José Riyozem Nakama, e meu irmão, Danilo Riyozem Martins Nakama, pelo apoio ao longo da vida. A meus amigos pela atenção e distração quando foram necessárias. E a André Ferraz Dondon por tudo.

Resumo

Reatores tubulares de polimerização podem apresentar um perfil de velocidade bastante distorcido. Partindo desta observação, um modelo estocástico baseado no modelo de dispersão axial foi proposto para a representação matemática da fluidodinâmica de um reator tubular para produção de poliestireno. A equação diferencial foi obtida inserindo a aleatoriedade no parâmetro de dispersão, resultando na adição de um termo estocástico ao modelo capaz de simular as oscilações observadas experimentalmente. A equação diferencial estocástica foi discretizada e resolvida pelo método Euler-Maruyama de forma satisfatória. Uma função estimadora foi desenvolvida para a obtenção do parâmetro do termo estocástico e o parâmetro do termo determinístico foi calculado pelo método dos mínimos quadrados. Uma análise de convergência foi conduzida para determinar o número de elementos da discretização e o modelo foi validado através da comparação de trajetórias e de intervalos de confiança computacionais com dados experimentais. O resultado obtido foi satisfatório, o que auxilia na compreensão do comportamento fluidodinâmico complexo do reator estudado.

Palavras-chave: modelagem, simulação, equação diferencial estocástica, reator tubular de polimerização, distribuição de tempos de residência.

Abstract

The velocity profile of polymerization tubular reactors may be very distorted. Based on this observation, a stochastic model based on the axial dispersion model was proposed for the mathematical representation of the fluid dynamics of a tubular reactor for polystyrene production. The differential equation was built by inserting randomness in the dispersion coefficient, which added a stochastic term to the model. This term was capable of simulating the experimentally observed fluctuations. The stochastic differential equation was discretized and solved by the Euler-Maruyama method adequately. An estimator function has been developed to calculate the parameter of the stochastic term, while the parameter of the deterministic term was estimated by a least squares method. A convergence analysis was carried out in order to determine the number of elements needed for the time discretization. The model was validated through comparisons of sample paths and computational confidence intervals with experimental data. The result was considered satisfactory, allowing a better understanding of the complex fluid dynamic behaviour of the analysed reactor.

Key-words: modelling, simulation, stochastic differential equation, polymerization tubular reactor, time residence distribution.

Lista de figuras

<p>Figura 1 – Unidade experimental. (1) Borbulhador de nitrogênio; (2) Reservatório de alimentação; (3) Bomba de alimentação; (4) Reator tubular; (5) Invólucro isolante; (6) Sistema de aquecimento (triac, resistência elétrica e soprador); (7) Densímetro digital Anton Paar; (8) Linha de amostragem, (9) Reservatório de descarte; (T1, T2) Termopares; (V1) Válvula abre-fecha de três vias.</p>	15
<p>Figura 2 – Respostas ao degrau de traçador benzeno a 85 °C: em solvente (BV85), em reação (exp G), em inerte (exp H).</p>	16
<p>Figura 3 – Gráficos de estímulo e resposta para uma DTR arbitrária. O gráfico à esquerda representa o estímulo de um pulso ideal. O gráfico à direita mostra a resposta de uma DTR de um reator arbitrário.</p>	20
<p>Figura 4 – Curvas F para um reator real e um reator ideal com escoamento pistonado.</p>	21
<p>Figura 5 – Uma realização ou trajetória do processo de Wiener.</p>	27
<p>Figura 6 – Uma realização do processo de Wiener gerada com diferentes valores de Δt.</p>	39
<p>Figura 7 – Esquema de um exemplo da construção do intervalo de confiança computacional com 100 simulações. $F_i(t_j)$ corresponde ao valor obtido para $F(t)$ na simulação i para o tempo t_j. Os valores de F para cada t são ordenados de forma crescente e os 3 menores e 3 maiores são descartados. O 4º menor valor e o 4º maior valor são definidos como os limites inferior e superior respectivamente.</p>	42
<p>Figura 8 – Influência do parâmetro Pe no modelo de dispersão axial estocástico com $b = 0, 1$.</p>	43
<p>Figura 9 – Influência do parâmetro b no modelo de dispersão axial estocástico com $Pe = 100$.</p>	44
<p>Figura 10 – Curva $F(t)$ para diferentes valores de n_t e uma mesma realização de W.</p>	45
<p>Figura 11 – Diferenças entre as curvas F para n_t igual a 2^{12} e n_t igual a 2^{10} (tracejada) e para n_t igual a 2^{11} e n_t igual a 2^{10} (sólida)</p>	45
<p>Figura 12 – Curva obtida para o segundo experimento com Pe estimado pelo método dos mínimos quadrados (igual a 9,1) a partir do modelo de dispersão axial determinístico.</p>	46

Figura 13 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 1 e o modelo proposto com $Pe = 5,2$ e $b = 0,099$	47
Figura 14 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 2 e o modelo proposto com $Pe = 9,1$ e $b = 0,166$	48
Figura 15 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 3 e o modelo proposto com $Pe = 4,2$ e $b = 0,252$	48
Figura 16 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 4 e o modelo proposto com $Pe = 168,9$ e $b = 0,104$	49
Figura 17 – Análise de convergência do intervalo de confiança variando a quantidade de simulações (N) com $Pe = 100$, $b = 0,1$, $n_t = 2^{10}$ e $n_x = 100$	50
Figura 18 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 1. $Pe = 5,2$ e $b = 0,099$	50
Figura 19 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 2. $Pe = 9,1$ e $b = 0,166$	51
Figura 20 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 3. $Pe = 4,2$ e $b = 0,254$	51
Figura 21 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 4. $Pe = 168,9$ e $b = 0,104$	52
Figura 22 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 1 com um valor maior para \overline{Pe} . $\overline{Pe} = 12$ e $b = 0,099$	53
Figura 23 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 2 com um valor maior para \overline{Pe} . $\overline{Pe} = 30$ e $b = 0,166$	53
Figura 24 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 3 com um valor maior para \overline{Pe} . $\overline{Pe} = 35$ e $b = 0,252$	54

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores dos parâmetros do modelo e do número de elementos da discretização espacial (n_x) utilizados para a análise de convergência.	40
Tabela 2 – Condições experimentais de cada conjunto de dados utilizado para validação do modelo proposto.	40
Tabela 3 – Valores dos parâmetros do modelo calculados para cada conjunto de dados experimentais.	46
Tabela 4 – Novos valores para o parâmetro \overline{Pe} obtidos por tentativa e erro para os experimentos 1, 2 e 3.	52

Lista de abreviaturas e siglas

CSTR	Reator de tanque de mistura contínua (<i>continuous stirred tank reactor</i>)
PFR	Reator de escoamento pistonado (<i>plug flow reactor</i>)
DTR	Distribuição de tempos de residência
ODE	Equação diferencial ordinária (<i>Ordinary differential equation</i>)
SDE	Equação estocástica diferencial (<i>Stochastic differential equation</i>)
TDMA	Algoritmo de matriz tridiagonal (<i>Tridiagonal matrix algorithm</i>)

Lista de símbolos

b	Fator multiplicativo do termo estocástico do modelo (adimensional)
C	Concentração do traçador na saída do reator (mol/m^3)
D	Parâmetro de dispersão axial (m^2/s)
E	Curva de distribuição de tempos de residência (adimensional)
F	Curva de resposta do estímulo do tipo degrau da caracterização de um reator (adimensional)
L	Comprimento do reator tubular (m)
Pe	Número de Peclet (adimensional)
t	Tempo (min)
\bar{t}	Tempo médio de residência (min)
u	Velocidade do fluido (m/min)
W	Processo de Wiener
x	Posição axial relativa no reator tubular (adimensional)
y	Concentração (adimensional)
y_i^j	Concentração no tempo i e posição j (adimensional)
z	Posição axial no reator tubular (m)
θ	Tempo (adimensional)

Sumário

1	Introdução	14
1.1	Motivação	14
2	Objetivos	18
3	Revisão bibliográfica	19
3.1	Reatores não ideais	19
3.1.1	Distribuição de tempos de residência	19
3.1.2	Dispersão axial	22
3.2	Processos Estocásticos	23
3.2.1	Processo de Markov	25
3.2.2	Movimento Browniano	25
3.2.3	Processo de Wiener	26
3.3	Equações diferenciais estocásticas	28
3.3.1	Integral de Itô	29
3.3.2	Expansão de Itô-Taylor para SDEs	30
3.3.3	Solução numérica de SDEs	32
3.4	Modelos estocásticos na Engenharia Química	33
3.4.1	Modelo de dispersão axial estocástico com reação	34
4	Metodologia	36
4.1	Modelagem	36
4.1.1	Discretização do modelo	37
4.2	Simulação	38
4.2.1	Estimação de parâmetros	40
4.2.2	Cálculo do intervalo de confiança computacional	41
5	Resultados e discussões	43
5.1	Análise de convergência	44
5.2	Validação do modelo e análise dos parâmetros	46
5.3	Intervalo de confiança computacional	49

6	Conclusões	56
7	Sugestões para trabalhos futuros	57
	Referências¹	58
	Apêndice A – Algoritmo de Thomas	60
	Anexo A – Código do programa	61
A.1	Modelo de dispersão axial	61
A.2	Métodos numéricos	63
A.3	Algoritmos	64
A.4	Programa principal	64

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

1 Introdução

Reatores contínuos são importantes na indústria devido à possibilidade de uma capacidade de produção elevada. Os reatores do tipo tanque agitado e tubulares são os tipos mais facilmente encontrados. Em reações de polimerização, a reologia complexa de soluções poliméricas faz com que reatores tubulares para esta finalidade apresentem perfis de velocidade distorcidos (LYNN; HUFF, 1971). Entretanto, há algumas vantagens em sua utilização quando comparado ao reator tipo tanque agitado: custos fixos e variáveis reduzidos devido à geometria simples; a capacidade de transferência térmica é normalmente maior, uma vez que possui maior superfície de contato por volume; maior produtividade, pois os processos de partida, parada e limpeza costumam ser mais simples e rápidos, e a conversão pode ser maior, já que conversões altas em tanques exigem muita energia para agitação (VEGA et al., 1997).

Considerando esses pontos, Vianna Jr (2003) realizou um trabalho de caracterização da fluidodinâmica, modelagem e simulação de um reator de polimerização tubular para síntese de poliestireno. Os resultados experimentais encontrados mostraram uma peculiaridade na fluidodinâmica do sistema estudado. Nesta dissertação um modelo matemático capaz de representar o comportamento desse reator, incluindo sua singularidade, é desenvolvido e analisado. No capítulo 2 os objetivos geral e específicos são apresentados. Uma breve revisão bibliográfica sobre modelagem de reatores e processos e equações estocásticas é conduzida no capítulo 3. A construção do modelo, sua discretização numérica para simulações e as descrições de como foram feitas a análise de convergência, a validação do modelo e a determinação de intervalos de confiança computacionais estão descritas no capítulo 4. No capítulo 5 há uma discussão sobre o modelo obtido e os resultados das simulações e das análises realizadas. Por fim, as conclusões desta etapa do trabalho são apresentadas no capítulo 6.

1.1 Motivação

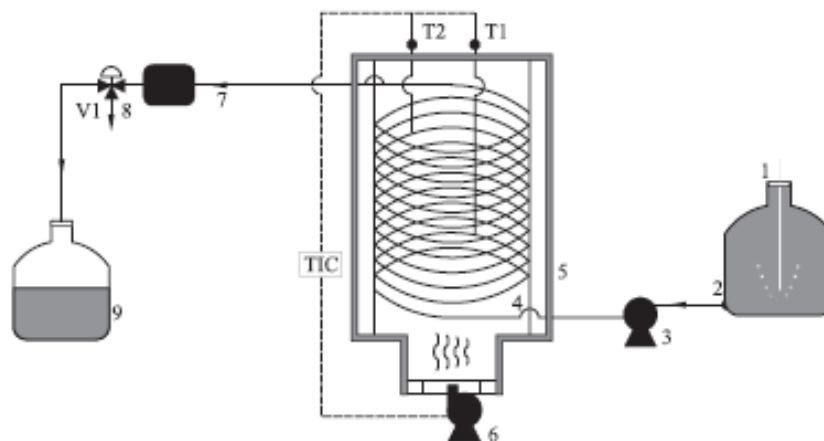
Na tese de Vianna Jr (2003), a caracterização experimental da distribuição de tempos de residência (DTR) do reator de polimerização tubular foi feita através da técnica de estímulo-resposta com perturbação do tipo degrau. Os experimentos foram realizados na unidade experimental representada na Figura 1. O reator possui 12 m de comprimento e

diâmetro externo de 1/4 de polegada e interno de 4 mm. Uma das proposta do trabalho era avaliar o comportamento fluidodinâmico para diferentes recheios do reator e, portanto, três configurações foram utilizadas:

- reator vazio
- recheio contínuo - uma espiral de aço inox ao longo de todo reator
- recheio descontínuo - elementos de misturação estática de 10 cm a cada metro do reator

A vazão de alimentação foi de 2 mL/min, resultando no número de Reynolds característico do escoamento aproximadamente igual a 20, e duas temperaturas diferentes foram empregadas, 70 e 85°C. Três tipos de corridas foram feitas: com reação, em meio inerte e apenas com o solvente (tolueno). Para os experimentos com reação, a corrente entrada era composta por 39,6% em volume de monômero de estireno, 59,4% em volume de solvente e 1,0% em massa do iniciador (peróxido de benzoíla). Os experimentos com traçador em meio inerte foram feitos com o efluente do reator na presença de um inibidor (hidroquinona) para evitar a ocorrência de reações de polimerização.

Figura 1 – Unidade experimental. (1) Borbulhador de nitrogênio; (2) Reservatório de alimentação; (3) Bomba de alimentação; (4) Reator tubular; (5) Invólucro isolante; (6) Sistema de aquecimento (triac, resistência elétrica e soprador); (7) Densímetro digital Anton Paar; (8) Linha de amostragem, (9) Reservatório de descarte; (T1, T2) Termopares; (V1) Válvula abre-fecha de três vias.



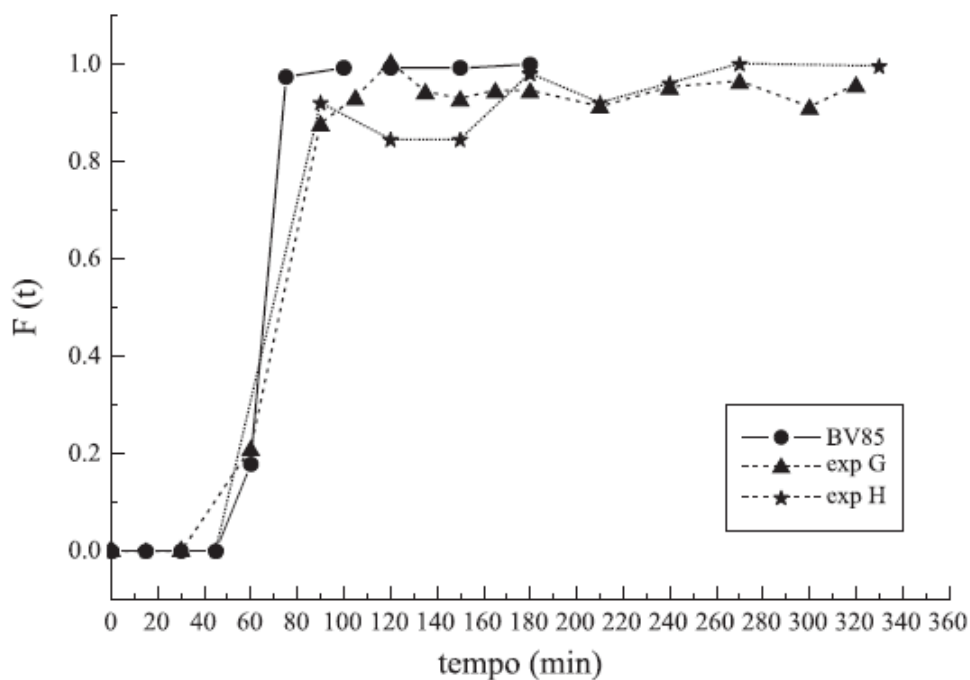
Fonte: (VIANNA Jr, 2003)

Segundo Vianna Jr (2003), os resultados experimentais obtidos apresentam um escoamento laminar viscoso e corroboram com outros trabalhos sobre polimerização em reatores tubulares nos quais observa-se um perfil de velocidade distorcido, a formação de

uma camada viscosa quase estagnada na parede e uma camada central mais rápida (LYNN; HUFF, 1971; LYNN, 1977). Porém, foram observadas também oscilações na maioria das respostas obtidas nos experimentos com reação e em meio inerte, como mostra a Figura 2. Esse comportamento é similar ao observado em escoamentos multifásicos, como o *annular flow*, no qual há o escoamento do gás no centro enquanto o líquido escoava próximo à parede, e o *slug flow*, onde grandes bolhas de gás escoam intermitentemente com a fase líquida. (GREEN; PERRY, 2008)

Vianna Jr (2003) sugeriu três possibilidades para as oscilações nas curvas $F(t)$: erros experimentais, erros no processo de análise da concentração de traçador ou comportamento fluidodinâmico do meio polimérico. Ao analisar a faixa de erro experimental estimado, considerando 95% de confiança, foi observado que esta faixa é menor que as amplitudes das oscilações e, portanto, não seriam a causa das flutuações. Caso o motivo fosse os erros no processo de quantificação, as oscilações seriam observadas também no experimento apenas com solvente e traçador. Assim, o autor concluiu que a ausência de padrão nas flutuações sugerem a existência de um fenômeno estocástico na fluidodinâmica do reator em questão.

Figura 2 – Respostas ao degrau de traçador benzeno a 85 °C: em solvente (BV85), em reação (exp G), em inerte (exp H).



Fonte: (VIANNA Jr et al., 2006)

A utilização de modelos determinísticos para representar as curvas $F(t)$ forneceu boas representações apenas para o comportamento médio da curva. Um modelo estocástico para representar também as oscilações observadas considerando velocidades diferentes e aleatórias para as camadas central e próxima a parede foi proposto por [Vianna Jr \(2003\)](#). Uma equação para a representação matemática de $F(t)$ com as oscilações foi desenvolvida por [Vianna Jr e Nichele \(2010\)](#). Este modelo apresenta o modelo de dispersão axial com termo estocástico similar ao proposto neste trabalho.

2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é construir um modelo de dispersão axial estocástico consistente que possa representar matematicamente a fluidodinâmica do reator de polimerização descrito na seção 1.1.

Para alcançar esse objetivo geral, o projeto foi dividido nas seguintes etapas:

1. construção de um modelo que possa representar as oscilações observadas nas respostas dos experimentos;
2. desenvolvimento de um programa de computador a partir da forma discretizada do modelo;
3. simulações e análise dos resultados, incluindo análise de convergência, validação do modelo através da comparação com dados experimentais e determinação de um intervalo de confiança computacional.

3 Revisão bibliográfica

3.1 Reatores não ideais

Para a modelagem de reatores é comum a utilização de dois modelos ideais simples, o reator tubular de escoamento uniforme (PFR) e o reator tanque agitado contínuo (CSTR). O PFR apresenta escoamento pistonado, no qual todo elemento de fluido que entra no reator em um determinado momento possui a mesma velocidade constante e sai ao mesmo tempo. Já o CSTR adota o conceito de mistura perfeita, ou seja, qualquer elemento de fluido em todo o volume do reator apresenta as mesmas propriedades da corrente efluente.

Apesar de a maioria dos reatores poder ser representada por modelos ideais, alguns reatores apresentam não idealidades significativas e outros meios são necessários para representá-los. Os desvios da idealidade podem ser resultados de formação de caminhos preferenciais, reciclagem de fluido ou regiões de estagnação. Para caracterizar o escoamento de um fluido, há três fatores principais que podem ser considerados: a distribuição de tempos de residência do fluido; o estado de agregação do material, que está relacionado com o conceito de micro e macro mistura; e a antecipação e o retardo da mistura, que se referem a quando a mistura dos fluidos efetivamente ocorre em relação ao tempo de permanência no vaso. Em algumas situações um desses fatores pode ser ignorado. Por exemplo, em sistemas com um único fluido escoando, a antecipação e o retardo da mistura têm pouca influência em seu comportamento. (LEVENSPIEL, 2000)

3.1.1 Distribuição de tempos de residência

O conceito de distribuição de tempos de residência passou a ser fundamental no estudo de fluidodinâmica na Engenharia Química após a publicação de Danckwerts (1953) que conduziu uma análise para diferentes curvas DTR. Em suma, uma curva DTR representa a idade que diferentes porções de material apresentam ao sair do equipamento. Sua principal utilização é a avaliação de desempenho de um equipamento, já que sua obtenção é mais simples e fácil do que o mapeamento de todo o campo de velocidade. (LEVENSPIEL, 2000)

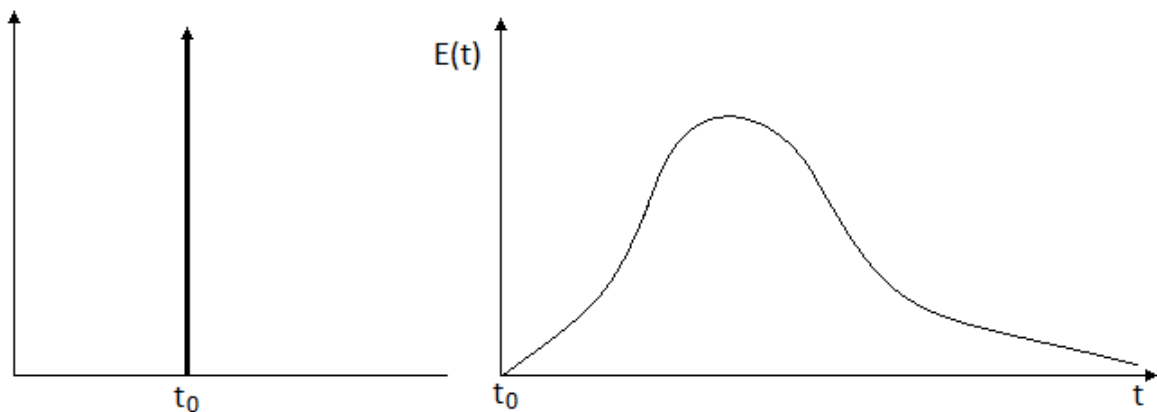
A curva DTR pode ser determinada experimentalmente através da técnica estímulo-resposta, no qual um traçador inerte é injetado na corrente de entrada do sistema, que deve

estar em estado estacionário. A concentração do traçador na corrente de saída, C , é medida em função do tempo e , então, a curva obtida é convertida para sua forma adimensional. Algumas técnicas comuns são a injeção pela função pulso e a utilização da função degrau, tanto positivo quanto negativo. Segundo [Levenspiel \(2000\)](#), quando o traçador é injetado pela função pulso, obtém-se diretamente a curva DTR, $E(t)$, dada por

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (3.1)$$

A Figura 3 mostra a representação de um pulso ideal, com largura igual a zero, e a DTR de um reator arbitrário. A área de ambos os gráficos deve ser igual a 1 devido à adimensionalização.

Figura 3 – Gráficos de estímulo e resposta para uma DTR arbitrária. O gráfico à esquerda representa o estímulo de um pulso ideal. O gráfico à direita mostra a resposta de uma DTR de um reator arbitrário.



Fonte: Própria autora.

É importante ressaltar que a curva $E(t)$ considera a condição de contorno de vaso fechado, ou seja, o fluido entra e sai do equipamento apenas uma vez, não havendo escoamento ou difusão ou redemoinhos ascendentes na entrada ou saída. Essas condições foram definidas por [Danckwerts \(1953\)](#). Pode-se ainda escrever a curva DTR em função do tempo médio de residência, \bar{t} ,

$$E(\theta) = \bar{t}E(t) \quad (3.2)$$

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} = t \frac{v}{V} \quad (3.3)$$

onde V é o volume do vaso e v é a vazão volumétrica do fluido.

Quando o estímulo é causado por uma função degrau positivo, as medições das concentrações na saída do vaso fornecem a curva $F(t)$ ou a curva $F(\theta)$ com o tempo adimensional

$$F(t) = \frac{C(t) - C_0}{C_\infty - C_0} \quad (3.4)$$

$$F(\theta) = \bar{t}F(t) \quad (3.5)$$

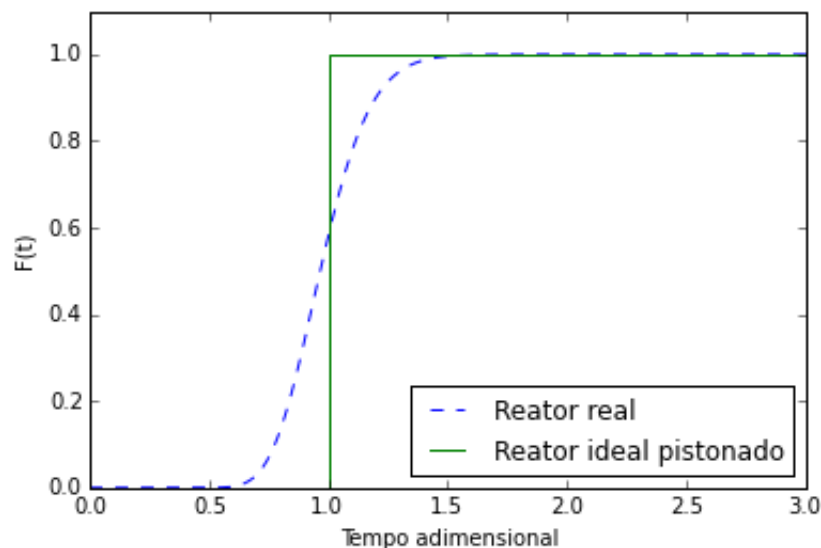
onde C_0 é a concentração do traçador na saída quando t é 0 e C_∞ é a concentração na entrada do equipamento ou na saída quando o sistema se torna estacionário. As funções $F(\theta)$ e $E(\theta)$ são relacionadas através da equação

$$F(\theta) = \int_0^\theta E(\theta')d\theta' \quad (3.6)$$

Levenspiel (2000) explica essa relação utilizando a seguinte analogia: suponha que a cor do material na entrada de um vaso é alterada de branco para vermelho de repente no tempo θ e sua concentração na saída é monitorada, obtendo a curva $F(\theta)$. A fração de material vermelho na corrente de saída com idade entre θ e $\theta + d\theta$ é $E(\theta)d\theta$ e integrando de 0 a θ , tem-se a fração de material vermelho mais nova que a idade θ .

A Figura 4 mostra duas curvas $F(\theta)$, uma de um reator ideal com escoamento pistonado e outra de um reator real. Observa-se que no escoamento pistonado a resposta é igual ao estímulo degrau e que todo o traçador sai no tempo $\bar{t} = V/v$, confirmando que todo o elemento de volume passa o mesmo tempo no reator.

Figura 4 – Curvas F para um reator real e um reator ideal com escoamento pistonado.



Fonte: Própria autora.

3.1.2 Dispersão axial

O modelo de dispersão axial pode ser adotado para representação matemática de equipamentos tubulares reais que se desviam do escoamento ideal. Ele define um parâmetro de dispersão axial, D , que caracteriza o grau de mistura longitudinal e é dado por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (3.7)$$

fazendo uma analogia à lei de Fick, dada pela equação

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.8)$$

É importante ressaltar que o parâmetro D da dispersão axial e o coeficiente de dispersão molecular \mathcal{D} , apesar de apresentarem a mesma unidade, não são o mesmo parâmetro. O coeficiente D é característico do escoamento e não considera apenas a difusão molecular, ele engloba não idealidades associadas à mistura radial, à difusão molecular e aos desvios do perfil de velocidade (VIANNA Jr, 2003). Por exemplo, em um escoamento laminar, a mistura longitudinal é consequência principalmente dos gradientes de velocidade, enquanto a mistura radial é resultado da difusão molecular (LEVENSPIEL; SMITH, 1957).

O modelo de dispersão axial é bastante empregado para análise de reatores (PALMA; GIUDICI, 2003; WANG, 1995), porém também é utilizado no estudo de outros equipamentos, como por exemplo, trocadores de calor (ROETZEL; BALZEREIT, 2000) e calcinadores rotativos (SUDAH et al., 2002). Na forma adimensional, a equação que o representa e as que descrevem as variáveis adimensionais são, respectivamente,

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = \frac{D}{uL} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial y}{\partial x} \quad (3.9)$$

$$x = \frac{z}{L} \quad (3.10)$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{tu}{L} \quad (3.11)$$

$$y = \frac{C - C_0}{C_\infty - C_0} \quad (3.12)$$

onde u é a velocidade do fluido e L é o comprimento do tubo. O grupo adimensional D/uL é chamado de número de dispersão do vaso e mede o grau de dispersão axial. Se é igual

a zero, não há dispersão e o escoamento é pistonado, se tende ao infinito, a dispersão é alta e caracteriza um escoamento com mistura perfeita (LEVENSPIEL, 2000). O inverso desse grupo adimensional é chamado de número de Peclet (Pe) e, segundo Chakraborty e Balakotaiah (2002), ele representa

$$Pe = \frac{uL}{D} = \frac{\text{taxa de transporte por convecção}}{\text{taxa de transporte por dispersão axial}}$$

$$= \frac{L^2/D}{L/u} = \frac{\text{tempo característico da dispersão axial}}{\text{tempo característico da convecção}} \quad (3.13)$$

As condições de contorno têm bastante influência no resultado do modelo, especialmente para baixo número de Peclet. É possível adotar dois tipos de condições de contorno para o estímulo degrau: se o escoamento não é perturbado na entrada ou saída do equipamento, diz-se que a condição de contorno é aberta; se o escoamento é pistonado no lado de fora do vaso, ou seja, com ausência de dispersão, a condição de contorno é fechada (LEVENSPIEL, 2000).

A condição de contorno aberta na entrada, definida por Wehner e Wilhelm (1956) é da forma

$$y(0^-) - \frac{1}{Pe^-} \frac{dy(0^-)}{dx} = y(0^+) - \frac{1}{Pe^+} \frac{dy(0^+)}{dx} \quad (3.14)$$

onde 0^- corresponde ao ponto imediatamente à esquerda da entrada do reator e 0^+ ao ponto imediatamente à direita. A condição de contorno aberta na saída apresenta a mesma expressão, porém para as concentrações nos pontos 1^- e 1^+ no caso adimensional. No estado estacionário, $y(0^-)$ é igual a $y(0^+)$, assim como $y(1^-)$ e $y(1^+)$. As condições de contorno fechadas são as definidas por Danckwerts (1953). Na entrada do equipamento, ela é dada por

$$y(0^-) = y(0^+) - \frac{1}{Pe^+} \frac{dy(0^+)}{dx} \quad (3.15)$$

Na saída do reator, a condição de contorno fechada é

$$\frac{dy(1^-)}{dx} = 0 \quad (3.16)$$

3.2 Processos Estocásticos

Uma variável aleatória ou estocástica é um objeto X definido por um conjunto de valores possíveis, chamado de intervalo ou espaço amostral, e uma distribuição de

probabilidade atribuída a este conjunto. O conjunto pode ser discreto, como o número de moléculas de um componente em uma mistura reativa, ou contínuo, como a velocidade de uma partícula Browniana. Quando o conjunto é discreto, por exemplo, a distribuição de probabilidade é dada pela função $P(x)$ não negativa e normalizada, onde

$$\sum p(x)dx = 1 \quad (3.17)$$

somando todo o espaço amostral. (VAN KAMPEN, 2007)

Outras variáveis aleatórias podem ser derivadas a partir de X . A quantidade Y definida a partir de uma função de X e do tempo t , $Y_X(t) = f(X, t)$, é chamada de processo estocástico. Assim, um processo estocástico é uma função de duas variáveis, sendo uma o tempo t e a outra uma variável aleatória X . Substituindo X por um de seus valores possíveis em cada t , $Y_X(t) = f(x, t)$, tem-se uma função amostral, trajetória ou realização do processo (VAN KAMPEN, 2007).

A probabilidade de $Y_X(t)$ assumir o valor y_1 no tempo t_1 é representada por $p(y_1, t_1)$. Medindo os valores de y_1, y_2, y_3, \dots de $Y_X(t)$ nos tempos t_1, t_2, t_3, \dots , assume-se que a probabilidade conjunta $p(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3; \dots)$ existe e define todo o sistema. A partir dessas funções de densidade de probabilidade conjunta, é possível definir distribuições de probabilidade condicional dadas por

$$p(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots | z_1, \tau_1; z_2, \tau_2; \dots) = \frac{p(x_1, t_1; x_2, t_2; \dots; z_1, \tau_1; z_2, \tau_2; \dots)}{p(z_1, \tau_1; z_2, \tau_2; \dots)} \quad (3.18)$$

Apesar de essas definições serem independentes da ordem do tempo, normalmente considera-se que os tempos à esquerda são anteriores aos tempos à direita ($t_1 \geq t_2 \geq t_3 \geq \dots \geq \tau_1 \geq \tau_2 \geq \dots$). Com essa evolução no tempo é possível pensar em utilizar as probabilidades condicionais para predições de valores de Y no futuro. (GARDINER, 1997)

O processo estocástico mais simples é o de completa independência

$$p(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3; \dots) = \prod_i p(y_i, t_i) \quad (3.19)$$

Ou seja, o valor de Y no tempo t é completamente independente dos valores assumidos no passado ou no futuro. Outro caso especial é quando Y é independente também de t e, neste caso, a mesma distribuição de probabilidade representa o processo em todos os tempos t . O próximo processo mais simples é a cadeia de Markov, no qual apenas o conhecimento do valor atual é necessário para determinar os valores futuros. (GARDINER, 1997)

3.2.1 Processo de Markov

O processo de Markov tem sido utilizado na modelagem em diversas áreas, como no mercado financeiro, no tráfego de carros, na teoria das filas, na teoria da confiabilidade e em diversos sistemas que envolvam processos estocásticos. A maioria dos modelos estocásticos na engenharia química e, especificamente, em distribuição de tempos de residência, partem desse processo para seu desenvolvimento. (HARRIS et al., 2002)

A hipótese de Markov considera que para qualquer conjunto de tempos sucessivos ($t_1 \geq \tau_1 \geq \tau_2 \geq \dots$) tem-se que

$$p(y_1, t_1 | z_1, \tau_1; z_2, \tau_2; \dots) = p(y_1, t_1 | z_1, \tau_1) \quad (3.20)$$

Isto é, a distribuição de probabilidade condicional no tempo t_1 , dado que o valor z_1 foi obtido no tempo τ_1 , não é afetada pelo conhecimento de valores obtidos em tempos anteriores a τ_1 . Dessa forma, é possível definir todo o processo de Markov a partir de probabilidades condicionais simples. Com $t_1 \geq t_2 \geq t_3$, tem-se

$$p(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = p(y_1, t_1 | y_2, t_2) p(y_2, t_2; y_3, t_3) = p(y_1, t_1 | y_2, t_2) p(y_2, t_2 | y_3, t_3) p(y_3, t_3) \quad (3.21)$$

Continuando o algoritmo, é possível obter a probabilidade conjunta para n pares de y e t . (VAN KAMPEN, 2007)

Integrando a equação 3.21 em relação a y_2 , para $t_1 \geq t_2 \geq t_3$, chega-se a

$$p(y_1, t_1; y_3, t_3) = p(y_3, t_3) \int p(y_1, t_1 | y_2, t_2) p(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2 \quad (3.22)$$

e dividindo ambos os lados por $p(y_3, t_3)$,

$$p(y_1, t_1 | y_3, t_3) = \int p(y_1, t_1 | y_2, t_2) p(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2 \quad (3.23)$$

Esta equação é conhecida como equação de *Chapman-Kolmogorov*. É uma identidade que todas as probabilidades condicionais de qualquer processo de Markov devem respeitar. (VAN KAMPEN, 2007)

3.2.2 Movimento Browniano

O exemplo mais antigo e conhecido de um processo de Markov é o movimento Browniano (VAN KAMPEN, 2007). Em 1827, Robert Brown, um famoso botânico na época,

observou que pequenos grãos de pólen se moviam de forma irregular quando suspensos em água. Para verificar se era alguma forma de manifestação de vida, observou o comportamento de outras pequenas partículas em suspensão, como vidro e minerais, e concluiu que a causa não era orgânica (GARDINER, 1997).

Apenas em 1905, Albert Einstein publicou uma explicação e todo o desenvolvimento matemático em função da distribuição das partículas para o fenômeno, destacando dois pontos importantes (GARDINER, 1997):

- O movimento é causado pelo impacto frequente dos grãos de pólen com as moléculas do líquido, que estão em constante movimento e,
- A movimentação dessas moléculas é muito complicada e seu efeito no grão de pólen apenas pode ser explicado em termos probabilísticos dos frequentes impactos estatisticamente independentes.

Smoluchowski desenvolveu, simultaneamente, a mesma explicação de forma independente. Essas contribuições são consideradas um dos primeiros trabalhos em modelagem estocástica.

Os trabalhos de Einstein e Smoluchowski mostraram que entre duas observações experimentais sucessivas da posição, a velocidade da partícula aumenta e diminui várias vezes, ou seja, o deslocamento observado é o resultado de diversas variações de velocidade. Acompanhando as posições de uma mesma partícula, é possível obter uma sequência de posições X_1, X_2, X_3, \dots . Cada deslocamento, $X_{k+1} - X_k$, é aleatório e não depende das posições anteriores, X_{k-1}, X_{k-2}, \dots . Portanto, na discretização do tempo imposta pelas observações experimentais, a posição da partícula Browniana é um processo de Markov. (VAN KAMPEN, 2007)

3.2.3 Processo de Wiener

O processo de Wiener foi proposto por Norbert Wiener como uma descrição matemática do movimento Browniano e representa a posição das partículas. É definido por

$$W = W(t), \quad t \geq 0 \quad (3.24)$$

como um processo Gaussiano contínuo com incrementos estatisticamente independentes, tal que o valor inicial de W é igual a zero, a esperança ou média de $W(t)$ também é nula e a variância de qualquer incremento é igual a seu Δt correspondente.

$$W(0) = 0 \quad (3.25)$$

$$E(W(t)) = 0 \quad (3.26)$$

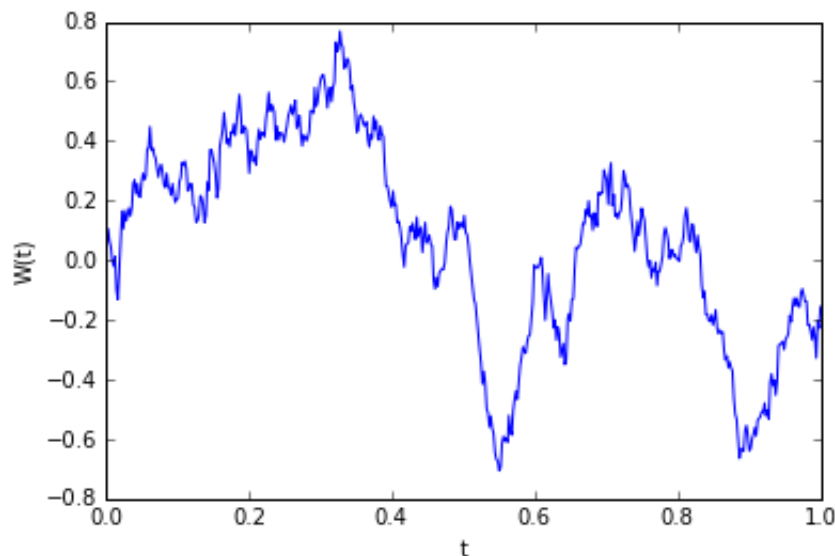
$$\text{Var}(W(t) - W(s)) = t - s \quad (3.27)$$

Para todo $0 \leq s \leq t$. Seguindo estas definições, tem-se que os incrementos são distribuições Gaussianas, $W(t) - W(s) \sim \mathcal{N}(0; t - s)$, e que os incrementos $W(t_2) - W(t_1)$ e $W(t_4) - W(t_3)$ são independentes para $0 \leq t_1 \leq t_2 \leq t_3 \leq t_4$. É possível também chegar a

$$\text{Var}(W(t)) = t \quad (3.28)$$

o que significa que a variância do processo de Wiener aumenta sem limite com o aumento do tempo t enquanto a média continua igual a zero. Assim, as trajetórias apresentam valores absolutos maiores em tempos mais longos. (KLOEDEN et al., 2003)

Figura 5 – Uma realização ou trajetória do processo de Wiener.



Fonte: Própria autora.

As trajetórias de um processo de Wiener (Figura 5) são contínuas, entretanto, não são diferenciáveis. É possível provar que

$$\lim_{h \rightarrow 0} \frac{W(t+h) - W(t)}{h} = \infty \quad (3.29)$$

Ou seja, a derivada de uma realização não existe em qualquer ponto. Isso pode ser provado teoricamente e é também coerente com a alta irregularidade do movimento das partículas Brownianas. Como $W(t)$ corresponde à posição da partícula, a velocidade é quase certamente infinita. (GARDINER, 1997)

3.3 Equações diferenciais estocásticas

Algum tempo depois da publicação do trabalho de Einstein e Smoluchowski sobre o movimento Browniano, Paul Langevin apresentou uma nova abordagem para o problema. Ele considerou duas forças agindo sobre a partícula Browniana: uma força viscosa e uma força flutuante, resultante dos impactos das moléculas de líquido com a partícula (GARDINER, 1997). Assim, a força resultante na partícula segundo a lei de Newton é

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -\lambda \frac{dx}{dt} + \xi(t) \quad (3.30)$$

sendo o primeiro termo do lado direito o correspondente à força viscosa proporcional à velocidade da partícula e o segundo termo, chamado de *white noise*, refere-se à força flutuante e é uma variável aleatória Gaussiana com média 0, apresentando uma distribuição de probabilidade para cada t .

Essa equação é considerada o primeiro exemplo de equação diferencial estocástica (SDE), uma equação diferencial com um termo aleatório e na qual a solução é, portanto, uma função aleatória. Cada solução de uma SDE representa uma trajetória aleatória diferente. (GARDINER, 1997)

Inúmeras equações diferenciais estocásticas foram desenvolvidas em diversas áreas de conhecimento, como física, biologia e finanças, principalmente após a contribuição de Kiyoshi Ito, que foi pioneiro no desenvolvimento da teoria do cálculo estocástico. A SDE mais conhecida é a equação de Black-Scholes em finanças, que representa o preço de um ativo como um processo estocástico.

De uma maneira geral, as SDEs podem ser escritas na forma

$$dX(t) = a(t, X(t))dt + b(t, X(t))\xi(t)dt \quad (3.31)$$

onde $X(t)$ é a variável de interesse, o primeiro termo do lado direito é o termo determinístico com a função $a(t, X(t))$ conhecida, $b(t, X(t))$ é o fator de intensidade dependente do espaço

e tempo e $\xi(t)$, como já mencionado, são variáveis aleatórias Gaussianas para cada t . Esta equação diferencial simbólica

$$X(t, \omega) = X(t_0, \omega) + \int_{t_0}^t a(s, X(s, \omega))ds + \int_{t_0}^t b(s, X(s, \omega))\xi(s, \omega)ds \quad (3.32)$$

é interpretada como uma equação para cada trajetória da equação 3.31. Para o caso específico quando $a = 0$ e $b = 1$, tem-se

$$\int_{t_0}^t \xi(s)ds = W(t) - W(t_0) \quad (3.33)$$

Ou seja, $\xi(t)$ é a derivada do processo de Wiener. Entretanto, como já explicado anteriormente, $W(t)$ não é diferenciável, o que significa que rigorosamente a equação diferencial estocástica não existe como uma função convencional de t . Porém, é possível interpretar a equação 3.32 de uma forma consistente e utilizar 3.33 para reescrevê-la. (KLOEDEN et al., 2003)

$$X(t, \omega) = X(t_0, \omega) + \int_{t_0}^t a(s, X(s, \omega))ds + \int_{t_0}^t b(s, X(s, \omega))dW(s, \omega) \quad (3.34)$$

3.3.1 Integral de Itô

A integral de Itô é uma integral estocástica desenvolvida por Kiyoshi Ito que pode ser representada por

$$I[f](\omega) = \int_{t_0}^t f(s, \omega)dW(s, \omega) \quad (3.35)$$

onde f é uma função adaptada, ou seja, é independente do processo de Wiener para tempos maiores que s e $E[\int_{t_0}^t f(t, \omega)^2 dt]$ é finita. Esta integral é construída primeiro definindo $I[\phi]$ para uma classe de funções elementares ϕ e mostrando que cada f pode ser aproximada por funções ϕ . Com isso, define-se $\int f dW$ como o limite de $\int \phi dW$ para ϕ tendendo a f . Assim, a definição da integral de Itô é dada por

$$\int_{t_0}^t f(s, \omega)dW(s) = \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{t_0}^t \phi_n(s, \omega)dW(s, \omega) \quad (3.36)$$

onde $\{\phi_n\}$ é uma sequência de funções elementares tais que

$$E\left[\int_{t_0}^s (f(t, \omega) - \phi_n(s, \omega))^2 ds\right] \rightarrow 0 \quad \text{para } n \rightarrow \infty \quad (3.37)$$

(ØKSENDAL, 2005)

Fazendo $f(t) = W(t)$, (GARDINER, 1997) demonstra que a integral de Itô é dada por

$$\int_{t_0}^t W(s)dW(s) = \frac{1}{2}[W(t)^2 - W(t_0)^2 - (t - t_0)] \quad (3.38)$$

Ele destaca que a definição da integral estocástica na forma de Itô difere da integral tradicional devido à presença do termo $(t - t_0)$. Isso ocorre porque $|W(t + \Delta t) - W(t)|$ é quase sempre da ordem de $\sqrt{\Delta t}$ e seus termos de segunda ordem não desaparecem ao tomar o limite, como na integração ordinária.

Fórmula de Itô

A fórmula de Itô é a equação para uma transformação escalar de uma expressão diferencial estocástica na forma

$$dX_t(\omega) = a(t, \omega)dt + b(t, \omega)dW_t(\omega) \quad (3.39)$$

que também pode expressa na forma integral por

$$X_t(\omega) = X_{t_0}(\omega) + \int_{t_0}^t a(s, \omega)ds + \int_{t_0}^t b(s, \omega)dW_s(\omega) \quad (3.40)$$

onde $X_t = X(t)$ e $W_t = W(t)$ para abreviação. Escolhendo U como uma função arbitrária de X com derivadas parciais $\frac{\partial U}{\partial t}$, $\frac{\partial U}{\partial x}$ e $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ contínuas, pode-se provar que

$$dU_t(X_t) = \frac{\partial U_t(X_t)}{\partial t}dt + \frac{\partial U_t(X_t)}{\partial x}dX_t + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U_t(X_t)}{\partial x^2}(dX_t)^2 \quad (3.41)$$

onde $(dX_t)^2 = (dX_t)(dX_t)$ é avaliado seguindo as regras

$$dt dt = dt dW_t = dW_t dt = 0, \quad dW_t dW_t = dt \quad (3.42)$$

Na forma integral, após algumas manipulações, a fórmula de Itô é dada por

$$U(t, X_t) = U(t', X_{t'}) + \int_{t'}^t \left[\frac{\partial U}{\partial s} + a \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{1}{2} b^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right] ds + \int_{t'}^t b \frac{\partial U}{\partial x} dW_s \quad (3.43)$$

para qualquer $t' \leq t$ pertencente ao intervalo considerado, onde os integrandos são avaliados em (s, X_s) . (KLOEDEN et al., 2003; ØKSENDAL, 2005)

3.3.2 Expansão de Itô-Taylor para SDEs

A maioria dos métodos numéricos para a resolução de equações diferenciais utiliza como ponto de partida a expansão de Taylor. No caso de equações diferenciais estocásticas, também é possível partir da série de Taylor e truncá-la na ordem desejada utilizando a integral de Itô, por exemplo. (GAINES, 1995; KLOEDEN et al., 2003)

Para o caso unidimensional, a solução da equação

$$dX_t = a(t, X_t)dt + b(t, X_t)dW_t \quad (3.44)$$

pode ser expressa da forma

$$X_t = X_{t_0} + \int_{t_0}^t a(X_s)ds + \int_{t_0}^t b(X_s)dW_s \quad (3.45)$$

Aplicando a fórmula de Itô, equação 3.43, para uma função $f(X)$ duas vezes diferenciável, tem-se

$$\begin{aligned} f(X_t) &= f(X_{t_0}) + \int_{t_0}^t \left[a(X_s)f'(X_s) + \frac{1}{2}b^2(X_s)f''(X_s) \right] ds + \int_{t_0}^t b(X_s)f'(X_s)dW_s = \\ &f(X_{t_0}) + \int_{t_0}^t L^0 f(X_s)ds + \int_{t_0}^t L^1 f(X_s)dW_s \end{aligned} \quad (3.46)$$

onde

$$L^0 f(X_s) = a(X_s)f'(X_s) + \frac{1}{2}b^2(X_s)f''(X_s) \quad (3.47)$$

$$L^1 f(X_s) = b(X_s)f'(X_s) \quad (3.48)$$

Fazendo $f(X_t) = a(X_t)$ e $f(X_t) = b(X_t)$, utilizando a fórmula 3.47 e substituindo os coeficientes a e b na equação 3.45, chega-se a

$$\begin{aligned} X_t &= X_{t_0} + \int_{t_0}^t \left(a(X_{t_0}) + \int_{t_0}^s L^0 a(X_z)dz + \int_{t_0}^s L^1 a(X_z)dW_z \right) ds \\ &+ \int_{t_0}^t \left(b(X_{t_0}) + \int_{t_0}^s L^0 b(X_z)dz + \int_{t_0}^s L^1 b(X_z)dW_z \right) dW_s \\ &= X_{t_0} + a(X_{t_0}) \int_{t_0}^t ds + b(X_{t_0}) \int_{t_0}^t dW_s + R \end{aligned} \quad (3.49)$$

com R representando o restante dado por

$$\begin{aligned} R &= \int_{t_0}^t \int_{t_0}^s L^0 a(X_z)dzds + \int_{t_0}^t \int_{t_0}^s L^1 a(X_z)dW_zds + \int_{t_0}^t \int_{t_0}^s L^0 b(X_z)dzds \\ &+ \int_{t_0}^t \int_{t_0}^s L^1 b(X_z)dW_zds \end{aligned} \quad (3.50)$$

Essa é a expansão mais simples de Itô-Taylor. É possível repetir o procedimento descrito aplicando novamente a fórmula de Itô. Se a função escolhida for $f = L^1 b(X_t)$, a expansão já se torna mais complexa apresentando uma integral estocástica dupla. (KLOEDEN et al., 2003)

3.3.3 Solução numérica de SDEs

A solução numérica mais simples para uma equação estocástica diferencial é a expansão de Itô-Taylor, equação 3.50, truncada na primeira ordem conhecida como o método Euler-Maruyama, que é bastante similar ao método de Euler no caso determinístico. Para resolver uma equação da forma

$$dX_t = a(t, X_t)dt + b(t, X_t)dW_t \quad (3.51)$$

definida no intervalo $[0, T]$, o método de Euler é dado por

$$Y_{n+1} = Y_n + a(nh, Y_n)\Delta t + b(nh, Y_n)\Delta W_{n+1} \quad (3.52)$$

onde Y representa a solução aproximada e o tamanho do passo h é T dividido pelo número inteiro N de subintervalos determinados na discretização. A principal diferença em relação ao método de Euler para equações diferenciais ordinárias é a presença dos incrementos aleatórios ΔW_n . Para a aplicação do método, ele deve ser gerado para cada passo da discretização temporal, seguindo sua definição: são variáveis aleatórias Gaussianas independentes com média igual a zero e variância igual a Δt , que neste caso é h . (KLOEDEN et al., 2003)

Há dois tipos de convergência para soluções numéricas de equações diferenciais estocásticas: forte e fraca. Convergência forte da ordem α é definida por

$$h^{-\alpha} \sup_k |X_k - Y_k^h| = 0 \quad (3.53)$$

ou seja, as trajetórias da solução explícita e da solução aproximada devem convergir. Já a convergência fraca exige que apenas o limite da diferença entre as médias da solução explícita e da solução aproximada seja zero para h tendendo a zero. O método de Euler-Maruyama tem ordem de convergência forte de 0,5 e ordem de convergência fraca igual a 1. Adicionando apenas mais um termo da expansão de Taylor, é possível obter o método de Milshtein, que possui ordem de convergência forte 1 (GAINES, 1995).

$$Y_{n+1} = Y_n + a(nh, Y_n)h + b(nh, Y_n)\Delta W_{n+1} + \frac{1}{2}b(nh, Y_n)b(nh, Y_n)(\Delta W_{n+1})^2 \quad (3.54)$$

Ordens de convergência maiores podem ser obtidas adicionando mais termos da expansão de Itô-Taylor, porém novas variáveis aleatórias devem ser geradas devido às diferentes integrais estocásticas que aparecem e é necessário calcular derivadas de ordens cada vez maiores para as funções a e b em cada passo (KLOEDEN et al., 2003), aumentando a demanda computacional.

3.4 Modelos estocásticos na Engenharia Química

Os modelos estocásticos são utilizados quando o fenômeno a ser representado é influenciado por fatores probabilísticos, sejam perturbações externas ao sistema, alguma característica própria de caráter aleatório ou ainda como uma forma de simplificação. São bastante utilizados em diversas áreas, sendo sua aplicação mais famosa em economia para simulação de investimentos de alto risco. Dentro da engenharia química, é possível encontrar alguns modelos estocásticos na literatura em diversas áreas de pesquisa, como por exemplo, otimização de processos, leito fluidizado, escoamento em meios porosos, reações químicas e transferência de calor. A maior parte dos trabalhos apresentam modelos com soluções fracas, ou seja, os resultados obtidos são médias e momentos de distribuições de probabilidade.

[Higham \(2008\)](#) desenvolveu um estudo interessante sobre equações de reações químicas. Ele parte de um modelo probabilístico que considera o número de moléculas de cada espécie e os estados que o sistema pode assumir cada vez que uma reação ocorre, apresentando o que ele chama de equação química mestre, um conjunto de equações diferenciais ordinárias (ODEs) autônomas, onde cada ODE representa um estado do sistema. A solução de uma ODE no tempo t representa a probabilidade do sistema se encontrar naquele estado no tempo t . O autor então passa para o algoritmo de simulação estocástica que, ao invés de resolver o sistema de ODEs, utiliza o método de Monte Carlo, computando realizações dos estados do sistema em t e calculando então a probabilidade. Após admitir algumas hipóteses, o autor chega à equação química de Langevin, onde a quantidade de equações foi reduzida do número de estados possíveis para uma equação diferencial estocástica para cada espécie química. A solução de uma dessas equações no tempo t é uma variável aleatória que representa a quantidade da espécie em t . Ignorando a parte estocástica, ele então acaba na equação da cinética química determinística.

[Gillespie \(2007\)](#) apresenta e discute a utilização da equação química mestre e do algoritmo de simulação estocástica. Segundo o autor, esses modelos consideram o grau de aleatoriedade que o comportamento dinâmico de sistemas reativos apresenta e estão sendo utilizados em biologia celular, onde a pequena quantidade de algum reagente faz com isso seja influente.

Para simulação de meios porosos, é comum a utilização do modelo de dispersão clássico baseado na lei de Fick. Entretanto, em alguns casos esse modelo não corresponde

aos dados experimentais, como por exemplo, em meios heterogêneos. Assim, alguns trabalhos apresentam modelos baseados no passeio aleatório, que simulam uma partícula se movimentando de forma aleatória seguindo uma distribuição de probabilidade. Simulando uma grande quantidade de partículas, é possível obter uma representação do sistema (FAYAZI; GHAZANFARI, 2015; STALGOROVA; BABADAGLI, 2012).

Harris et al. (2002) apresentaram modelos estocásticos baseados na cadeia de Markov para a simulação da distribuição de tempo de residência das partículas em um *riser*. Os modelos simulam a posição axial de uma partícula em função do tempo. Eles dividiram o equipamento em áreas que apresentam comportamentos distintos e definiram uma matriz de probabilidade de transição da partícula para cada área. Segundo os autores, os resultados obtidos por um dos modelos apresentaram boa concordância com dados experimentais de diferentes trabalhos.

Fan e Shin (1979) elaboraram um modelo estocástico de difusão de um misturador tambor horizontal não ideal. A equação de difusão de Fick é utilizada nos casos ideais, porém normalmente há partículas de diferentes tamanhos, o que pode levar à formação de banda. Os autores justificaram essa formação por meios probabilísticos e, utilizando o conceito do passeio aleatório, chegaram à equação de Kolmogorov, uma equação diferencial da função de distribuição de probabilidades de transição da partícula. Após algumas manipulações matemáticas, eles obtêm uma equação da mesma forma que a equação de dispersão axial.

3.4.1 Modelo de dispersão axial estocástico com reação

Too et al. (1986) desenvolveram um modelo de dispersão axial estocástico a partir do conceito de passeio aleatório. Em comparação com o modelo de dispersão axial baseado na lei de Fick, eles consideram que um modelo probabilístico pode ser mais adequado, especialmente quando o escoamento é altamente turbulento, multifásico ou afetado por agitadores, fatores que podem tornar a movimentação das partículas aleatória.

O modelo parte do conceito de passeio aleatório. Considera-se uma molécula ou partícula em uma determinada posição em um certo tempo t e, então, atribui-se probabilidades para um deslocamento x positivo, para um deslocamento x negativo, para a ausência de movimento e para o consumo da molécula ou partícula por reação no próximo intervalo de tempo. Após realizar um balanço das probabilidades, onde a soma deve ser 1, e todo o

desenvolvimento matemático necessário para a transição do caso discreto para o contínuo, chega-se a equação de difusão de Kolmogorov com reação.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\sigma^2(x, t) f] - \frac{\partial}{\partial x} [\mu(x, t) f] - \lambda(x, t) f \quad (3.55)$$

Onde f é a distribuição de probabilidade referente a uma única molécula ou partícula que está situada em x no tempo t , dado que estava em x_0 no tempo t_0 , $\sigma^2(x, t)$ e $\mu(x, t)$ são, respectivamente, a variância e a média instantâneas das posições das partículas e $\lambda(x, t)$ é a taxa de reação instantânea ou intensidade de reação. $\mu(x, t)$ e $\frac{1}{2}\sigma^2(x, t)$ são, a velocidade e o coeficiente de difusão.

Para obter uma expressão em termos da concentração, $C(t)$, assim como na equação de dispersão axial na forma de Fick, os autores utilizaram um procedimento de convolução e chegaram a

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\sigma^2(x, t) C(x, t)] - \frac{\partial}{\partial x} [\mu(x, t) C(x, t)] - \lambda(x, t) C(x, t) \quad (3.56)$$

A intensidade de reação está fortemente relacionada com a constante de cinética de reação, k . Reescrevendo então o último termo, considerando uma reação de ordem ν e adotando

$$D(x, t) = \frac{1}{2} \sigma^2(x, t) \quad (3.57)$$

$$u(x, t) = \mu(x, t) \quad (3.58)$$

tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [D(x, t) C(x, t)] - \frac{\partial}{\partial x} [u(x, t) C(x, t)] - k [C(x, t)]^\nu \quad (3.59)$$

Os autores concluem comparando a equação na forma de Fick, dada por

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - r(C) \quad (3.60)$$

à equação de difusão de Kolmogorov. Os modelos são bastante similares e se tornam idênticas quando D e u são constantes. No segundo caso, entretanto, o coeficiente de difusão possui um significado físico explícito, ele indica o grau de facilidade com que uma molécula ou partícula reagente se espalha de um ponto para a vizinhança. Outra observação importante é que nem sempre D será constante, uma vez que depende das condições do escoamento. Esse modelo, proposto por [Too et al. \(1986\)](#), deu uma nova abordagem aos modelos de dispersão e foi uma importante contribuição para o estudo de fenômenos estocásticos.

4 Metodologia

O modelo proposto neste trabalho para descrever o comportamento hidrodinâmico do reator tubular de polimerização apresentado na seção 1.1 foi desenvolvido a partir do modelo de dispersão axial. A principal diferença é a adição de um termo estocástico como um meio de representar as oscilações da curva F observadas experimentalmente por Vianna Jr (2003). A resolução foi obtida numericamente e algumas análises, incluindo comparação com dados experimentais, foram realizadas.

4.1 Modelagem

O ponto de partida para o desenvolvimento do modelo proposto é o modelo de dispersão axial determinístico, dado pela Equação 3.7. O parâmetro D é um fator que engloba as não-idealidades do sistema de um reator tubular e, considerando que não é constante, pode assumir diferentes valores aleatórios a cada instante de tempo. É possível associar essa variação de D com as oscilações observadas experimentalmente e reescrevê-lo em função de um valor médio e uma flutuação gaussiana com média 0 da forma

$$D = \bar{D} + D' \quad (4.1)$$

Assim, a equação do modelo passa a ser

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (\bar{D} + D') \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.2)$$

Rearranjando os termos e fazendo a adimensionalização utilizando as Equações 3.10, 3.11 e 3.12, tem-se

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = \frac{\bar{D}}{uL} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{D'}{uL} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

Seguindo a definição do número de Peclet, a equação anterior pode ser reescrita da seguinte maneira

$$dy = \left(\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial y}{\partial x} \right) d\theta + \left(\frac{1}{Pe'} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) d\theta \quad (4.4)$$

O segundo termo do lado direito da equação representa a aleatoriedade observada no sistema devido à presença do parâmetro Pe' . A proposta para a obtenção do modelo de dispersão axial estocástico feita neste trabalho é transformar este termo em um termo

estocástico em função do processo de Wiener, obtendo assim uma expressão da forma da Equação 3.44. É possível reescrever o termo na forma

$$\left(\frac{1}{Pe'} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) d\theta = \left(\frac{1}{uL} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) D' d\theta \quad (4.5)$$

Sendo D' um *white noise*, faz-se $D' d\theta = dW(\theta)$ (ver seção 3.3) e, assim, o termo da equação 4.4 em questão será modelado por

$$\left(\frac{1}{Pe'} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right) d\theta = b \sqrt{y} dW(\theta) \quad (4.6)$$

Dessa forma, chega-se ao modelo de dispersão axial estocástico proposto, representado pela expressão

$$dy = \left(\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} - \frac{\partial y}{\partial x} \right) d\theta + b \sqrt{y} dW(\theta) \quad (4.7)$$

Para completar o modelo, a condição inicial para obtenção da curva F é dada por

$$y(0, x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x = 0 \\ 0 & \text{se } 0 < x \leq 1 \end{cases} \quad (4.8)$$

e as condições de contorno na entrada e na saída do reator são as fechadas, representadas pelas Equações 3.15 e 3.16.

4.1.1 Discretização do modelo

Para a resolução da Equação 4.7, utilizou-se o método numérico Euler-Maruyama semi-implícito (Crank-Nicolson). Por ser uma equação parabólica, a SDE considerada apresenta problema de estabilidade assim como ocorre em equações diferenciais parciais (GAINES, 1995). Dessa forma, adota-se o esquema implícito apenas para o termo determinístico do modelo.

A SDE obtida na seção anterior foi primeiro discretizada em relação ao espaço utilizando diferenças finitas em n_x partes, com n_x igual a 100. Nos pontos espaciais centrais, ou seja j variando de 1 a $n_x - 2$, a equação obtida é

$$y_i^j = \left[\frac{1}{Pe(\Delta x)^2} (y_i^{j+1} - 2y_i^j + y_i^{j-1}) - \frac{1}{2\Delta x} (y_i^{j+1} - y_i^{j-1}) \right] dt + b \sqrt{y_i^j} dW_t \quad (4.9)$$

Com a discretização em relação ao tempo, chega-se a

$$y_{i+1}^j - y_i^j = \left[\frac{1}{2Pe(\Delta x)^2} (y_{i+1}^{j+1} + y_i^{j+1} - 2(y_{i+1}^j + y_i^j) + y_{i+1}^{j-1} + y_i^{j-1}) - \frac{1}{4\Delta x} (y_{i+1}^{j+1} + y_i^{j+1} - (y_{i+1}^{j-1} + y_i^{j-1})) \right] \Delta t + b \sqrt{y_i^j} \Delta W_i \quad (4.10)$$

onde $0 \leq i < n_t$ e n_t corresponde à quantidade de elementos utilizados na discretização temporal. Rearranjando os termos, obtém-se um sistema linear no qual as equações centrais são dadas por

$$y_{i+1}^{j-1} \left[-\frac{\Delta t}{2Pe(\Delta x)^2} - \frac{\Delta t}{4\Delta x} \right] + y_{i+1}^j \left[1 + \frac{\Delta t}{Pe(\Delta x)^2} \right] + y_{i+1}^{j+1} \left[-\frac{\Delta t}{2Pe(\Delta x)^2} + \frac{\Delta t}{4\Delta x} \right] = \quad (4.11)$$

$$y_i^{j-1} \left[\frac{\Delta t}{2Pe(\Delta x)^2} + \frac{\Delta t}{4\Delta x} \right] + y_i^j \left[1 - \frac{\Delta t}{Pe(\Delta x)^2} \right] + y_i^{j+1} \left[\frac{\Delta t}{2Pe(\Delta x)^2} - \frac{\Delta t}{4\Delta x} \right] + b \sqrt{y_i^j} \Delta W_i$$

Para a primeira e última equações, aplica-se diferenças finitas nas condições de contorno e tem-se que a entrada e a saída do reator são representadas respectivamente por

$$\left[\frac{1}{Pe\Delta x} + 1 \right] y_t^0 - \frac{1}{Pe\Delta x} y_t^1 = 1 \quad , \text{ para } 0 \leq t < n_t \quad (4.12)$$

$$-\frac{1}{\Delta x} y_t^{n_x-2} + \frac{1}{\Delta x} y_t^{n_x-1} = 0 \quad , \text{ para } 0 \leq t < n_t \quad (4.13)$$

Assim, o sistema linear obtido para calcular y em cada instante de tempo $(i + 1)$ pode ser representado na forma matricial por

$$\begin{bmatrix} d_0 & e_0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c & d & e & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & c & d & e & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & c & d & e & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & c & d & e \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & c_n & d_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_{i+1}^0 \\ y_{i+1}^1 \\ y_{i+1}^2 \\ \vdots \\ y_{i+1}^{n_x-3} \\ y_{i+1}^{n_x-2} \\ y_{i+1}^{n_x-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ f_i^1 \\ \vdots \\ f_i^j \\ \vdots \\ f_i^{n_x-2} \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

onde $c = -\frac{\Delta t}{2\Delta x} \left(\frac{1}{Pe\Delta x} + \frac{1}{2} \right)$, $d = 1 + \frac{\Delta t}{Pe(\Delta x)^2}$ e $e = -\frac{\Delta t}{2\Delta x} \left(\frac{1}{Pe\Delta x} - \frac{1}{2} \right)$, $d_0 = \left(\frac{1}{Pe\Delta x} + 1 \right)$ e $e_0 = -\frac{1}{Pe\Delta x}$ correspondem à condição de contorno de entrada, $c_n = -\frac{1}{\Delta x}$ e $d_n = \frac{1}{\Delta x}$ representam a saída e f_i^j é dado por

$$f_i^j = y_i^{j-1} \left[\frac{\Delta t}{2Pe(\Delta x)^2} + \frac{\Delta t}{4\Delta x} \right] + y_i^j \left[1 - \frac{\Delta t}{Pe(\Delta x)^2} \right] + y_i^{j+1} \left[\frac{\Delta t}{2Pe(\Delta x)^2} - \frac{\Delta t}{4\Delta x} \right] + b \sqrt{y_i^j} \Delta W_i \quad (4.15)$$

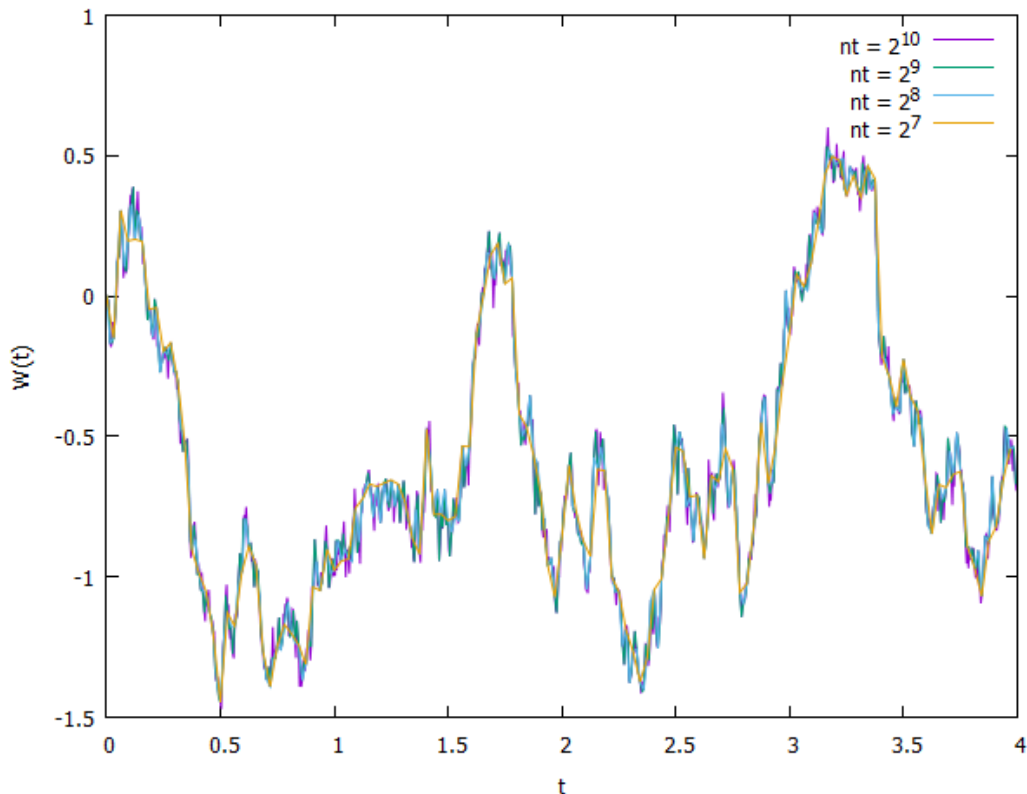
4.2 Simulação

Para realizar as simulações, foi desenvolvido um programa orientado a objeto em C++ a partir da forma discretizada do modelo. Utilizou-se o algoritmo de Thomas (Apêndice A) na resolução do sistema linear com matriz tridiagonal. Os incrementos de W foram

obtidos através do método de Polar Marsaglia (KLOEDEN et al., 2003), que, a partir de um gerador de números pseudoaleatórios uniformemente distribuídos entre -1 e 1, gera variáveis pseudoaleatórias independentes normais com média 0 e variância 1.

Na primeira etapa da simulação, foi realizada uma análise de convergência do modelo para diferentes valores do incremento de tempo Δt . A princípio, gerou-se uma realização do processo de Wiener para Δt igual a T/n_t , onde T é o tempo final e n_t o número de elementos da discretização temporal, sendo adotados os valores 4 e 2^{12} respectivamente. Essa mesma trajetória foi reproduzida com valores de Δt maiores utilizando interpolação linear. A construção do processo de Wiener computacional é feita considerando $W(0)$ igual a 0 e, para cada Δt do intervalo de tempo $[0, T]$ onde o processo é definido, W é acrescido de um número pseudoaleatório que segue a distribuição gaussiana com média 0 e variância Δt independente dos demais incrementos. A Figura 6 mostra a mesma trajetória do processo de Wiener com diferentes valores de n_t empregados.

Figura 6 – Uma realização do processo de Wiener gerada com diferentes valores de Δt .



Fonte: Própria autora.

Com as trajetórias definidas, foram fixados os valores dos parâmetros do modelo e o número de elementos da discretização espacial (Tabela 1) e uma simulação para cada Δt utilizado no processo de Wiener foi realizada. O valor do número de Peclet escolhido

nesta etapa foi 1000, pois \overline{Pe} altos podem apresentar problemas numéricos se Δt não for pequeno o suficiente. As curvas $F(t)$ obtidas foram comparadas para a definição do valor de Δt adotado na discretização do modelo ao longo de todo trabalho.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros do modelo e do número de elementos da discretização espacial (n_x) utilizados para a análise de convergência.

Parâmetro	Valor
\overline{Pe}	1000
b	0,1
n_x	100

Fonte: Própria autora.

O passo seguinte consistiu em comparar o modelo desenvolvido com os dados experimentais obtidos por [Vianna Jr \(2003\)](#). Foram escolhidos 4 experimentos que estão descritos na Tabela 2. Todos os dados adquiridos já estavam adimensionalizados na fonte.

Tabela 2 – Condições experimentais de cada conjunto de dados utilizado para validação do modelo proposto.

Experimento	Recheio	Temperatura (°C)	Tipo de corrida	Traçador
1	sem recheio	85	em reação	ciclohexano
2	contínuo	70	meio inerte	benzeno
3	descontínuo	70	meio inerte	benzeno
4	sem recheio	70	em reação	ciclohexano

Fonte: Própria autora.

A trajetória de W utilizada no modelo para gerar uma curva que poderia representar adequadamente cada conjunto de dados experimentais foi obtida após diversas tentativas e erros, uma vez que a cada simulação chega-se a curvas diferentes.

4.2.1 Estimação de parâmetros

Diferentes parâmetros foram estimados para cada caso analisado. O parâmetro b foi obtido seguindo a metodologia proposta por [Kelly et al. \(2004\)](#), com a qual é possível desenvolver estimadores a partir de dados de observações discretas e da SDE. Como está relacionado apenas com a amplitude das oscilações e não influencia no termo determinístico, b pode ser calculado de forma independente. O estimador é construído a partir do quadrado

do incremento normalizado dos dados experimentais e da função L, que corresponde aos termos da parte estocástica do modelo, representados respectivamente pelas equações

$$Q_i = \frac{1}{t_i - t_{i-1}} (y(t_i) - y(t_{i-1}))^2 \quad (4.16)$$

$$L_i = b \sqrt{y(t_i)} \quad (4.17)$$

A função estimadora, então, é dada por

$$\sum_{i=1}^N (Q_i - L_i^2) \approx 0 \quad (4.18)$$

onde N é o número de observações de um conjunto de dados experimentais. Desenvolvendo a equação 4.18

$$\sum_{i=1}^N Q_i - b^2 \sum_{i=1}^N y_i \approx 0 \quad (4.19)$$

$$b^2 \approx \frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (4.20)$$

$$b^2 = C \frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (4.21)$$

chega-se a

$$b = C \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N Q_i}{\sum_{i=1}^N y_i}} \quad (4.22)$$

na qual C é uma constante de proporcionalidade. Observando as oscilações dos dados de todos os experimentos considerados, adotou-se C igual a $\frac{1}{4}$.

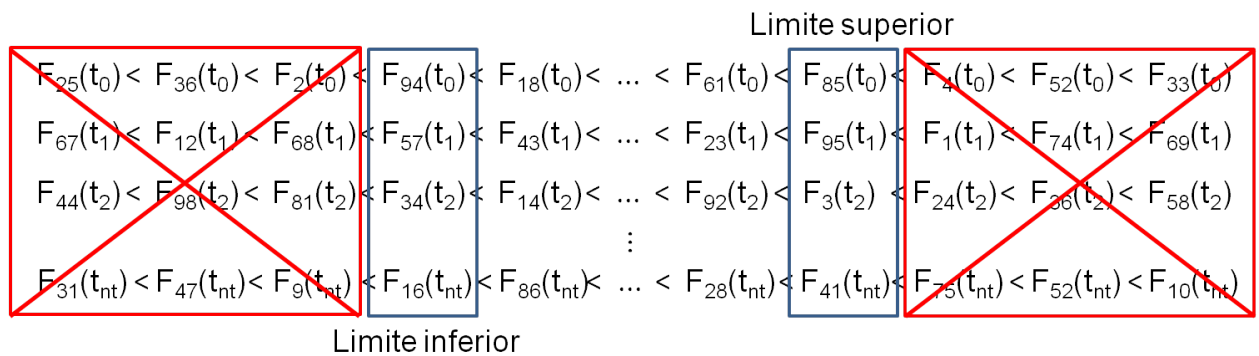
Para a estimação de \overline{Pe} , não é possível utilizar a mesma metodologia aplicada em b devido às derivadas parciais. Como o termo determinístico do modelo está relacionado com o comportamento médio do sistema, o método dos mínimos quadrados foi empregado usando a equação de dispersão axial determinística (equação 3.9). Uma rotina foi desenvolvida em MATLAB e o algoritmo de otimização do *software* utilizado foi o Levenberg-Marquardt (BARD, 1974).

4.2.2 Cálculo do intervalo de confiança computacional

Um intervalo de confiança computacional para cada $F(t_i)$ foi calculado usando o método de Monte Carlo como uma forma de verificar a variação do modelo. Considerou-se

um intervalo de confiança de 94%. Para isso, N simulações foram realizadas independentemente e os valores de $F(t)$ em cada t_i foram ordenados. Para determinar os limites do intervalo, descartou-se os 3% menores e os 3% maiores valores de cada t_i . Por exemplo, se N é igual a 100, adota-se o 4º valor como o limite inferior e o 96º valor como limite superior (ver esquema na Figura 7). Para determinar N , fez-se um estudo de convergência gerando intervalos de confiança a partir de 500, 1000, 2000, 3000 e 4000 simulações. Os parâmetros \overline{Pe} e b foram fixados, respectivamente, em 100 e 0,1 e os números de elementos adotados foram 100 na discretização espacial e 2^{10} discretização temporal.

Figura 7 – Esquema de um exemplo da construção do intervalo de confiança computacional com 100 simulações. $F_i(t_j)$ corresponde ao valor obtido para $F(t)$ na simulação i para o tempo t_j . Os valores de F para cada t são ordenados de forma crescente e os 3 menores e 3 maiores são descartados. O 4º menor valor e o 4º maior valor são definidos como os limites inferior e superior respectivamente.



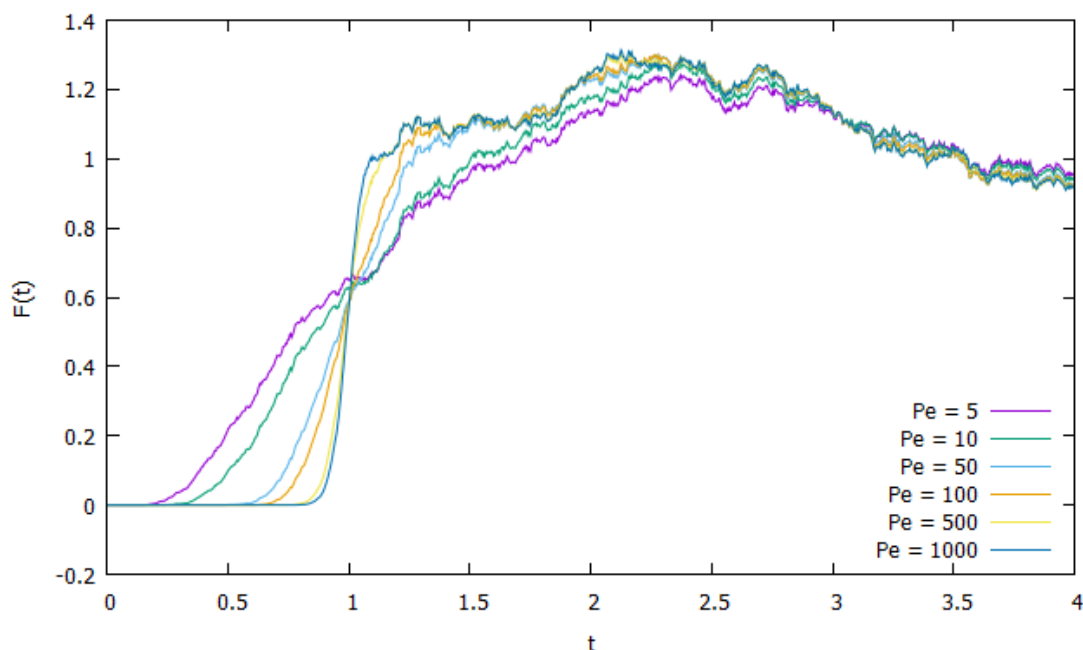
Fonte: Própria autora.

5 Resultados e discussões

O comportamento apresentado pelo reator de polimerização estudado aparenta não seguir algum modelo determinístico. As oscilações observadas na curva F experimental sugerem que fatores estocásticos influenciam sua fluidodinâmica (VIANNA Jr, 2003). Uma possível explicação para o fenômeno observado seria que a camada mais viscosa e mais lenta que se forma na parede do reator sofre "erosões" pela camada central, enquanto partes do material presente nesta camada é depositada à camada externa. Essas trocas ocorreriam ao longo de todo o reator com locais, tempos e quantidades aleatórias.

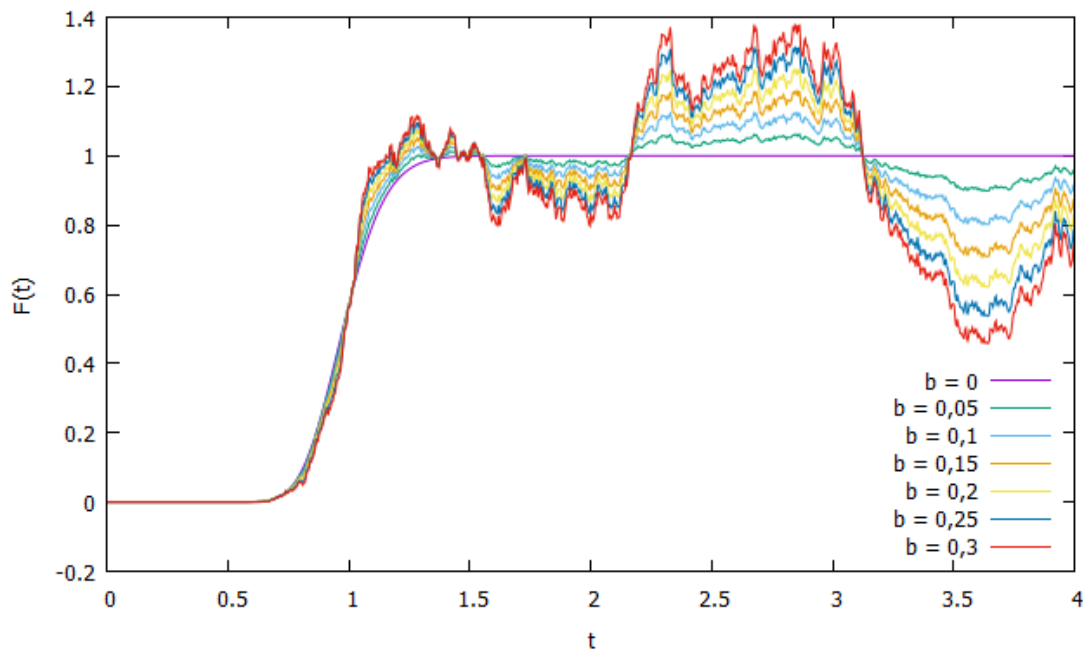
O modelo proposto visa gerar curvas que simulem o comportamento fluidodinâmico do reator. O parâmetro Pe determina a inclinação da curva, como é possível observar pela Figura 8, e está relacionado com a idealidade do sistema. Quanto maior o valor de Pe mais próximo do modelo PFR. Já o parâmetro b influencia a amplitude das oscilações de acordo com o exemplo na Figura 9 e pode estar relacionado com a quantidade de material trocada entre as camadas. O primeiro termo do lado direito da equação 4.7 corresponde ao modelo de dispersão axial determinístico e dita o comportamento médio da curva F . Já o segundo termo é o termo estocástico que representa as incertezas intrínsecas ao escoamento do reator tubular estudado.

Figura 8 – Influência do parâmetro Pe no modelo de dispersão axial estocástico com $b = 0, 1$.



Fonte: Própria autora.

Figura 9 – Influência do parâmetro b no modelo de dispersão axial estocástico com $Pe = 100$.



Fonte: Própria autora.

5.1 Análise de convergência

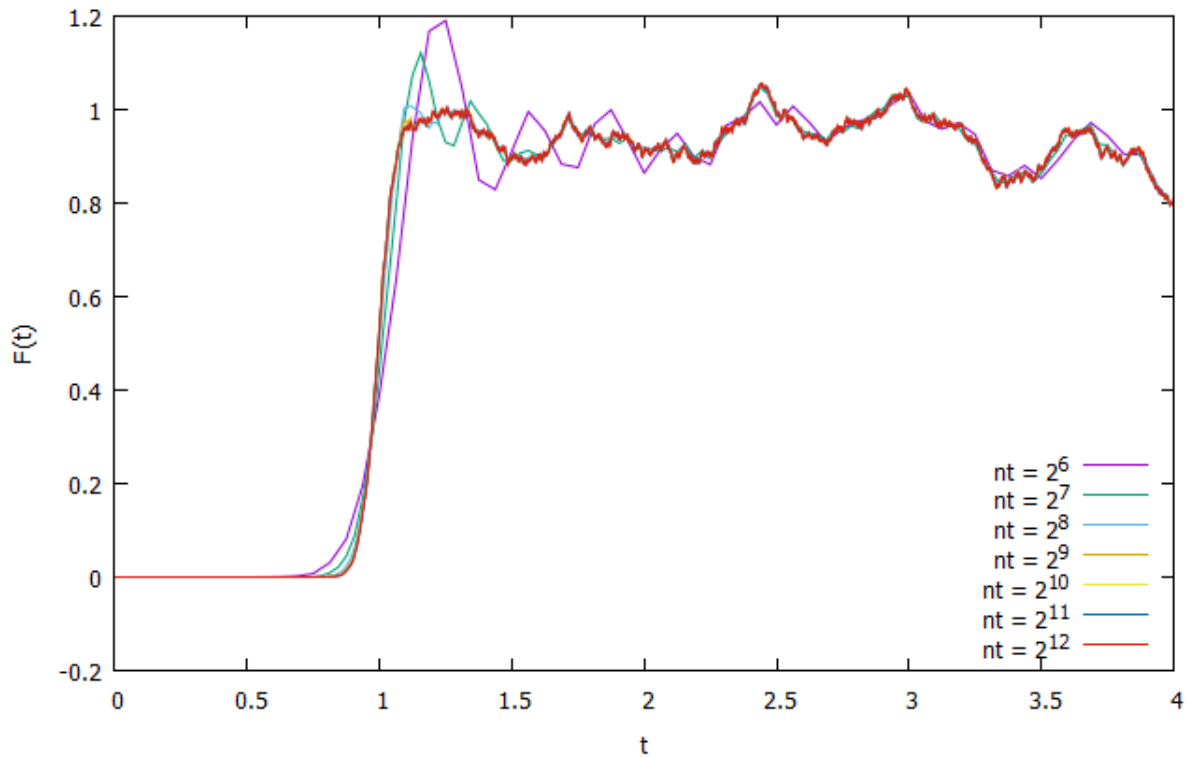
A escolha do número de elementos na discretização no tempo, n_t , foi feita através de uma análise de convergência da curva F . Foi adotado o menor valor a partir do qual a solução do modelo não apresenta uma diferença significativa. As curvas obtidas estão representadas na Figura 10. É possível observar que n_t igual a 2^{10} gera uma curva muito próxima aos resultados para valores maiores de n_t e que para valores menores, a solução apresenta uma certa instabilidade numérica logo após a inclinação da curva.

Para confirmar a escolha, foram analisadas as diferenças absolutas entre as curvas F para n_t igual a 2^{12} e n_t igual a 2^{10} e para n_t igual a 2^{11} e n_t igual a 2^{10} para cada t_i , ou seja,

$$res_i = |F_{2^{10}}(t_i) - F_{2^{n_t}}(t_{(n_t/2^{10})i})| \quad , \text{ para } 0 \leq i < 2^{10} \text{ e } n_t \in \{11, 12\} \quad (5.1)$$

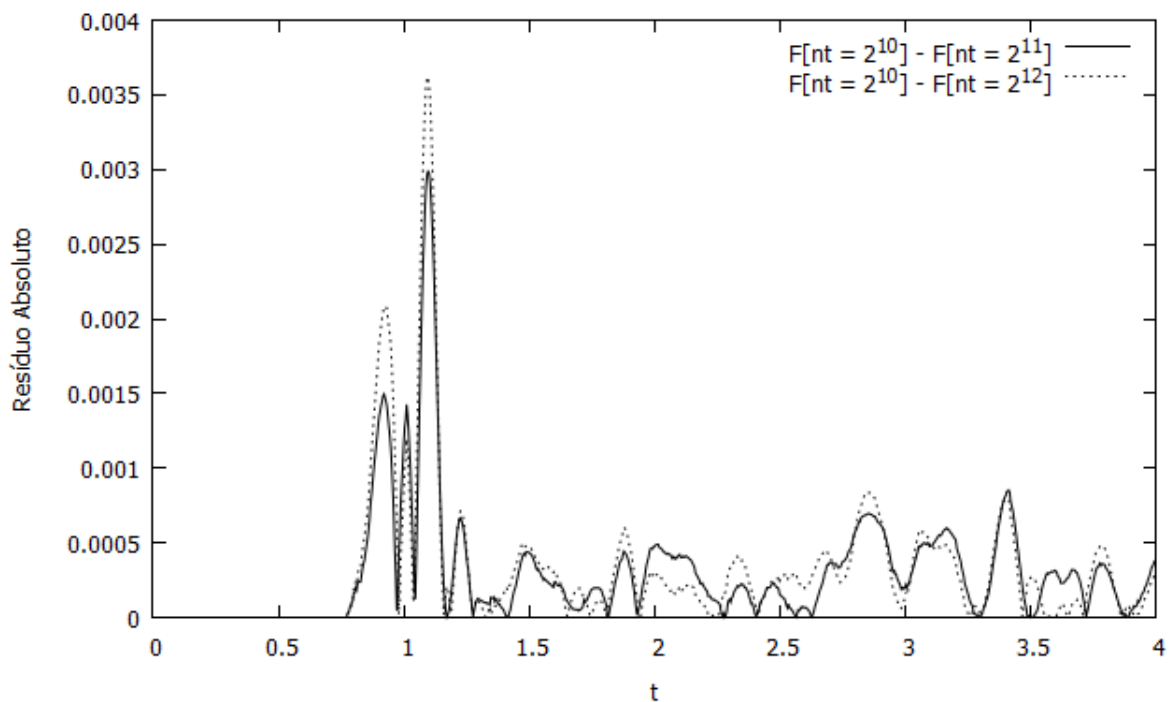
Pela Figura 11, nota-se que os maiores resíduos são observados na parte de maior inclinação da curva, apresentando ordem de grandeza de 10^{-3} , o que representa menos de 1% do valor da curva F nessa região. Além disso, é possível observar que não há diferenças significativas entre os dois resíduos.

Figura 10 – Curva $F(t)$ para diferentes valores de n_t e uma mesma realização de W .



Fonte: Própria autora.

Figura 11 – Diferenças entre as curvas F para n_t igual a 2^{12} e n_t igual a 2^{10} (tracejada) e para n_t igual a 2^{11} e n_t igual a 2^{10} (sólida)



Fonte: Própria autora.

5.2 Validação do modelo e análise dos parâmetros

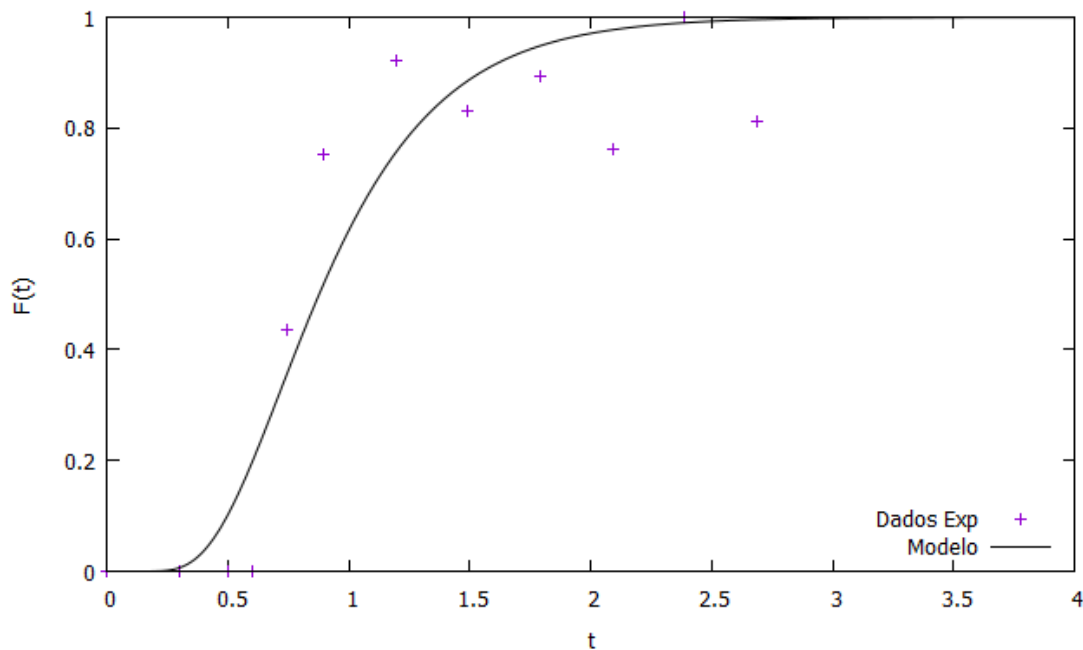
As Figuras 13, 14, 15 e 16 apresentam a comparação de três curvas calculadas utilizando o modelo proposto com os dados experimentais obtidos por Vianna Jr (2003) e especificados na Tabela 2. Os valores de Pe e b estimados para representar cada experimento são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros do modelo calculados para cada conjunto de dados experimentais.

Experimento	Pe (adim)	b (adim)
1	5,2	0,099
2	9,1	0,166
3	4,2	0,252
4	168,9	0,104

Fonte: Própria autora.

Figura 12 – Curva obtida para o segundo experimento com Pe estimado pelo método dos mínimos quadrados (igual a 9,1) a partir do modelo de dispersão axial determinístico.



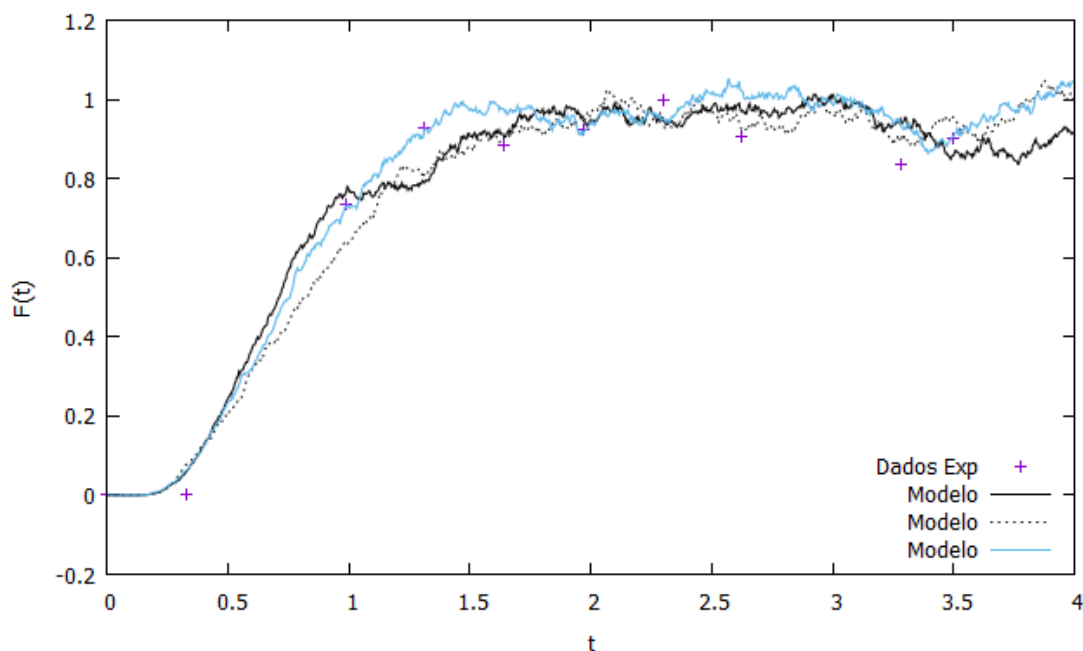
Fonte: Própria autora.

Observa-se que os valores de Pe para os três primeiros casos são baixos. Como foram estimados utilizando apenas o termo determinístico, baixos números de Peclet mantém a curva F com valores abaixo de 1 por um intervalo de tempo maior, estando assim mais próxima dos dados experimentais e minimizando o resíduo calculado pelo método

dos mínimos quadrados (Figura 12). Esses baixos valores de Pe estão coerentes quando considera-se o fenômeno observado no reator de polimerização analisado. Pela equação 3.13, baixos números de Peclet correspondem a um valor do coeficiente de dispersão axial relativamente próximo ao valor da contribuição do transporte convectivo e, portanto, D é significativo. Isso está de acordo com a não idealidade apresentada pelo sistema estudado, já que o parâmetro de dispersão axial engloba desvios do comportamento ideal. Entretanto, percebe-se que, principalmente no terceiro experimento, a inclinação da curva do modelo não segue os dados experimentais correspondentes a essa parte muito bem. Essa observação será discutida mais detalhadamente na próxima seção.

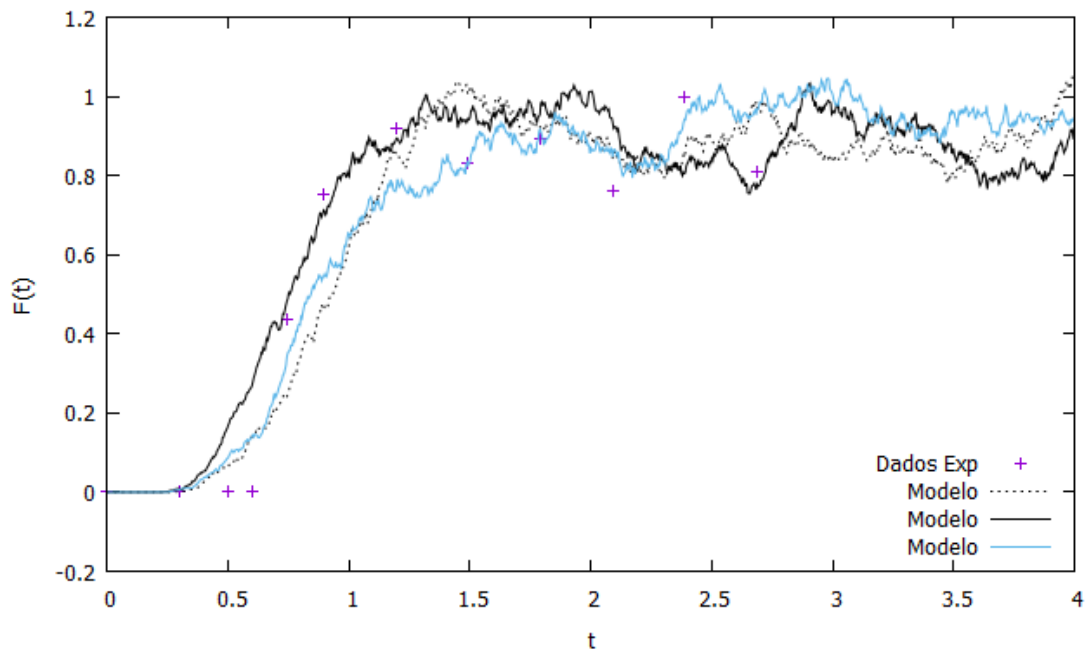
De uma forma geral, vê-se que o modelo é capaz de representar as oscilações das curvas F observadas experimentalmente. Os valores estimados de b possibilitaram a obtenção de curvas nas quais as oscilações apresentam amplitudes próximas às observadas nos dados experimentais. Por ser estocástico, o modelo gera uma trajetória diferente cada vez que uma simulação é realizada, pois um novo e diferente processo de Wiener é gerado pelo programa. Similarmente, se o experimento fosse repetido n vezes, n respostas diferentes seriam observadas. Para obter as trajetórias geradas pelo modelo apresentadas nas Figuras 13, 14, 15 e 16, simulações eram feitas até alcançar uma curva próxima aos dados de cada experimento adotado capaz de representá-los.

Figura 13 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 1 e o modelo proposto com $Pe = 5,2$ e $b = 0,099$.



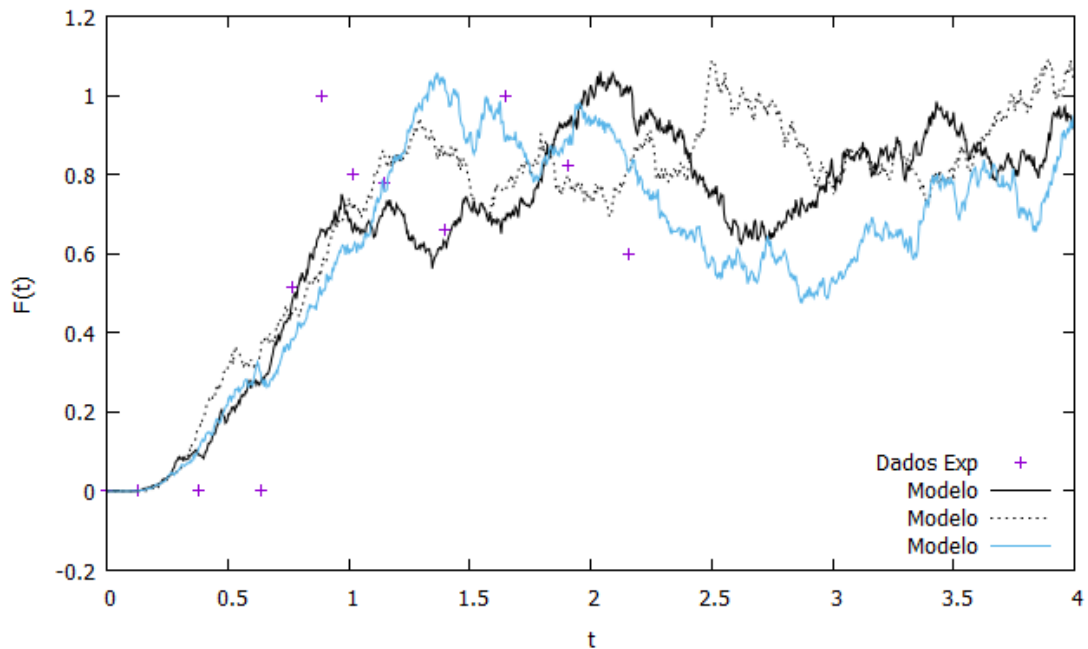
Fonte: Própria autora.

Figura 14 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 2 e o modelo proposto com $Pe = 9,1$ e $b = 0,166$.



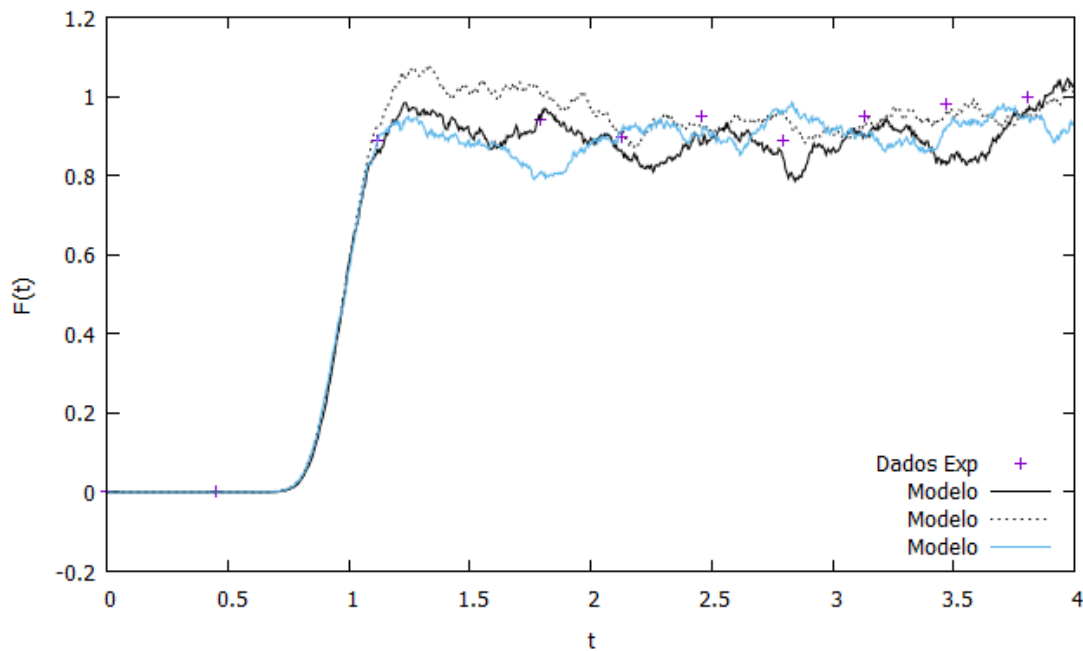
Fonte: Própria autora.

Figura 15 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 3 e o modelo proposto com $Pe = 4,2$ e $b = 0,252$.



Fonte: Própria autora.

Figura 16 – Comparação entre os dados experimentais obtidos para o experimento 4 e o modelo proposto com $Pe = 168,9$ e $b = 0,104$.



Fonte: Própria autora.

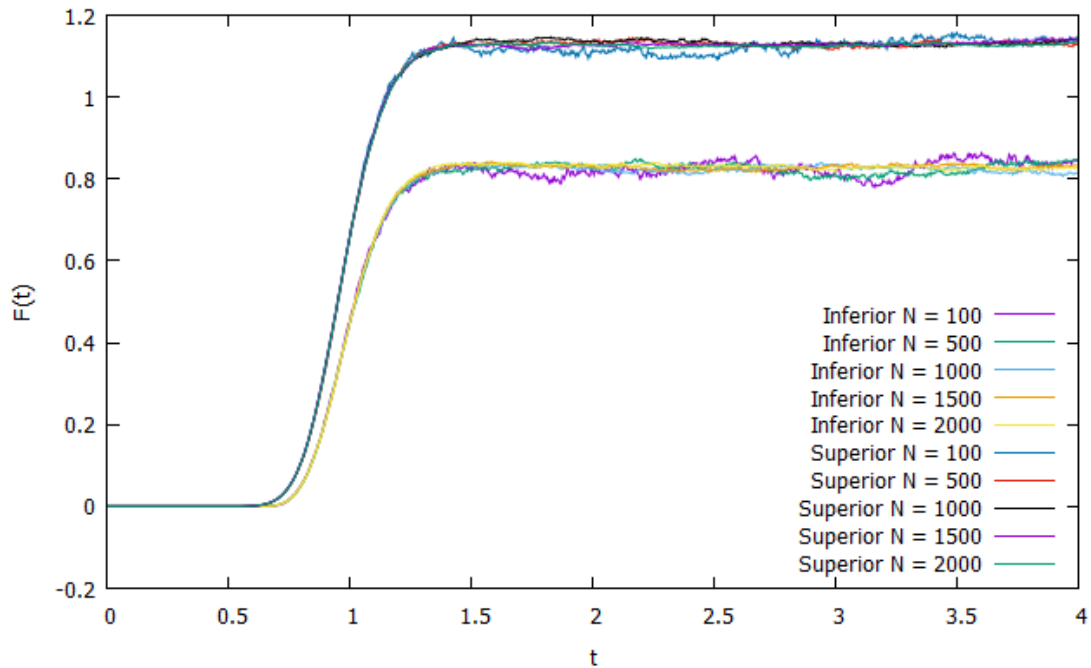
5.3 Intervalo de confiança computacional

O modelo estocástico proposto é capaz de gerar infinitas trajetórias diferentes, porém é possível definir um intervalo de confiança computacional no qual há uma certa probabilidade de a curva obtida em uma simulação estar inserida. Assim, intervalos de confiança computacionais foram calculados para o modelo adotando os parâmetros listados na Tabela 3 pelo método de Monte Carlo. Para definir a quantidade de simulações necessárias (N), uma análise de convergência foi realizada mantendo Pe , b , n_t e n_x fixos, como mostra a Figura 17. Analisando o resultado da análise de convergência, é possível observar que a partir de N igual a 1000, os limites do intervalo de confiança computacional não apresentam diferenças muito grandes. Porém, como para N igual a 1500 as curvas do intervalo são mais estáveis, este foi o valor adotado e os intervalos apresentados a seguir foram gerados a partir de 1500 simulações.

As Figuras 18, 19, 20 e 21 mostram os intervalos de confiança computacionais calculados para o modelo proposto conforme a descrição presente na seção 4.2 utilizando os parâmetros estimados para cada conjunto de dados experimentais. Foi adotado um intervalo de 94% nos quatro casos analisados, ou seja, cada trajetória obtida pelo modelo

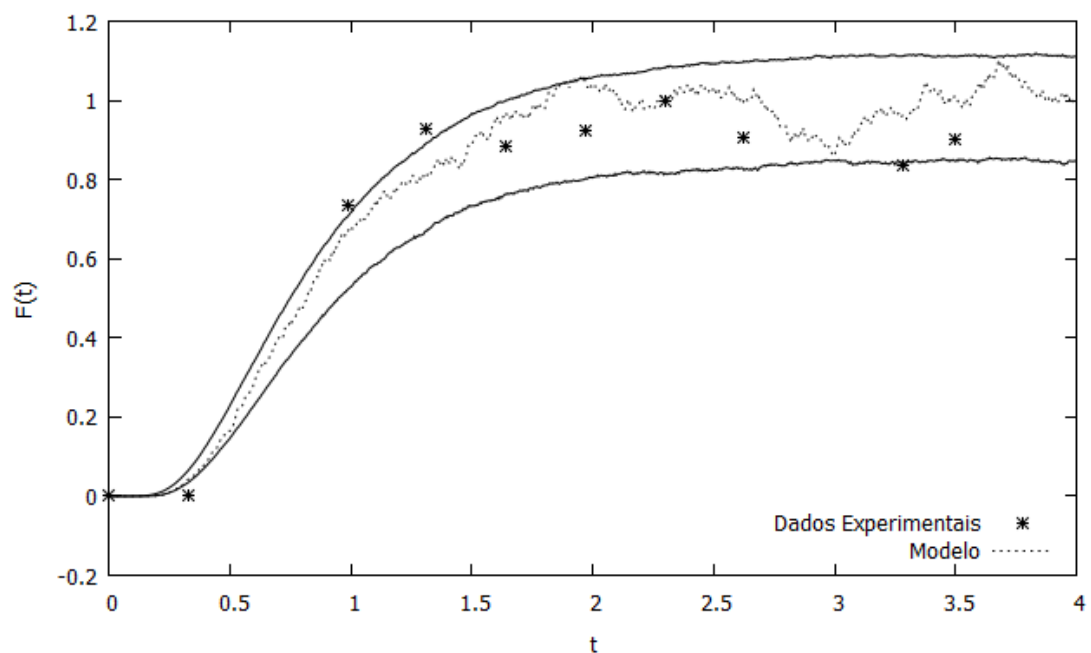
tem 94% de probabilidade de estar entre os limites superior e inferior definidos pelo intervalo de confiança computacional.

Figura 17 – Análise de convergência do intervalo de confiança variando a quantidade de simulações (N) com $Pe = 100$, $b = 0, 1$, $n_t = 2^{10}$ e $n_x = 100$.



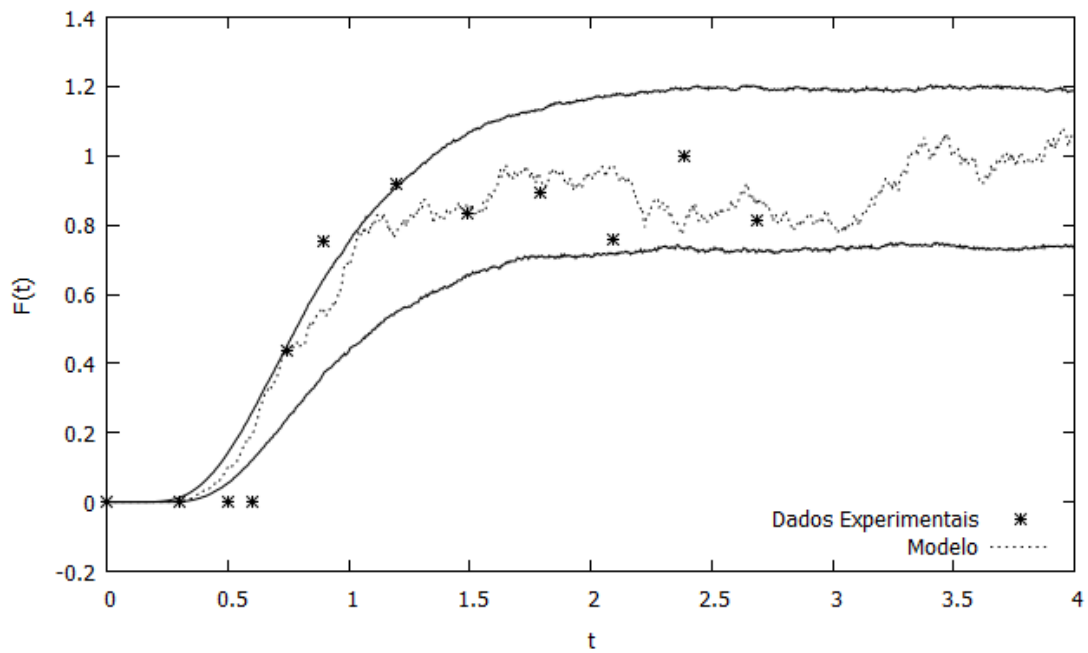
Fonte: Própria autora.

Figura 18 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 1. $Pe = 5, 2$ e $b = 0, 099$.



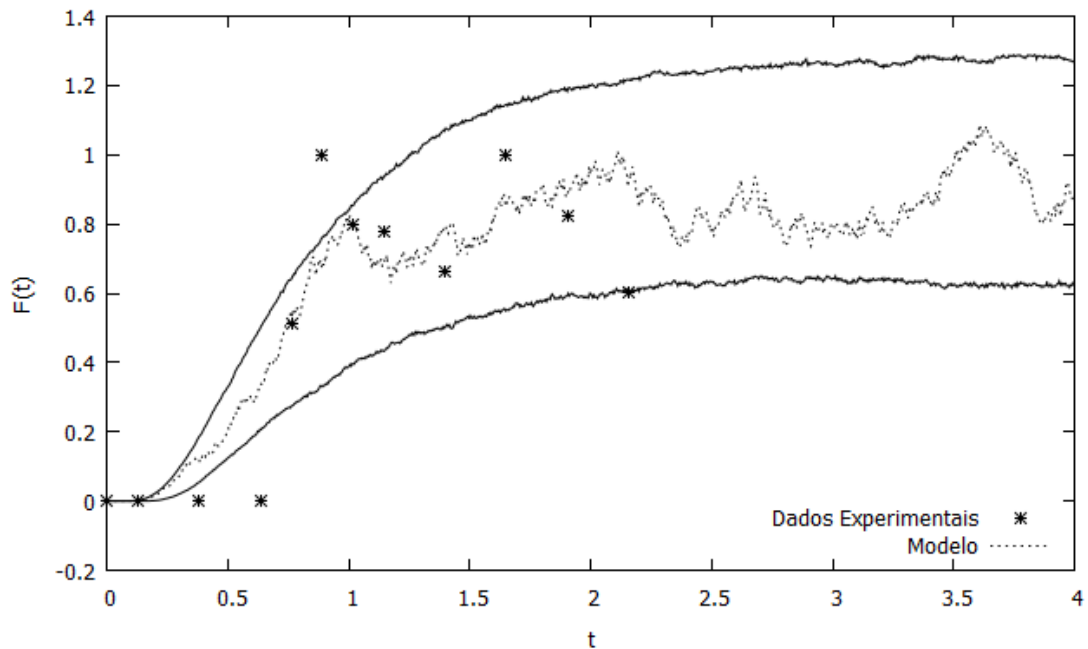
Fonte: Própria autora.

Figura 19 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 2. $Pe = 9,1$ e $b = 0,166$.



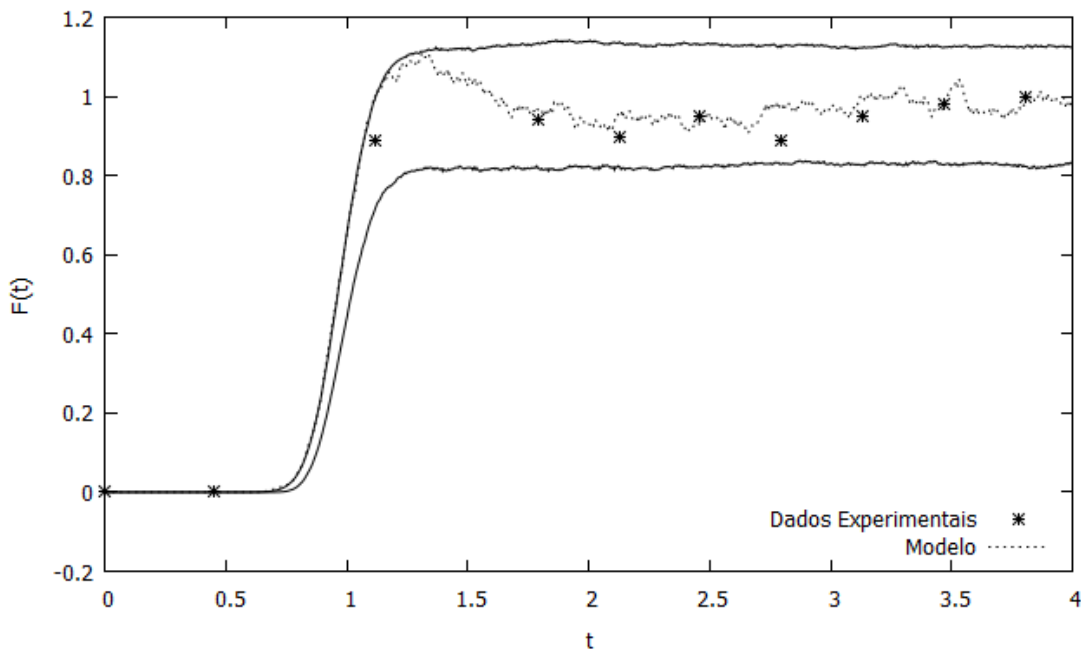
Fonte: Própria autora.

Figura 20 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 3. $Pe = 4,2$ e $b = 0,254$.



Fonte: Própria autora.

Figura 21 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 4. $Pe = 168,9$ e $b = 0,104$.



Fonte: Própria autora.

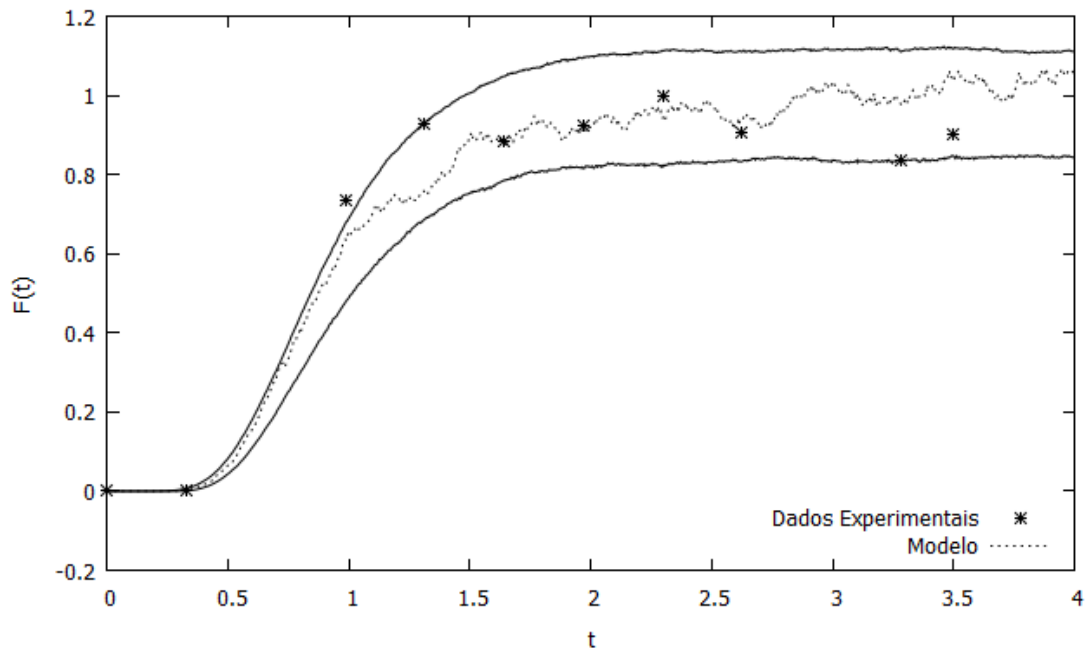
Pode-se observar que a maior parte dos dados experimentais em todos os casos se encontra dentro do intervalo de confiança definido. Nos experimentos 1, 2 e 3, alguns pontos, principalmente correspondentes a $F(t)$ igual a zero e à inclinação da curva, estão fora do intervalo calculado. Considerando esses pontos em cada caso, é possível ver que a inclinação da curva poderia ser um pouco mais acentuada e, para isso, o parâmetro Pe deveria ser maior. Apesar de baixos valores de Pe estarem de acordo com a alta não idealidade do reator, uma possível explicação para essa discrepância é a existência do escoamento de duas camadas distintas, a externa mais lenta e a central mais rápida, não contemplada pelo parâmetro em questão. A camada central apresenta um comportamento mais próximo ao pistonado, devido à velocidade mais elevada, aumentando a influência da parte convectiva quando comparada à contribuição do parâmetro D .

Tabela 4 – Novos valores para o parâmetro \overline{Pe} obtidos por tentativa e erro para os experimentos 1, 2 e 3.

Experimento	\overline{Pe} (adim)
1	12
2	30
3	35

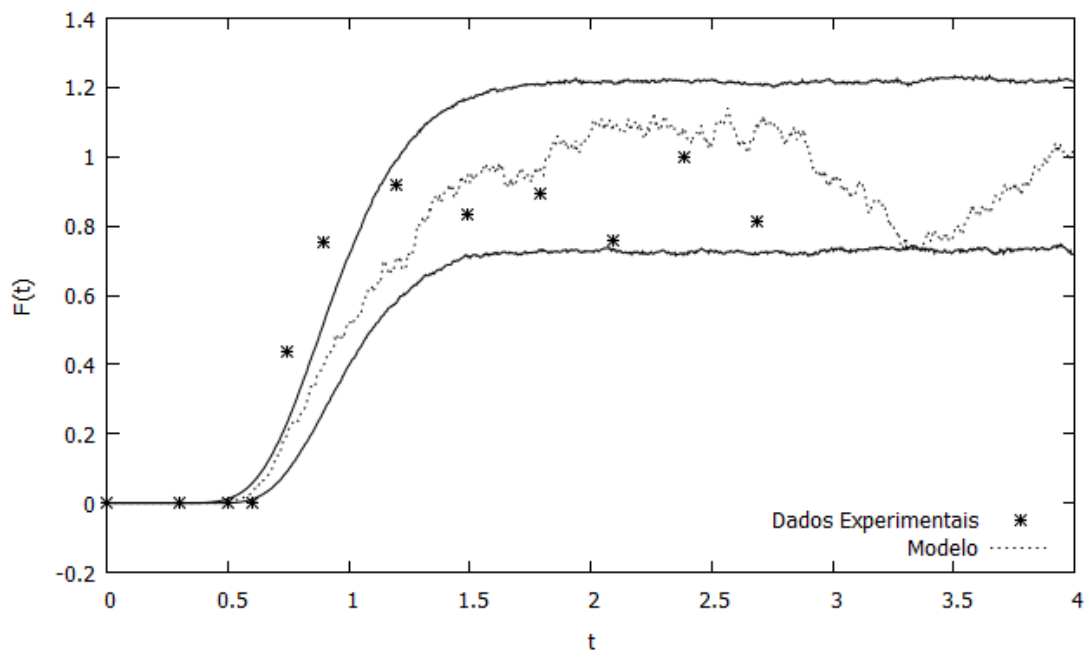
Fonte: Própria autora.

Figura 22 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 1 com um valor maior para \overline{Pe} . $\overline{Pe} = 12$ e $b = 0,099$.



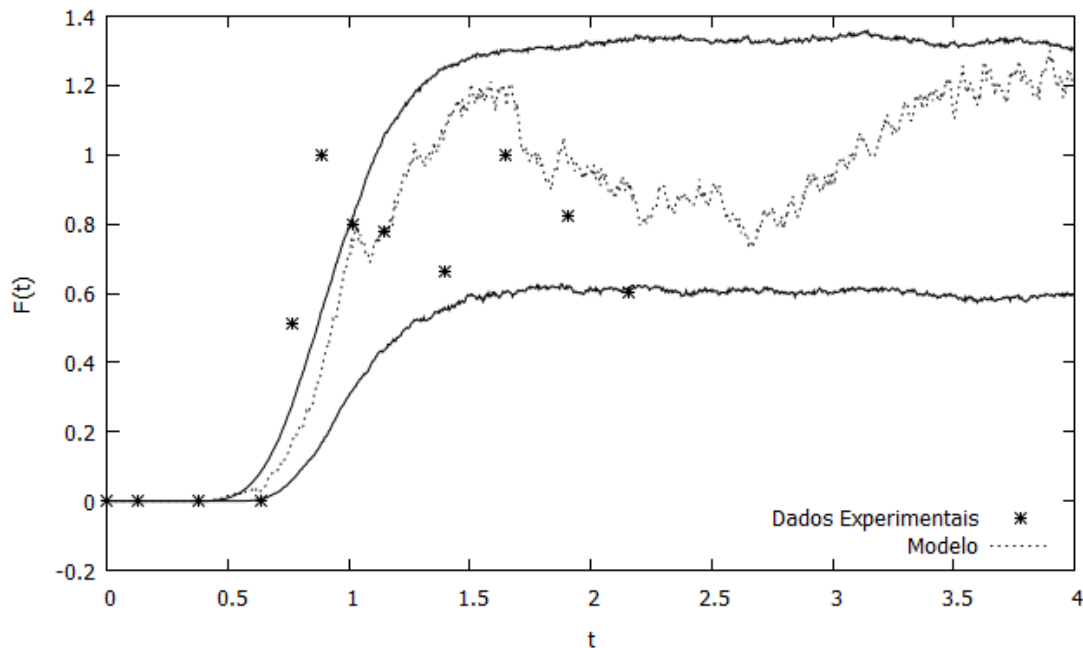
Fonte: Própria autora.

Figura 23 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 2 com um valor maior para \overline{Pe} . $\overline{Pe} = 30$ e $b = 0,166$.



Fonte: Própria autora.

Figura 24 – Intervalo de confiança de $F(t)$ para cada t , dados experimentais e uma trajetória do modelo referentes ao experimento 3 com um valor maior para \overline{Pe} . $\overline{Pe} = 35$ e $b = 0,252$.



Fonte: Própria autora.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram os intervalos de confiança computacionais calculados para os experimentos 1, 2 e 3 com novos valores de \overline{Pe} obtidos por tentativa e erro (Tabela 4). Percebe-se que, nestes casos, apenas alguns pontos da inclinação da curva ficaram fora dos intervalos calculados. Isso ocorre porque o tempo de residência médio (utilizado na adimensionalização) é significativamente menor que o tempo de residência da camada interna. Lynn e Huff (1971) observaram casos nos quais a velocidade no centro no reator era de 3 a 4 vezes a velocidade média. Como o modelo trabalha com a velocidade média, a inclinação da curva sempre estará em torno de $t = 1$. Porém a inclinação dos pontos experimentais pode ocorrer antes, devido à camada central que começa a sair do reator antes do tempo de residência médio.

Realizando uma última análise dos intervalos de confiança computacionais obtidos, nota-se que o modelo é capaz gerar curvas F que seriam fisicamente impossíveis. Por exemplo, uma trajetória pode apresentar valores de $F(t)$ sempre maiores que 1 após a inclinação, o que indicaria uma quantidade de traçador na saída do reator maior que na entrada. A geração de respostas fisicamente incoerentes é uma característica que modelos estocásticos podem apresentar. Em algumas situações, quando há informação suficiente, é possível calcular a probabilidade de o modelo fornecer uma curva capaz de representar os

dados disponíveis. Neste caso, entretanto, tem-se um modelo que fornece uma avaliação mais qualitativa do reator, contribuindo para a compreensão do fenômeno físico que ocorre no equipamento.

6 Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o modelo é capaz de representar os dados experimentais obtidos. A adição de um termo estocástico ao modelo de dispersão axial para simular as oscilações observadas mostrou-se satisfatória. O método numérico escolhido para a solução da SDE foi eficiente, uma vez que não houve problemas para geração de trajetórias do modelo e não foi necessário adotar um Δt extremamente pequeno para e a discretização temporal (o Δt empregado foi aproximadamente igual a 0,004).

O método empregado para a estimação de b foi satisfatório, pois o parâmetro foi capaz de representar as oscilações das curvas $F(t)$ de cada experimento com amplitudes coerentes quando comparadas com os dados experimentais. Já o uso do método dos mínimos quadrados com o modelo de dispersão axial determinístico para a estimação de \overline{Pe} forneceu resultados em conformidade com os dados experimentais do ponto de vista numérico e parcialmente coerente quando o fenômeno físico é analisado. Os baixos números de \overline{Pe} obtidos para os experimentos 1, 2 e 3 indicam alta não idealidade do sistema, estando de acordo com o observado. Porém, um fator importante dessa não idealidade é o perfil de velocidade distorcido devido à formação de duas camadas concêntricas com velocidades bem distintas, sendo que a camada central mais rápida necessita de valores mais altos de \overline{Pe} para sua representação.

Para o cálculo dos intervalos de confiança computacionais para cada caso estudado foram necessárias 1500 simulações para obtenção de um intervalo de 94% satisfatório. Analisando os intervalos de confiança, nota-se que o modelo estocástico pode produzir curvas fisicamente impossíveis. Como, neste caso, não é possível calcular a probabilidade de gerar uma determinada curva, tem-se que o modelo proposto fornece uma avaliação qualitativa do sistema, sendo capaz de representar dados já existentes e auxiliando na compreensão do fenômeno observado.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Em relação ao presente trabalho, um ponto onde há a possibilidade de maior aprofundamento é a estimação do parâmetro \overline{Pe} . O método empregado apresentou resultados aceitáveis, porém observou-se por tentativa e erro que valores capazes de fornecer melhores ajustes poderiam ser obtidos. A sugestão para um futuro trabalho seria a busca por uma metodologia mais consistente para a obtenção de um valor de \overline{Pe} que seja capaz de representar melhor a inclinação dos dados experimentais.

Outra proposta para um futuro trabalho seria a aplicação do modelo aqui desenvolvido em outros equipamentos tubulares não ideais que também apresentem oscilações em suas respostas não atribuídas a erros, mas devido à existência de fenômenos estocásticos. Essa seria uma forma de generalizar o modelo, constatando se é possível sua utilização para o estudo da fluidodinâmica de outros equipamentos tubulares.

Por fim, seria possível também um estudo para realizar modificações no modelo a fim de englobar a distorção do perfil de velocidade observada em reatores tubulares de polimerização. Neste caso, a sugestão seria o desenvolvimento de um novo modelo mais específico que ajuste melhor os dados experimentais como os apresentados neste trabalho.

Referências¹

- BARD, Y. *Nonlinear parameter estimation*. [S.l.]: Academic Press, Inc., 1974.
- CHAKRABORTY, S.; BALAKOTAIAH, V. Low-dimensional models for describing mixing effects in laminar flow tubular reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 57, n. 13, p. 2545–2564, 2002.
- DANCKWERTS, P. Continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 1, p. 1–13, 1953.
- FAN, L.; SHIN, S. Stochastic diffusion model of non-ideal mixing in a horizontal drum mixer. v. 34, n. 6, p. 811–820, 1979.
- FAYAZI, A.; GHAZANFARI, M. H. Random walk simulation of miscible flow through heterogeneous 2D porous media considering dispersion tensor. *Chemical Engineering Science*, v. 132, p. 81–92, 2015.
- GAINES, J. G. Numerical Experiments with SPDE's. In: *London Mathematical Society Lecture Note Series*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1995. p. 55–71.
- GARDINER, C. W. *Handbook of stochastic methods*. 2. ed. [S.l.]: Springer, 1997.
- GILLESPIE, D. T. Stochastic simulation of chemical kinetics. *Annual review of physical chemistry*, v. 58, p. 35–55, 2007.
- GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 8. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2008.
- HARRIS, A. T.; THORPE, R. B.; DAVIDSON, J. F. Stochastic modelling of the particle residence time distribution in circulating uidised bed risers. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 4779–4796, 2002.
- HIGHAM, D. J. Modeling and Simulating Chemical Reactions. *SIAM Review*, v. 50, n. 2, p. 347–368, 2008.
- KELLY, L.; PLATEN, E.; SØRENSEN, M. Estimation for Discretely Observed Diffusions Using Transform Functions. *Journal of Applied Probability*, v. 41, n. 2004, p. 99–118, 2004.
- KLOEDEN, P. E.; PLATEN, E.; SCHURZ, H. *Numerical Solution of SDE Through Computer Experiments*. [S.l.]: Springer-Verlag, 2003.
- LEVENSPIEL, O. *Engenharia das Reações Químicas*. 3. ed. [S.l.]: Editora Edgard Blücher, 2000.
- LEVENSPIEL, O.; SMITH, W. Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 24, p. 3891–3896, 1957.
- LYNN, S. Comments on Polymerization of Styrene in a Tubular Reactor. *AIChE Journal*, v. 23, n. 3, p. 387–389, 1977.
- LYNN, S.; HUFF, J. E. Polymerization in a Tubular Reactor. *AIChE Journal*, v. 17, n. 2, p. 475–481, 1971.

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

- ØKSENDAL, B. *Stochastic Differential Equations: An Introduction with Applications*. 6. ed. [S.l.]: Springer-Verlag, 2005.
- PALMA, M.; GIUDICI, R. Analysis of axial dispersion in an oscillatory-flow continuous reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 94, n. 3, p. 189–198, 2003.
- ROETZEL, W.; BALZEREIT, F. Axial dispersion in shell-and-tube heat exchangers. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 39, n. 9-11, p. 1028–1038, 2000.
- STALGOROVA, E.; BABADAGLI, T. Modeling miscible injection in fractured porous media using random walk simulation. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 74, p. 93–104, 2012.
- SUDAH, O. S.; CHESTER, A. W.; KOWALSKI, J. A.; BEECKMAN, J. W.; MUZZIO, F. J. Quantitative characterization of mixing processes in rotary calciners. *Powder Technology*, v. 126, n. 2, p. 166–173, 2002.
- TOO, J.; FAN, L.; NASSAR, R. A stochastic axial dispersion model for tubular flow reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 41, n. 9, p. 2341–2346, 1986.
- VAN KAMPEN, N. G. *Stochastic processes in physics and chemistry*. 3. ed. [S.l.]: Elsevier, 2007.
- VEGA, M.; LIMA, E.; PINTO, J. Modeling and control of tubular solution polymerization reactors. *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, n. 1, p. 1049–1054, 1997.
- VIANNA Jr, A. d. S. *Reatores tubulares para polimerização: Caracterização da fluidodinâmica, modelagem e simulação*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- VIANNA Jr, A. d. S.; BISCAIA Jr, E. C.; PINTO, J. C. Flutuações Estocásticas para a Distribuição de Tempos de Residência em um Reator Tubular de Polimerização. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 19–25, 2006.
- VIANNA Jr, A. S.; NICHELE, J. Modeling an annular flow tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 65, n. 14, p. 4261–4270, 2010.
- WANG, J. Axial-dispersion models of fluid-fluid reactors based on the two-film theory. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 34, n. 5, p. 447–453, 1995.
- WEHNER, J. F.; WILHELM, R. H. Boundary conditions of flow reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 24, p. 3885–3888, 1956.

Apêndice A – Algoritmo de Thomas

O algoritmo de Thomas, também chamado de algoritmo de matriz tridiagonal (TDMA), é um algoritmo desenvolvido para a solução de sistemas lineares com matrizes tridiagonais. Pode ser considerado um caso especial da decomposição LU, que é uma forma da eliminação de Gauss estruturada para máxima eficiência. Considere o sistema

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ a_2 & b_2 & c_2 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_k & b_k & c_k & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & a_{n-1} & b_{n-1} & c_{n-1} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a_n & b_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_k \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \vdots \\ d_k \\ \vdots \\ d_{n-1} \\ d_n \end{bmatrix} \quad (\text{A.1})$$

Primeiro, deve-se alterar os coeficientes a e b da matriz,

$$a'_k = \frac{a_k}{b'_{k-1}} \quad \text{se } k = 2, \dots, n \quad (\text{A.2})$$

$$b'_k = \begin{cases} b_k & \text{se } k = 1 \\ b_k - \frac{a_k}{b'_{k-1}} c_{k-1} & \text{se } k = 2, \dots, n \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

assim como o vetor d

$$d'_k = \begin{cases} d_k & \text{se } k = 1 \\ d_k - a'_k d'_{k-1} & \text{se } k = 2, \dots, n \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

A solução é então obtida por

$$x_k = \begin{cases} \frac{d'_k - c_k x_{k+1}}{b'_k} & \text{se } k = 1, \dots, n-1 \\ \frac{d'_n}{b'_n} & \text{se } k = n \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

A matriz deve ser diagonal dominante, ou seja,

$$|b_k| > |a_k| + |c_k| \quad (\text{A.6})$$

Caso contrário, pivotamento faz-se necessário. (GREEN; PERRY, 2008)

Anexo A – Código do programa

A.1 Modelo de dispersão axial

Declaração de classes, funções e atributos

```

1 //MODELO DE DISPERSAO AXIAL
2 class ModeloDA
3 {
4     public:
5         Modelos(int a, int b);
6         ~Modelos();
7         void setL(double length){ L = length; dx = L/nx; };
8         double getL(void) const { return L; };
9         void setvm(double vel){ vm = vel; };
10        double getvm(void) const { return vm; };
11        void setPe(double peclet);
12        double getPe(void) const { return Pe; };
13        double getDm (void) const { return L*vm/Pe; };
14        void setCoeff(double a, double b){ coeff[0] = a; coeff[1] = b
           ; };
15        void getCoeff(void) const { cout << "[" << coeff[0] << ", "
           << coeff[1] << "]" }; };
16        void getDfcoeff(void) const { cout << "[" << dfcoeff[0] << ",
           " << dfcoeff[1] << ", " << dfcoeff[2] << "]" }; };
17        void setBC(int bc);
18        void getBCent(void) const { cout << "[" << BCent[0] << ", "
           << BCent[1] << "]" }; };
19        void getBCexit(void) const { cout << "[" << BCexit[0] << ", "
           << BCexit[1] << "]" }; };
20        void setIC(double a){ ic = a; };
21        double getIC(void) const { return ic; };
22    protected:
23        int nx, nt;
24        double dx;
25        double ti, tf;
26        double L, vm, Pe;
27        double ic; //ic corresponde ao valor da perturbacao inicial
           em x = 0
28        double coeff[2];

```

```

29     double dfcoeff[3]; //coeficientes dos pontos centrais do
30         modelo discretizado pelo metodo das diferencas finitas
31     double BCent[2], BCexit[2]; //coeficientes das condicoes de
32         contorno do modelo discretizado por diferencas finitas
33     void finDiff(void);
34 };
35 //MODELO DE DISPERSAO AXIAL ESTOCASTICO ADIMENSIONAL
36 class DAest : public ModeloDA
37 {
38     public:
39     DAest(int a, int b, double t1, double t2);
40     ~DAest();
41     void setB(double a){ b = a; };
42     double getB(void) const { return b; };
43     void setN(double a){ n = a; };
44     double getN(void) const { return n; };
45     void run(double pe, double b, double n);
46     void printFCurve(string filename, int x = -1);
47     void setWProc(double *W, double dtw = -1);
48     private:
49     SIEM discreto;
50     bool genw;
51     double b, n;
52 };

```

Função

```

1 void DAest::run(double pe, double b, double n)
2 {
3     setPe(pe);
4     finDiff();
5     setBC(1);
6     discreto.setIC(1.0);
7     discreto.genMatrix(dfcoeff, BCent, BCexit);
8     if (genw)
9         discreto.genWienerProc();
10    for (int t = 1; t < nt; t++){
11        discreto.genVector(t, dfcoeff, b, n);
12        discreto.solve(t);
13    }
14 }

```

A.2 Métodos numéricos

Declaração de classes, funções e atributos

```

1 //METODO DE EULER
2 class SIEuler
3 {
4     public:
5         SIEuler(int nx, int nt, double ti, double tf);
6         ~SIEuler(){};
7         SIEuler(const SIEuler&);
8         SIEuler& operator = (const SIEuler&);
9         double *T;
10        double **Y;
11        double *A, *B, *C, *D; //sistema linear com matriz
12                               tridiagonal
13        void genMatrix(double coeff[], double BCent[], double BCexit
14                        []);
15        void genVector(int t, double coeff[]);
16        void setIC(double ic);
17        void solve(int t);
18        void setAlfa(double a){ alfa = a; };
19        double getAlfa(void) const { return alfa; };
20    protected:
21        int nx, nt;
22        double dt;
23        double alfa;
24        void copy(const SIEuler& arg);
25 };
26
27 //METODO DE EULER-MARUYAMA
28 class SIEM : public SIEuler
29 {
30     public:
31         SIEM(int nx, int nt, double ti, double tf);
32         ~SIEM();
33         double *W;
34         void genVector(int t, double coeff[], double b, double n);
35         void genWienerProc(bool print = false);
36         double getDT(void) const { return dt; };
37 };

```


A.3 Algoritmos

Declaração das funções

```

1 //algoritmo para resolucao de sistemas de equacoes tridiagonais
2 void thomas(double **Y, double *A, double *B, double *C, double *D,
   int nx, int t = 1);
3
4 //funcao que gera numeros aleatorios entre 0 e 1 com maior entropia
5 double randomize();
6 //funcao que gera par de variaveis aleatorias independentes com
   distribuicao gaussiana pelo metodo de Polar Marsaglia
7 void generator(double &r1, double &r2);
8 //Funcao que gera o processo de Wiener
9 void wienerProc(double *W, int nt, double ti, double tf);
10
11 void printmat(double *T, double **M, int nt, int ny, std::string name
   );
12 void printvec(double *T, double *W, int nt, std::string name);
13
14 //algoritmos para ordenar valores de F(t) por "merge and sort"
15 void sortF(double **F, int start, int end, int t);
16 void merge(double **F, int start, int middle, int end, int t);

```

A.4 Programa principal

```

1 int _tmain(int argc, _TCHAR* argv[])
2 {
3     int op;
4     int nt, nx;
5     double alfa;
6     double tf, ti;
7     double pe, b;
8
9     pe = 100;
10    b = 0.1;
11    alfa = 0.5;
12    ti = 0;
13    tf = 4;
14    nt = int(pow(2,10));
15    nx = 100;
16

```

```

17     op = 5;
18     while (op != 0){
19
20         //Tela inicial
21         std::cout << "Escolha uma opcao: \n";
22         std::cout << "1 - Analise de convergencia.\n";
23         std::cout << "2 - Comparacao com dados experimentais.\n";
24         std::cout << "3 - Intervalo de confianca - Monte Carlo.\n";
25         std::cout << "4 - Analise da variacao dos parametros. \n";
26         std::cout << "0 - Sair. \n";
27         std::cin >> op;
28
29         switch(op)
30         {
31             case 1:
32             {
33                 /** Analise de convergencia**/
34                 pe = 1000;
35                 int n;
36                 n = 12;
37                 int ntw;
38                 double *T, *W;
39                 double dtw;
40
41                 ntw = int(pow(2,n));
42                 dtw = (tf-ti)/ntw;
43                 W = new double[ntw];
44                 T = new double[ntw];
45
46                 //geracao do processo de weiner com menor dt
47                 wienerProc(W, ntw, ti, tf);
48                 T[0] = ti;
49                 for (int i = 1; i < ntw; i++)
50                     T[i] = T[i-1] + dtw;
51                 printvec(T, W, ntw, "wproc1");
52
53                 //calculo da curva F com diferentes dt para a mesma curva
54                 W
55                 for (int i = n; i > 5; i--){
56                     DAest modelo(nx, int(pow(2,i)), ti, tf);
57                     modelo.setWProc(W, dtw);
58                     modelo.run(pe, b, alfa);

```

```

58         modelo.printFCurve("estfcurve" + std::to_string(i));
59     }
60     std::cout << "Curvas F geradas com sucesso!\n";
61
62     delete [] W;
63     delete [] T;
64     break;
65 }
66 case 2:
67 {
68     /**Comparacao com dados experimentais**/
69     ti = 0;
70     int i;
71     std::cout << "Escolha quais dados comparar: 1, 2, 3 ou
72         4.\n";
73     std::cin >> i;
74     if (i == 1){
75         pe = 5.2324;
76         b = 0.099;
77     }
78     else if (i == 2){
79         pe = 9.0744;
80         b = 0.166;
81     }
82     else if (i == 3){
83         pe = 4.1610;
84         b = 0.254;
85     }
86     else{
87         pe = 168.9010;
88         b = 0.10;
89     }
90     DAest modelo(nx, nt, ti, tf);
91     modelo.run(pe, b, alfa);
92     modelo.printFCurve("estfcurveexp" + std::to_string(i));
93     std::cout << "Curvas F geradas com sucesso!\n";
94     break;
95 }
96 case 3:
97 {
98     /**Intervalo de confianca - Monte Carlo**/
99     double **F, *T;

```

```

99     double temp;
100    int nmc = 1500; //numero de simulacoes
101    int i;
102    std::cout << "Escolha quais dados testar: 1, 2, 3 ou 4.
        Se quiser utilizar os valores padrao, escolha 5\n";
103    std::cin >> i;
104    if (i == 1){
105        pe = 5.2324;
106        b = 0.1;
107    }
108    else if (i == 2){
109        pe = 9.0744;
110        b = 0.166;
111    }
112    else if (i == 3){
113        pe = 4.1610;
114        b = 0.25;
115    }
116    else if (i == 4){
117        pe = 168.9010;
118        b = 0.10;
119    }
120
121    T = new double[nt];
122    F = new double*[nmc];
123    for (int i = 0; i < nmc; i++)
124        F[i] = new double[nt];
125
126    for (int i = 0; i < nmc; i++){
127        DAest modelo(nx, nt, ti, tf);
128        modelo.run(pe, b, alfa);
129        modelo.copyFCurve(F[i]);
130        if (i == 0)
131            modelo.copyT(T);
132    }
133    for (int i = 0; i < nt; i++)
134        sortF(F, 0, nmc, i);
135    printvec(T, F[int(nmc*0.97)-1], nt, "estfcurvesup" + std
        ::to_string(nmc));
136    printvec(T, F[int(nmc*0.03)]), nt, "estfcurveinf" + std::
        to_string(nmc));
137    printmat(T, F, nt, nmc, "estfcurveall");

```

```

138
139         delete [] T;
140         for (int i = 0; i < nmc; i++)
141             delete [] F[i];
142         delete [] F;
143         break;
144     }
145     case 4:
146     {
147         /** Influencia da variacao dos parametros**/
148         int n = 6;
149         double *T, *W;
150         double dt;
151
152         W = new double[nt];
153         T = new double[nt];
154         dt = (tf - ti)/nt;
155
156         //geracao do processo de weiner com menor dt
157         wienerProc(W, nt, ti, tf);
158         T[0] = ti;
159         for (int i = 1; i < nt; i++)
160             T[i] = T[i-1] + dt;
161         printvec(T, W, nt, "wproc4");
162
163         pe = 5;
164         //calculo da curva F com diferentes valores de Pe
165         DAest modelo(nx, nt, ti, tf);
166         modelo.setWProc(W);
167         modelo.run(pe, b, alfa);
168         modelo.printFCurve("estfcurvePe" + std::to_string(int(pe)));
169         for (int i = 1; i < n; i++){
170             if (i % 2 == 0)
171                 pe = pe * 5;
172             else
173                 pe = pe * 2;
174             DAest modelo(nx, nt, ti, tf);
175             modelo.setWProc(W);
176             modelo.run(pe, b, alfa);
177             modelo.printFCurve("estfcurvePe" + std::to_string(int(pe)
178                 ));
179         }

```

```
179
180     pe = 100;
181     b = 0.05;
182     //calculo da curva F com diferentes valores de b
183     for (int i = 1; i <= n; i++){
184         DAest modelo(nx, nt, ti, tf);
185         modelo.setWProc(W);
186         modelo.run(pe, b*i, alfa);
187         modelo.printFCurve("estfcurveb" + std::to_string(i));
188     }
189     std::cout << "Curvas F geradas com sucesso!\n";
190
191     delete [] W;
192     delete [] T;
193     break;
194 }
195 }
196 }
197 return 0;
198 }
```