UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

EQE776 Modelagem e Simulação de Processos

Aula 01. Modelagem matemática (parte 1)

Professor: Roymel Rodríguez Carpio
E-mail: roymel@eq.ufrj.br

Temas da aula

- O modelo matemático;
- Classificação das variáveis em modelos de processos;
- Modelos teóricos e empíricos;
- Equações constitutivas e leis de conservação;

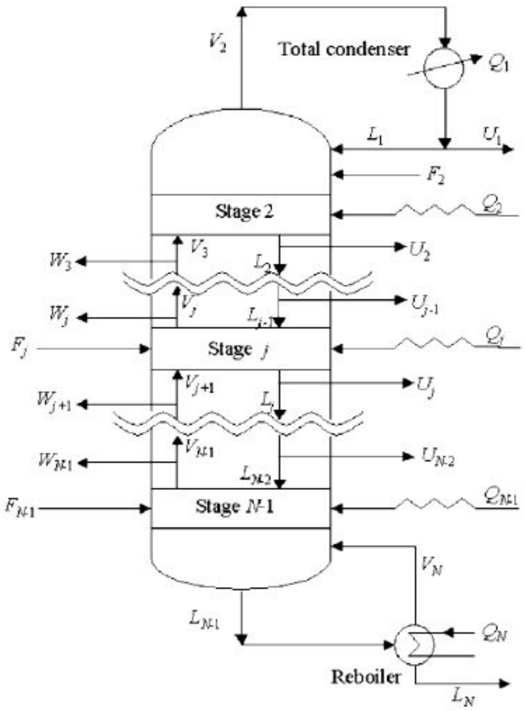
O modelo matemático

Um modelo, no sentido amplo, é uma cópia do objeto de interesse, naturalmente simplificando este sem, no entanto, desfigurá-lo. Embora imperfeita, a cópia deve apresentar características que sejam suficientemente análogas ao objeto. Por exemplo:

- Artesãos desenvolvem modelos físicos para pessoas e objetos;
- Psicólogos desenvolvem modelos comportamentais para as relações humanas;
- Economistas desenvolvem modelos econômicos para os fluxos monetários;

O modelo matemático

No caso da engenharia e, especificamente da engenharia química, estamos particularmente interessados em modelos matemáticos, ou seja, aqueles que utilizam equações matemáticas para representar seus objetos de interesse: processos químicos e bioquímicos.



1) Overall material balance at stage j:

$$L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - (L_j + U_j) - (V_j + W_j) = 0, \quad (1)$$

2) Material balance for component i at stage j:

$$L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_j z_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad (2)$$

3) VLE relationship for component i at stage j:

$$K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j} = 0 \quad (3)$$

4) Stoichiometric constraint at stage j:

$$\sum_{i=1}^{C}(x_{i,j} - y_{i,j}) = 0 \quad (4)$$

5) Energy balance around stage j:

$$L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_j h_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} - Q_j = 0 \quad (5)$$

O modelo matemático

Os modelos matemáticos estão presentes na nossa vida desde muito cedo. Por exemplo:

- Deslocamento de um corpo em MRU: $S = S_0 + v\,\Delta t$
- Gás ideal: $P\,V = n\,R\,T$

Quais as premissas para a aplicação desses modelos?

A grande vantagem dos modelos matemáticos é que eles permitem fazer previsões quantitativas sobre o comportamento futuro do sistema estudado. Modelos matemáticos são ferramentas fundamentais das engenharias, já que permitem o projeto de novos processos e equipamentos.

O modelo matemático

Para aceitar um modelo, suas previsões precisam ser confrontadas com a realidade, que sempre é referência.

Se a comparação for positiva, o modelo poder ser aceito. O modelo só ganha significado e importância, quando consegue captar e imitar a natureza.

Caso contrário, o pesquisador deve voltar ao início do processo, agora mais experiente e mais apto, para propor modificações do modelo, ou mesmo sugerir uma nova forma para descrever o fenômeno investigado.

O modelo matemático

"Todos os modelos estão errados, mas alguns são úteis"

O modelo não deve ser jamais confundido com a realidade. O modelo é apenas uma tentativa de explicar a realidade, baseado nas observações disponíveis e em um conjunto de hipóteses admitidas pelo pesquisador. Nenhum modelo é capaz de descrever a realidade completamente.

Os modelos devem ser utilizados respeitando as premissas sob as quais foram desenvolvidos.

O bom pesquisador não tem apego a qualquer modelo e está pronto a modificá-lo sempre que uma nova observação experimental confiável não possa ser explicada pela estrutura original.

Classificação das variáveis

Parâmetros: são grandezas que não variam durante a operação (ou simulação). Por exemplo: cinéticas, dados estequiométricos, coeficientes nas equações que relacionam densidade e calor específico com temperatura, etc.

Variáveis conhecidas o de entrada do modelo: variáveis cujos valores são conhecidos ou desejados. Constituem especificações do modelo, pelo que restam graus de liberdade.

Variáveis calculadas o de saída do modelo: variáveis desconhecidas cujo valor somente poderá ser conhecido uma vez resolvido o modelo. Constituem as incógnitas do modelo pelo que somam graus de liberdade.

Classificação das variáveis

Variáveis de estado: constituem uma sub classificação dentro do grupo das variáveis desconhecidas para o caso de modelos dinâmicos. São as principais variáveis (concentração, temperatura, pressão, etc.) que determinam o estado do processo para um tempo dado.

Classificação das variáveis

A depender do objetivo do modelo, uma variável poder ser considerada conhecida, desconhecida ou até mesmo um parâmetro.

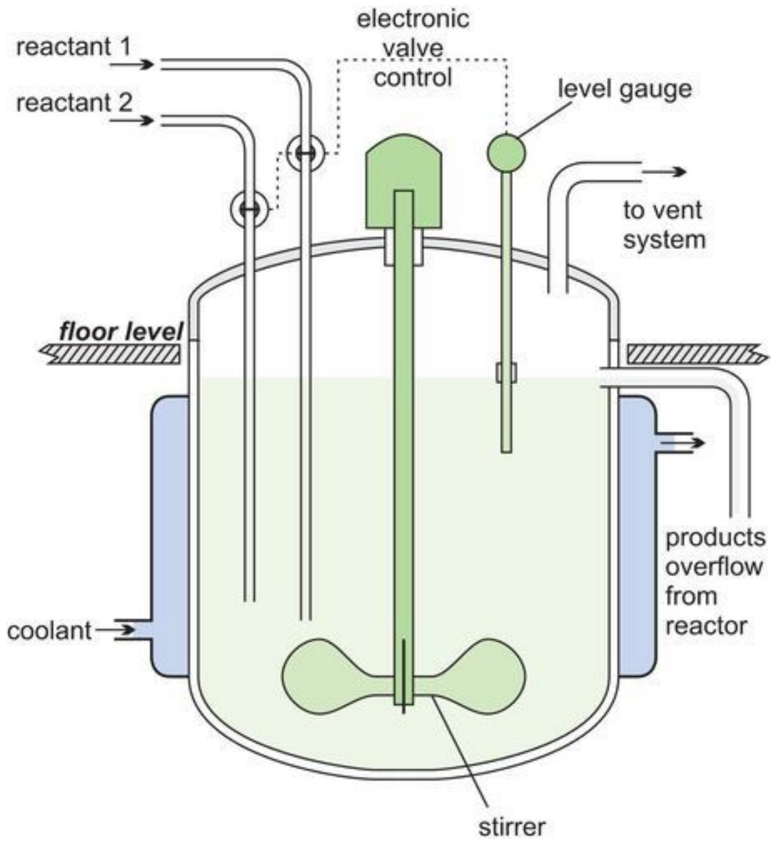
Por exemplo, em um modelo de um reator CSTR, a **variável volume** do reator será uma **variável calculada** se o modelo for utilizado para **o projeto do reator**.

Já se o modelo for utilizado para **estimar a conversão** de um reator existente, a **varável volume** do reator será uma **variável conhecida** ou até pode ser considerada um **parâmetro**.

Exemplo 1

Deseja-se acompanhar as conversões de todas as espécies reagentes envolvidas em uma reação em fase líquida e a volume constante, que é conduzida em um reator contínuo do tipo tanque agitado isotérmico. O sistema reacional é o seguinte:

$$A + 2B \rightarrow P$$



Exemplo 1

Os balanços de materiais de cada espécie são dados por:

$$V\frac{dC_A}{dt} = F_e C_{Ae} - F_s C_A + V r_A$$
$$V\frac{dC_B}{dt} = F_e C_{Be} - F_s C_B + V r_B$$
$$V\frac{dC_P}{dt} = F_e C_{Pe} - F_s C_P + V r_P$$

- V: volume reacional [m^3];
- C_i: concentração molar da espécie i [kmol/m^3];
- C_{ie}: concentração molar da espécie i na entrada [kmol/m^3];
- F_e: vazão volumétrica da corrente de entrada [m^3/h]
- F_s: vazão volumétrica da corrente de saída [m^3/h]
- r_i: taxa de geração da espécie i [kmol/(h.m^3)]
- t: tempo [h]

Exemplo 1

Admitindo-se que a taxa de reação de A por unidade de volume é de segunda ordem e função das concentrações de A e B, podemos escrever que:

$$r_A = -kC_AC_B$$

- k: constante de velocidade da reação [m³/(kmol.h)];

Agora, pela estequiometria, podemos escrever:

$$r_B = 2r_A$$

$$r_P = -r_A$$

Finalmente, as conversões podem ser calculadas segundo:

$$x_A = \frac{C_{Ae} - C_A}{C_{Ae}}$$

$$x_B = \frac{C_{Be} - C_B}{C_{Be}}$$

Exemplo 1

Para poder resolver o modelo é necessário também considerar as condições inicias tais que:

$$C_A(t=0) = C_{A0}$$
$$C_B(t=0) = C_{B0}$$
$$C_P(t=0) = C_{P0}$$

a) Identifique nesse modelo quais seriam os parâmetros, as variáveis conhecidas, as desconhecidas e dentre estas as variáveis de estado.

b) Realize a simulação das primeiras 5 horas sabendo que: $k = 0{,}5$; $C_{Ae} = C_{A0} = 1$; $C_{Be} = C_{B0} = 3$; $C_{Pe} = C_{P0} = 0$; $F_e = F_s = 3$; $V = 20$.

Exemplo 1 (solução)

a) Identifique nesse modelo quais seriam os parâmetros, as variáveis conhecidas, as calculadas e destas as variáveis de estado.

Parâmetros: k; V

Variáveis conhecidas: C_{Ae}; C_{Be}; C_{Pe}; F_e; F_s; C_{A0}; C_{B0}; C_{P0}

Variáveis calculadas: C_A; C_B; C_P; r_A; r_B; r_P; x_A; x_B

Variáveis de estado: C_A; C_B; C_P

Exemplo 1 (solução)

b) Realize a simulação das primeiras 5 horas sabendo que: $k = 0{,}5$; $C_{Ae} = C_{A0} = 1$; $C_{Be} = C_{B0} = 3$; $C_{Pe} = C_{P0} = 0$; $F_e = F_s = 3$; $V = 20$.

Ver Modelo e Simulação em EMSO!

Exemplo 1 (solução)

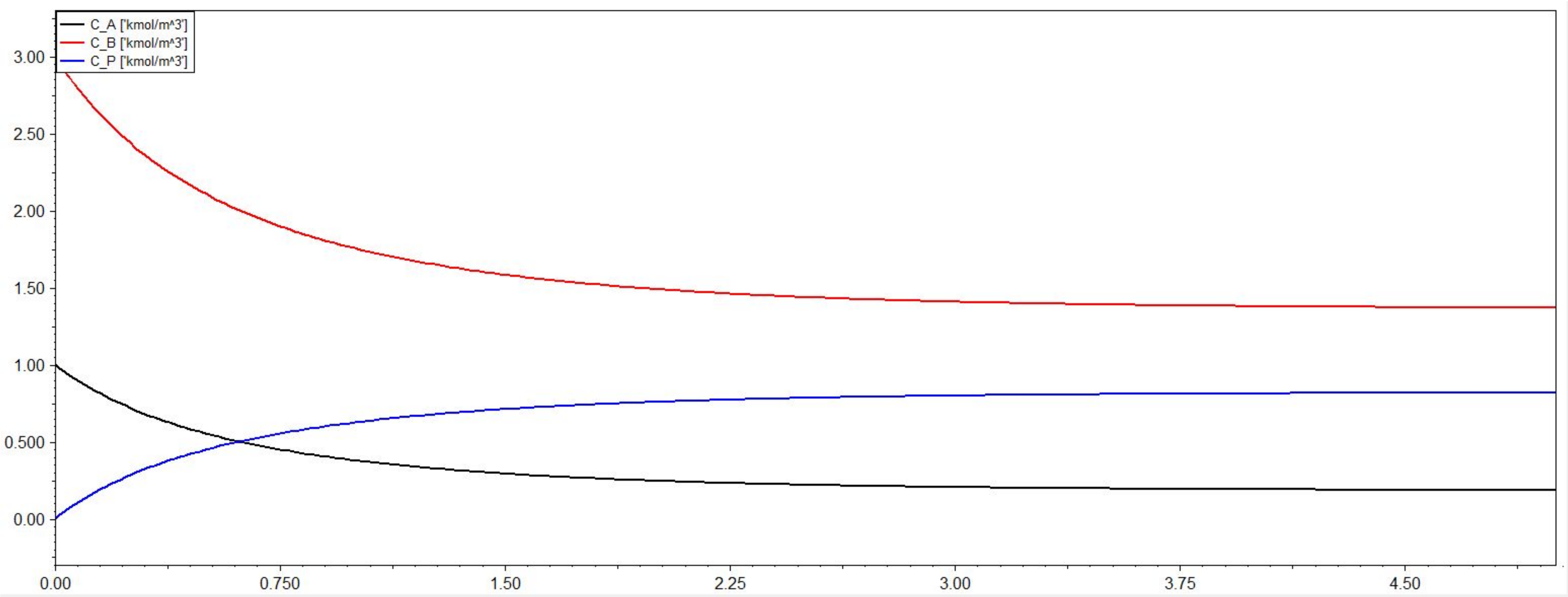
b) Realize a simulação das primeiras 5 horas sabendo que: $k = 0{,}5$; $C_{Ae} = C_{A0} = 1$; $C_{Be} = C_{B0} = 3$; $C_{Pe} = C_{P0} = 0$; $F_e = F_s = 3$; $V = 20$.

```
using "types";

Model CSTR

	PARAMETERS
	k as positive (Unit='m^3/(kmol*h)');
	V as positive (Unit='m^3');

	VARIABLES
	C_Ae as positive (Unit='kmol/m^3');
	C_Be as positive (Unit='kmol/m^3');
	C_Pe as positive (Unit='kmol/m^3');
	Fe as positive (Unit='m^3/h');
	Fs as positive (Unit='m^3/h');
	C_A as positive (Unit='kmol/m^3');
	C_B as positive (Unit='kmol/m^3');
	C_P as positive (Unit='kmol/m^3');
	r_A as Real (Unit='kmol/(h*m^3)');
	r_B as Real (Unit='kmol/(h*m^3)');
	r_P as Real (Unit='kmol/(h*m^3)');
	x_A as fraction;
	x_B as fraction;

	EQUATIONS

	V*diff(C_A) = Fe*C_Ae - Fs*C_A + V*r_A;

	V*diff(C_B) = Fe*C_Be - Fs*C_B + V*r_B;

	V*diff(C_P) = Fe*C_Pe - Fs*C_P + V*r_P;

	r_A = -k*C_A*C_B;

	r_B = 2*r_A;

	r_P = -r_A;

	x_A = (C_Ae - C_A) / C_Ae;

	x_B = (C_Be - C_B) / C_Be;

end
```

```
FlowSheet Reator

	DEVICES
	R as CSTR;


	SET
	R.k = 0.5*'m^3/(kmol*h)';
	R.V = 20*'m^3';

	SPECIFY
	R.C_Ae = 1*'kmol/m^3';
	R.C_Be = 3*'kmol/m^3';
	R.C_Pe = 0*'kmol/m^3';
	R.Fe = 3*'m^3/h';
	R.Fs = 3*'m^3/h';


	INITIAL
	R.C_A = 1*'kmol/m^3';
	R.C_B = 3*'kmol/m^3';
	R.C_P = 0*'kmol/m^3';

	OPTIONS
	Dynamic = true;
	TimeUnit = 'h';
	TimeStart = 0;
	TimeStep = 10/60;
	TimeEnd = 5;

end
```

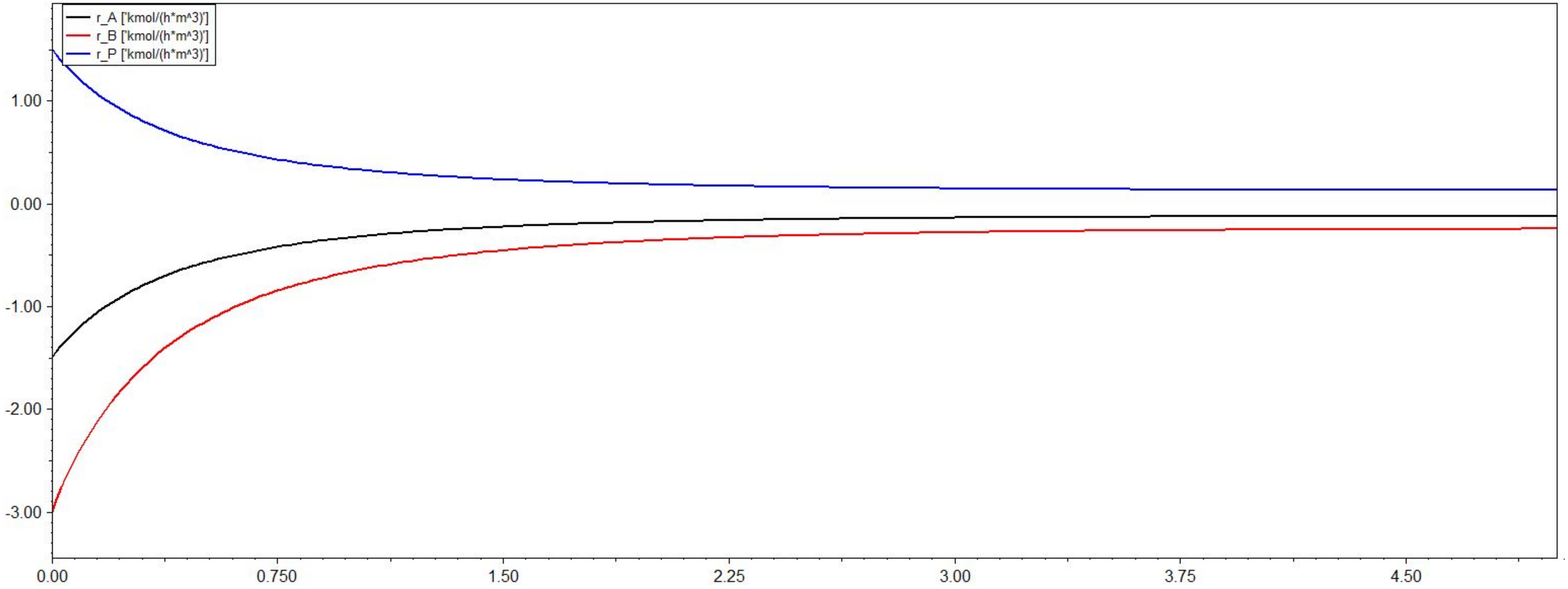
Exemplo 1 (solução)

b) Realize a simulação das primeiras 5 horas sabendo que: $k = 0{,}5$; $C_{Ae} = C_{A0} = 1$; $C_{Be} = C_{B0} = 3$; $C_{Pe} = C_{P0} = 0$; $F_e = F_s = 3$; $V = 20$.



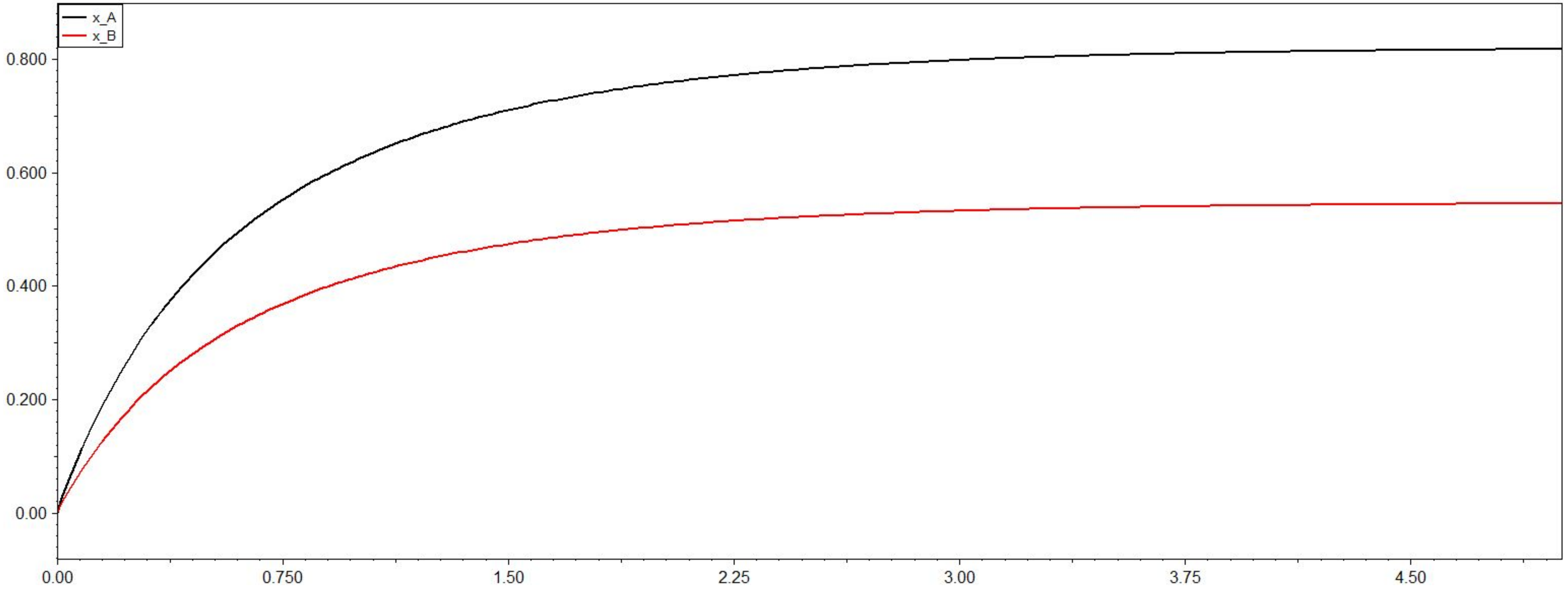
Exemplo 1 (solução)

b) Realize a simulação das primeiras 5 horas sabendo que: $k = 0{,}5$; $C_{Ae} = C_{A0} = 1$; $C_{Be} = C_{B0} = 3$; $C_{Pe} = C_{P0} = 0$; $F_e = F_s = 3$; $V = 20$.



Exemplo 1 (solução)

b) Realize a simulação das primeiras 5 horas sabendo que: $k = 0{,}5$; $C_{Ae} = C_{A0} = 1$; $C_{Be} = C_{B0} = 3$; $C_{Pe} = C_{P0} = 0$; $F_e = F_s = 3$; $V = 20$.



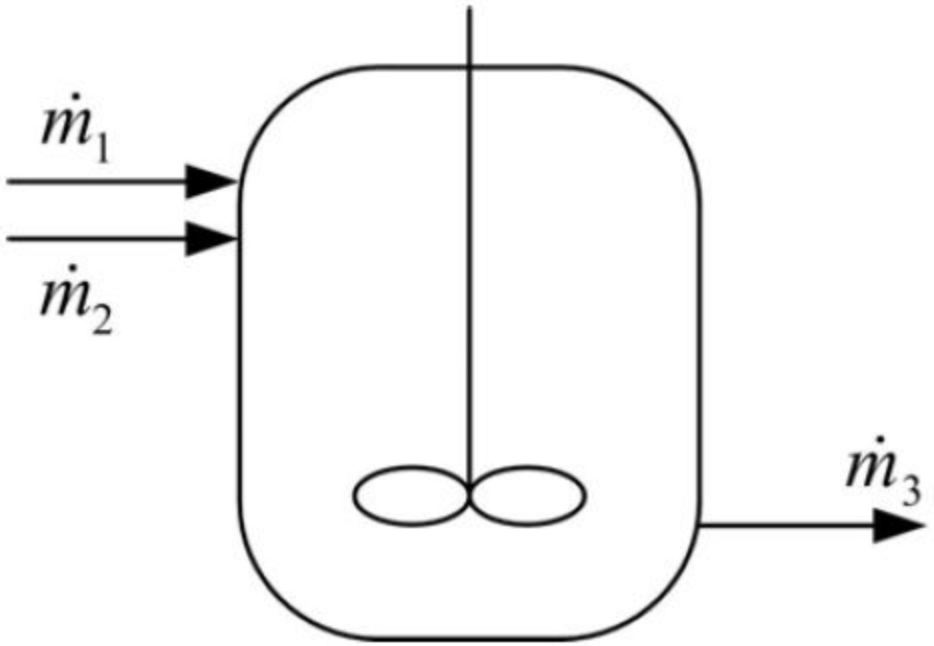
Modelos teóricos e empíricos

Modelo teórico: As equações que relacionam as diversas variáveis do processo são derivadas de pressupostos teóricos fundamentais, como leis de conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Os modelos teóricos derivam de modelos conceituais que procuram interpretar o fenômeno físico estudado.

Modelo empírico: As equações utilizadas para descrever as relações entre as diversas variáveis do problema são postuladas, não havendo qualquer pressuposto teórico que justifique a princípio a relação utilizada. O desenvolvimento de modelos empíricos depende completamente da obtenção de dados experimentais confiáveis e da criatividade do pesquisador.

Exemplo 2

Considere o problema da mistura continua, em estado estacionário, de dois correntes de processo:



Medições	m1 (kg/h)	m2 (kg/h)	m3 (kg/h)
1	1,0	2,0	3,1
2	2,0	2,0	3,9
3	2,0	1,0	2,9

Proponha um modelo teórico e um modelo empírico para este processo.

Exemplo 2 (solução)

Modelo teórico: Aplicação da lei de conservação da massa:

$$m_3 = m_1 + m_2$$

Observe que a relação teórica não é obedecida exatamente pelas medições experimentais. No primeiro caso, parece sair mais massa do que entra, enquanto no segundo e terceiro casos parece acontecer o contrário. Isso significa que o modelo teórico está errado?

Não necessariamente. Instrumentos estão sujeitos a pequenos erros de medida, já que não há precisão absoluta em nenhum processo de medição. Nesse caso, o problema não seria do pressuposto teórico.

Exemplo 2 (solução)

Modelo empírico: equação proposta a priori:

$$m_3^m = \alpha m_1^e + \beta m_2^e$$

em que α e β são parâmetros a serem estimados a partir dos dados experimentais utilizando o procedimento de mínimos quadrados. Ou seja, minimizando o quadrado dos erros entre a predição do modelo e a observação experimental:

$$F = \sum_{i=1}^{3} (m_{3i}^e - m_{3i}^m)^2 = \sum_{i=1}^{3} (m_{3i}^e - \alpha m_{1i}^e - \beta m_{2i}^e)^2$$

Exemplo 2 (solução)

Para obter o valor mínimo dos desvios fazemos:

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \sum_{i=1}^{3} 2(m_{3i}^e - \alpha m_{1i}^e - \beta m_{2i}^e)(-m_{1i}^e) = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = \sum_{i=1}^{3} 2(m_{3i}^e - \alpha m_{1i}^e - \beta m_{2i}^e)(-m_{2i}^e) = 0$$

$$\begin{cases} 16{,}7 = 9\alpha + 8\beta \\ 19{,}9 = 8\alpha + 9\beta \end{cases} \rightarrow \begin{matrix} \alpha = 0{,}8882 \\ \beta = 1{,}0882 \end{matrix}$$

$$m_3^m = 0{,}8882 m_1^e + 1{,}0882 m_2^e$$

Ver solução numérica em EMSO!

Exemplo 2 (solução)

```
using "types";

FlowSheet Misturador

    PARAMETERS
    alfa as Real;
    beta as Real;

    SET
    alfa =1;
    beta=1;

    VARIABLES
    m1 as positive (Unit='kg/h');
    m2 as positive (Unit='kg/h');
    m3 as positive (Unit='kg/h');

    EQUATIONS
    m3 = alfa*m1 + beta*m2;

    SPECIFY
    m1 = 1*'kg/h';
    m2 = 1*'kg/h';

    OPTIONS
    Dynamic = false;

end
```

```
MEASURE m1    m2    m3
UNIT    kg/h  kg/h  kg/h
DATA    1     2     3.1
        2     2     3.9
        2     1     2.9
```

```
Estimation Misturador_Est as Misturador

    ESTIMATE
    # PAR    START   LOWER   UPPER   UNIT
    alfa     1       -10     10;
    beta     1       -10     10;

    EXPERIMENTS
    # FILE                   WEIGTH
    "Aula01_Exemplo2.dat"    1;

    OPTIONS
    Dynamic = false;
    Statistics( Fit=true,
                Parameter=true,
                Prediction=true
              );
    Significance = 0.95;
    BiLateral = true;
    NumJac = false;

    NLPSolver(  File = "complex",
                #File = "ipopt_emso",
                RelativeAccuracy = 1e-6,
                AbsoluteAccuracy = 1e-8
              );

end
```

Exemplo 2 (solução)

Estimated Parameters: [alfa beta]
Parameter Estimatives: [0.888235 1.08823]
Parameter Confidences: [0.666047 0.666047]
Parameter Significances: [0.94371 0.954038]

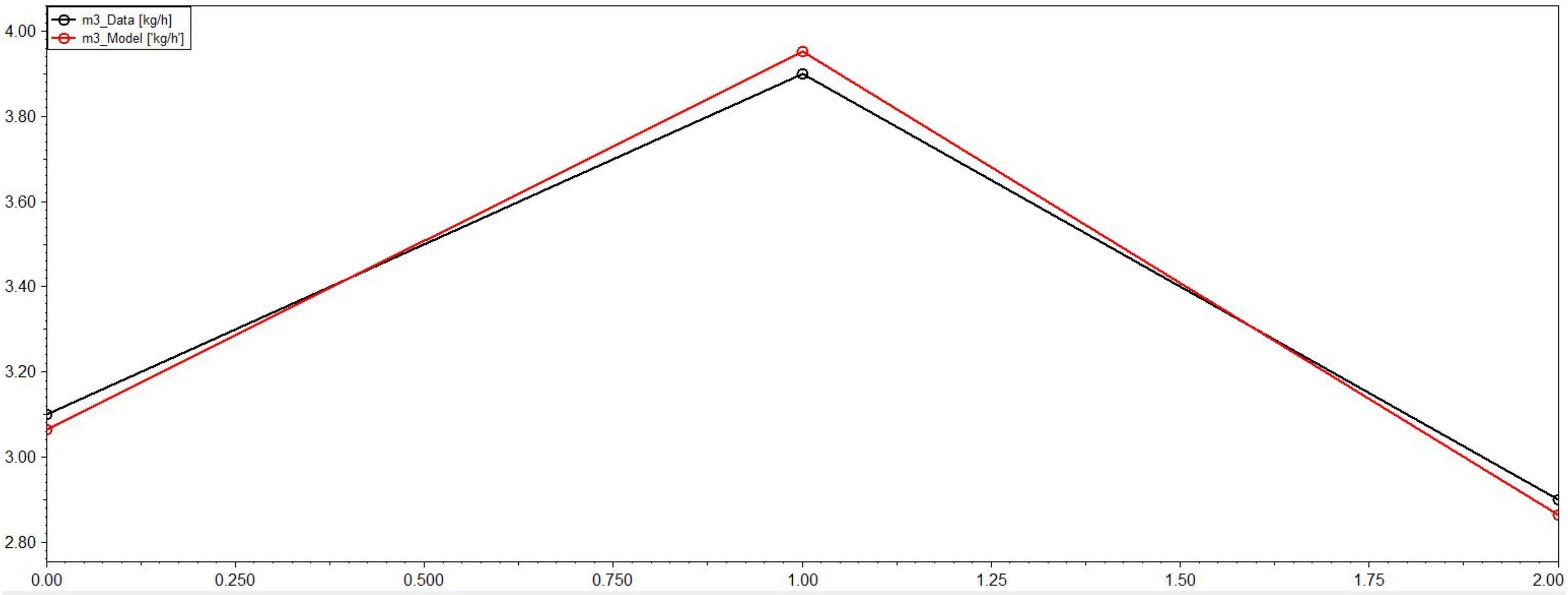
Parameter Correlations:
[1 -0.888889]
[-0.888889 1]

Parameter Covariances:
[0.00274775 -0.00244245]
[-0.00244245 0.00274775]

Fitted Variables: [m3]
Explained Variabilities (R2): [0.999447]
Significances: [0.943608]

Prediction Error Covariances:
[7.06726e-010 1.41345e-010 -9.42302e-011]
[1.41345e-010 5.88939e-010 1.41345e-010]
[-9.42302e-011 1.41345e-010 7.06726e-010]

Estimation of 'Misturador_Est' finished successfully in 0 seconds.



Exemplo 2 (solução)

Resumo dos resultados

Medições	m3 dado experimental (kg/h)	m3 modelo teórico (kg/h)	m3 modelo empírico (kg/h)
1	3,1	3,0	3,06
2	3,9	4,0	3,95
3	2,9	3,0	2,86

- Modelos teóricos não são necessariamente melhores que os modelos empíricos. Tudo depende da aplicação que seja dada para o modelo.
- No entanto, modelos teóricos usualmente permitem extrapolações muito mais confiáveis que aquelas obtidas com modelos empíricos.

Equações constitutivas e leis de conservação

Equações constitutivas: são aquelas que relacionam duas grandezas de um processo e contêm parâmetros. Alguns exemplos da Engenharia Química são:

- Equações de estado: $PV = nRT$
- Relações cinéticas: $k = k_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$
- Equações de dimensionamento: $Q = UA\Delta T$
- Relações de equilíbrio: $K_i = \frac{y_i}{x_i}$
- Escoamento através de válvulas: $F = C_V\, X \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho}}$

Equações constitutivas e leis de conservação

Leis de conservação: são o ponto de partida para quase a totalidade de modelos matemáticos teóricos utilizados nas engenharias:

- Lei de conservação da massa
- Lei de conservação da energia
- Lei de conservação da quantidade de movimento

Embora a lei de conservação da massa apresenta limitações para explicar os fenômenos quando existe grande velocidade/energia (neste caso aplica-se a Teoria de Relatividade, na qual massa e energia seriam manifestações de uma mesma grandeza mais fundamental), sua aplicação para os processos comuns da engenharia é totalmente válida, demonstrando que um modelo não precisa descrever totalmente a realidade para que seja útil na prática.

Exemplo 3

Desenvolva um modelo para descrever o esvaziamento de um tanque de água ao abrir a válvula do fundo. São conhecidas as seguintes informações.

- Área da seção transversal do tanque: A_t =10 m^2
- Área da abertura da válvula: A_v = 0,01 m^2
- Coeficiente da válvula: C_v = 0,5
- Altura inicial do líquido no tanque: h_0 = 15 m

Exemplo 3 (solução)

Balanço de massa:

$$\frac{dM}{dt} = F_e - F_s = 0 - F_s = -F_s = \rho\, Q_s$$

$$M = \rho V = \rho\,(A_t\, h)$$

$$\frac{d(\rho\, A_t\, h\,)}{dt} = \rho\, A_t \frac{dh}{dt} = -\,\rho\, Q_s$$

$$At\frac{dh}{dt} = -\,Q_s$$

Exemplo 3 (solução)

Equação de Bernoulli:

$$\frac{P_1}{\rho\, g} + \frac{v_1^2}{2g} + z_1 = \frac{P_2}{\rho\, g} + \frac{v_2^2}{2g} + z_2$$

- $P_1 = P_2 =$ 1 atm
- $v_1 \approx$ 0 m/s
- $z_1 = \mathrm{h}$
- $z_2 =$ 0 m

$$h = \frac{v_2^2}{2g}$$

$$v_2 = \sqrt{2gh}$$

$$Q_s = C_v\, A_v\, \sqrt{2gh}$$

Exemplo 3 (solução)

Parâmetros: A_t; A_v; C_v e g

Variáveis: h; V e Q_s

Equações:

$$V = A_t\, h$$

$$At \frac{dh}{dt} = -\, Q_s$$

$$Q_s = C_v\, A_v\, \sqrt{2gh}$$

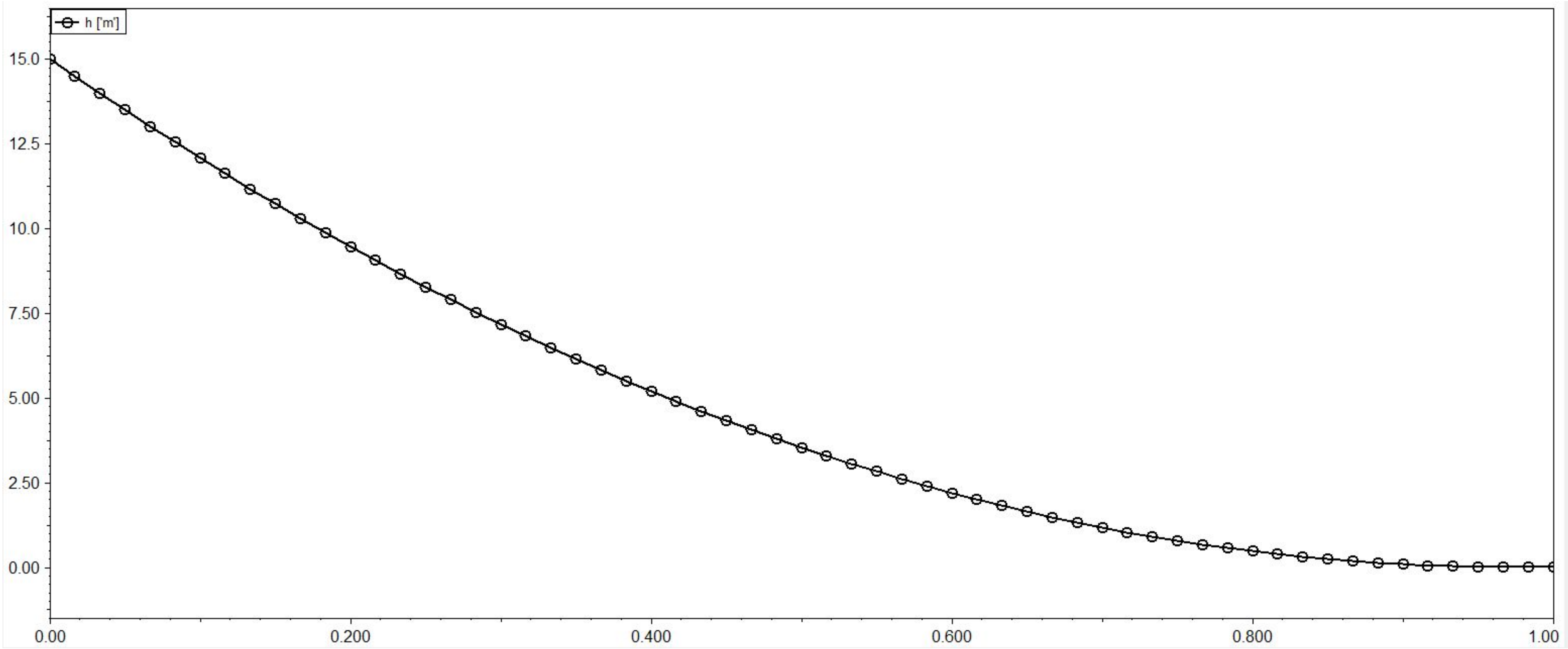
Ver implementação em EMSO!

Exemplo 3 (solução)

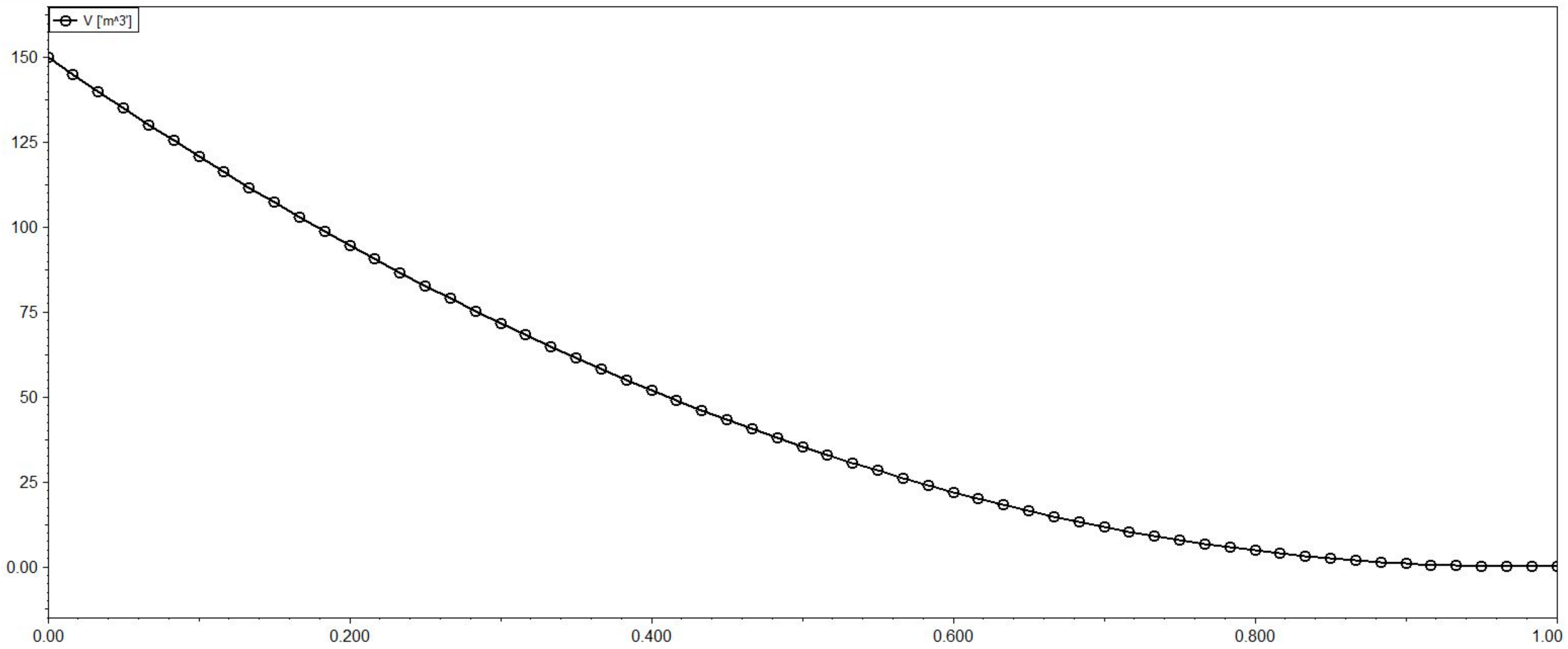
```
using "types";

Model TK_model

    PARAMETERS
    At as positive (Unit='m^2');
    Av as positive (Unit='m^2');
    Cv as positive;
    g as positive (Unit='m/s^2');

    VARIABLES
    h as positive (Unit='m');
    V as positive (Unit='m^3');
    Qs as positive (Unit='m^3/h');


    EQUATIONS

    V = At*h;

    At*diff(h) = - Qs;

    if h>0*'m' then
        Qs = Cv*Av*sqrt(2*g*h);
    else
        Qs = 0*'m^3/h';
    end

end
```

```
FlowSheet TK_sim

    DEVICES
    TK as TK_model;

    SET
    TK.At = 10*'m^2';
    TK.Av = 0.01*'m^2';
    TK.Cv = 0.5;
    TK.g = 9.81*'m/s^2';

    INITIAL
    TK.h = 15*'m';

    OPTIONS
    Dynamic = true;
    TimeUnit = 'h';
    TimeStart = 0;
    TimeStep = 1/60;
    TimeEnd = 1;

end
```

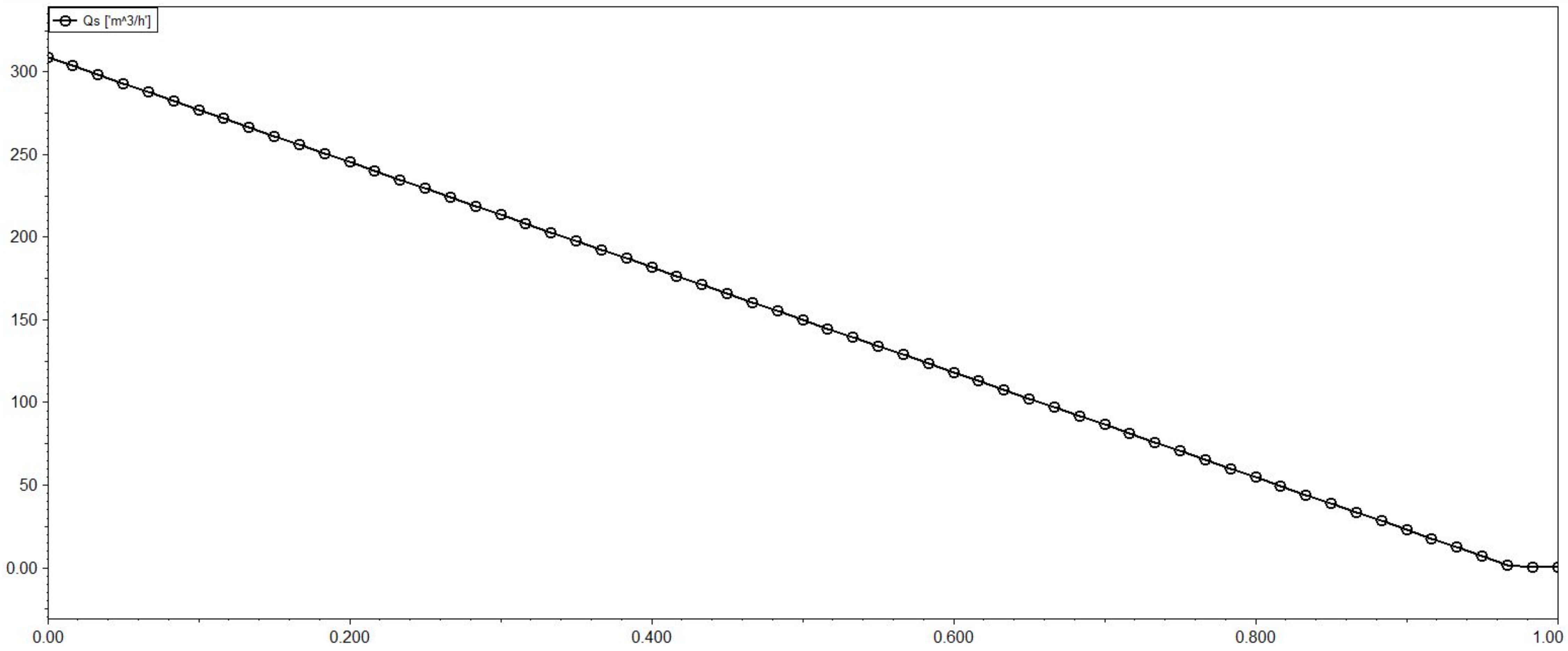
Exemplo 3 (solução)



Exemplo 3 (solução)



Exemplo 3 (solução)



Dúvidas?

Recados importantes

- Próxima aula: Modelagem matemática (parte 2)

- Os slides desta aula estarão disponíveis no Classroom da disciplina.

“Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção.”

Paulo Freire