VETOR

Equações Diferenciais Estocásticas na Engenharia Química

Stochastic Differential Equations in Chemical Engineering

Ardson dos S. Vianna Jr.[1,†], Christian Junior de Oliveira[1]

[1] *Departamento de Engenharia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil*
[†]**Autor correspondente:** ardson@usp.br

Resumo

O processo de geração de um modelo matemático deve ter como resultado uma simulação que represente o conjunto de dados experimentais. Diversos fenômenos na natureza apresentam flutuações erráticas que são fenomenológicas. Um exemplo significativo é a trajetória que desenvolve um pólen que se movimenta na superfície de um rio, o movimento browniano. A engenharia química engloba diversos itens que são avaliados por processos estocásticos como otimização e controle de processos, difusão e cinética de reações químicas. No presente trabalho são apresentados conceitos fundamentais relacionados com equações diferenciais estocásticas, alguns exemplos clássicos e um em engenharia química. Para gerar as trajetórias amostrais foi usada a linguagem de programação aberta Python, especificamente a biblioteca sdeint do PyPI.

Palavras-chave

Trajetórias amostrais • Python • Modelagem e Simulação

Abstract

The process of generating a mathematical model should present as a result a simulation, which must represent the experimental data. Several phenomena in nature show erratic fluctuations that are phenomenological. An expressive example is a trajectory that pollen follows on the surface of a river, the Brownian movement. Chemical Engineering encompasses several issues that are assessed considering stochastic processes, such as process optimization and control, diffusion, and chemical kinetics. In the present work, fundamental concepts that are related to stochastic differential equations are exposed, as well as some classical examples and one in Chemical Engineering. To generate the sample paths, an open-source Python-based library was used, specifically the PyPI sdeint library. An open-source tool by Python was used, viewing to generate the sample paths, the Python programming language, specifically the PyPI sdeint algorithm.

Keywords

Sample paths • Python • Modeling and Simulation

1 Introdução

A natureza apresenta diversos fenômenos que não seguem o determinismo. Um exemplo significativo é a trajetória que um pólen desenvolve na superfície de um rio. Isto foi observado por Brown e este movimento leva seu nome, movimento browniano [1].

Os processos estocásticos aparecem em diversas situações da engenharia [1]: ruídos em sistemas eletrônicos, turbulência, fluxo em meios porosos, sistemas presa-predador. E também na sociedade, preço de ações no mercado, eletrocardiograma, estoques, etc.

Mas, o que são processos estocásticos? Uma definição simples para processos estocásticos seria um conjunto de variáveis aleatórias indexadas a uma variável (geralmente a variável tempo). Fazendo um paralelo com o caso determinístico, onde uma função f(t) toma valores bem definidos ao longo do tempo, um processo estocástico toma valores aleatórios ao longo do tempo [2]. O exemplo mais simples deste tipo de fenômeno é acompanhar o número de carros presentes em um estacionamento de supermercado. Este número sempre muda ao longo do tempo.

O termo chave *stochastics in chemical engineering* apresentou aproximadamente 22.600 resultados em 2020. Por exemplo, trabalhos apresentaram estudos envolvendo processos estocásticos, avaliando reações e processos difusivos [3-8]; a otimização de processos [9-10]; o controle de processos [11]; e a dinâmica de partículas [12]. Em cada um destes trabalhos foram aplicadas as devidas ferramentas, como solução de equações diferenciais estocásticas, aplicação de algoritmos de otimização e estratégias de controle.

O objetivo deste trabalho é apresentar processos estocásticos através de exemplos, sem se aprofundar na teoria. Para isso, são apresentadas trajetórias amostrais para algumas equações diferenciais estocásticas (EDE) clássicas e um balanço de demanda bioquímica de oxigênio. Para compreender estas equações, também são apresentados alguns conceitos relacionados com o tema. As trajetórias em si são geradas usando o programa sdeint do PyPI [13], ferramenta Python.

2 Fundamentos

As equações diferenciais estocásticas (EDE) fazem parte de um grupo expressivo da matemática que são os processos estocásticos. Sobre estes processos, Tomé e Oliveira [14] apresentam uma ideia bastante interessante relacionada com isso: “As flutuações erráticas ou de caráter irregular, tanto macroscópicas quanto microscópicas, são espontâneas e inerentes aos fenômenos da natureza.” Portanto, é um comportamento fenomenológico e não oriundo de erros experimentais.

Uma definição formal para processos estocásticos é um conjunto de variáveis aleatórias indexadas a uma variável (de forma geral o tempo), que pode ser representado por $\{X(t), t \in T\}$. Os valores $X(t)$ são os estados, T é o conjunto de tempos t e X é o espaço de estados [2].

Os processos estocásticos podem ser a parâmetros discretos ou a parâmetros contínuos. Um exemplo significativo de processos discretos é o percurso aleatório. As cadeias de Markov são processos em tempos discretos [1].

Uma forma de tratar eventos discretos é por trajetórias amostrais. Aquela linha acidentada identificada com o movimento browniano é uma trajetória amostral. Nelson [15] aponta as seguintes observações sobre trajetórias amostrais:

1. Trajetória amostral é um registro de um comportamento dependente do tempo de um sistema.
2. Decomposição amostral por trajetórias as utiliza como entradas de uma lógica.
3. Simulação gera novas trajetórias amostrais a partir de parâmetros.
4. A análise retira medidas de performance do sistema a partir das trajetórias.

São apresentadas na Fig. 1 três trajetórias amostrais para o movimento browniano.

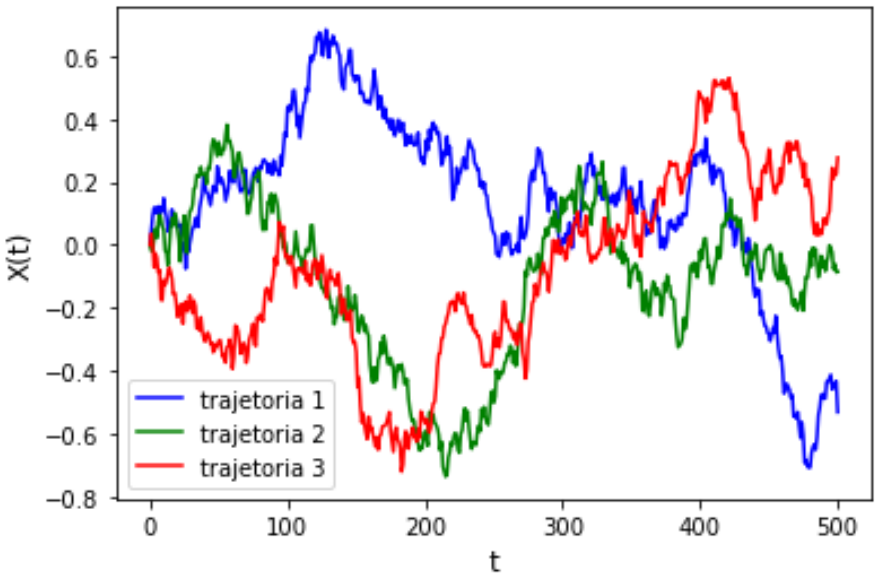


Figura 1: Três trajetórias amostrais para o movimento browniano.

3 Equações Diferenciais Estocásticas

Nesta seção são apresentados exemplos de equações diferenciais estocásticas conhecidas na literatura. Uma equação diferencial estocástica tem, de modo geral, uma forma semelhante à seguinte equação:

$$dX = F\,dt + G\,dW, \tag{1}$$

em que X é o processo estocástico, t é o tempo e W é um ruído ou processo de Wiener, termo que carrega a natureza aleatória do fenômeno no modelo. F e G são funções que determinam a relevância da dependência de X com o tempo e com o ruído.

3.1 Equação de Langevin

O ponto de partida para a compreensão das EDEs é a equação de Langevin. Esta equação gera trajetórias amostrais para o movimento browniano, movimento que o pólen desenvolve em uma superfície líquida. Os fundamentos que regem este fenômeno são os da Física Fundamental, balanço de forças e segunda Lei de Newton. Na superfície do rio, age sobre o pólen, considerado como partícula, somente a força de arraste (F_a), dado pela Eq. (2):

$$F_a = -6\,\pi\,\mu\,D_P\,v, \tag{2}$$

onde F_a é a força de Stokes, μ é a viscosidade do fluido, D_P é o diâmetro da partícula considerada esférica e v é a velocidade da partícula.

Mas, este modelo não representa as trajetórias que estão na Figura 1, ou seja, o que é observado experimentalmente. Langevin acrescentou um termo, ξ, que considera os choques entre o pólen e as moléculas superficiais de água, de natureza estocástica, Eq. (3):

$$F_R = -6\,\pi\,\mu\,D_P\,v + \xi = m\,\frac{dv}{dt}. \tag{3}$$

Aplicando- se a segunda lei de Newton, chega-se à equação de Langevin, uma EDE que gera as trajetórias para o movimento browniano. Observe que a equação é composta por uma parte determinística, $-6\,\pi\,\mu\,D_P\,v$, e uma parte estocástica, ξ.

Esta equação com algumas manipulações chega à forma apresentada anteriormente $dX = F\,dt + G\,dW$. Os detalhes da solução desta equação podem ser encontrados em outras referências [2,8,9].

3.2 Movimento browniano geométrico

O movimento browniano geométrico é dado pela seguinte EDE:

$$\begin{cases} dX = r\,X\,dt + \sigma\,X\,dW \\ \qquad t = 0, \quad X = X_0 \end{cases}, \tag{4}$$

sendo r e μ parâmetros do modelo e X_0 é a condição inicial.

Este modelo também tem como objetivo precificar derivativos, é o conhecido modelo de Black-Sholes [1-2].

3.3 Processo de Ornstein-Uhlenbeck

Um modelo muito conhecido em Econometria, utilizado frequentemente para modelar a curva de juros, é o Modelo de Vasicek [16]. Este considera que a curva de juros retorna no longo prazo um valor médio. É também conhecido como o Processo de Ornstein-Uhlenbeck [1], e é dado pela seguinte EDE, na Eq. (5):

$$\begin{cases} dX = -\theta(\mu - X)\,dt + \sigma\,dW \\ \qquad t = 0, \quad X = X_0 \end{cases}, \tag{5}$$

sendo θ, μ e σ parâmetros do modelo e X_0 é a condição inicial.

Este modelo também simula taxas de câmbio e preços de *commodities*. O parâmetro μ representa o equilíbrio. σ é o grau de volatilidade causado por choques, θ é a taxa pela qual estes choques se dissipam e a variável X reverte à média, μ.

3.4 Aplicação em Engenharia Química

Aqui é analisada a curva de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em meio aquático. A DBO é a quantidade de oxigênio consumida na degradação da matéria orgânica no meio por processos biológicos, em miligramas por litro. O modelo determinístico é um balanço simples (entra)- (sai) = acumula [8], ver Eq. (6):

$$\frac{dB}{dt} = -K_1 B + S_1, \tag{6}$$

onde B é a DBO, t é o tempo, $\overline{K}_1$ é a velocidade especifica média de reação de 1ª ordem, dia^{-1}, com variância $\sigma^2\,\overline{K}_1^2$e S_1 é uma fonte ou sumidouro que possa ter eventualmente ao longo do fluxo, mg/L.

O modelo estocástico surge ao se considerar incerteza para o parâmetro K_1. Os autores [8] consideraram que pode ser representado por um ruído branco, ou seja, normalmente distribuído com variância $\sigma^2\,\overline{K}_1^2$. O modelo estocástico pode ser representado por:

$$dB_t = (S_1 - B_t\,\overline{K}_1)\,dt + \sigma\,B_t\,\overline{K}_1\,dW. \tag{7}$$

Os autores indicam que a equação de Itô equivalente ao modelo é dado pela Eq. (8) [8]:

$$dB_t = \left(S_1 - B_t\,\overline{K}_1 + \frac{1}{2}\,\sigma^2\,\overline{K}_1^2\,B_t\right)\,dt + \sigma\,B_t\,\overline{K}_1\,dW, \tag{8}$$

onde B_t é a DBO, $\overline{K}_1$ é a velocidade especifica média da reação, em dia^{-1}, com variância $\sigma^2\,\overline{K}_1^2$,

4 Método

As trajetórias são geradas pelo algoritmo sdeint do PyPI [12]. É uma coleção de algoritmos numéricos para integrar EDE por fórmula de Itô e Stratonovich. que engloba: o algoritmo de Euler-Maruyama para equações de Itô; o algoritmo de Stratonovich-Heun para equações de Stratonovich; o algoritmo Runge-Kutta forte com Rößler2010 de ordem 1.0 para equações de Itô e o algoritmo de Platen-Kloeden implícito de ordem 1.0.

Aqui só é usado o algoritmo de Euler-Maruyama para equações de Itô. As funções F e G da Eq. (1) são identificadas e as trajetórias são geradas. Com isso, é possível simular os diversos modelos que foram citados no presente trabalho.

O ambiente de desenvolvimento integrado (*Integrated Development Environment* - IDE) usado foi a Spyder versão 5.0.0, que permite o desenvolvimento de scripts em Python e a utilização de diversas bibliotecas disponíveis na internet, como a sdeint do PyPI.

5 Resultados e Discussão

As trajetórias para a Equação de Langevin estão na Fig. 1, sendo F(X,t) = - X e G(X,t)=0,8. Para o movimento browniano geométrico**,** ou modelo de Black-Sholes, F(X,t) = $a\ X$ e G(X,t)= b X.

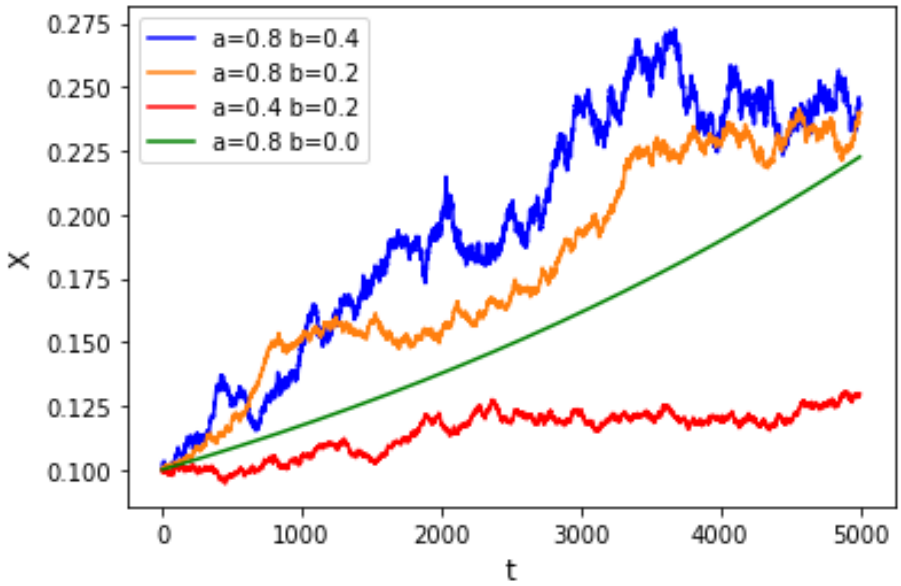


Figura 2: Quatro trajetórias amostrais para o movimento browniano geométrico.

A Fig. 2 apresenta quatro trajetórias amostrais com valores diferentes de a e b, chamados de arraste (*drift*) e a volatilidade, σ. Quanto maior o valor de σ, maiores são as flutuações em torno da linha média. Caso este valor fosse igual a zero – linha verde, não há oscilações, representa o modelo determinístico.

Para o processo de Ornstein-Uhlenbeck**,** F(X,t) = $-\ \theta(\mu - X)$ e G(X,t)= σ

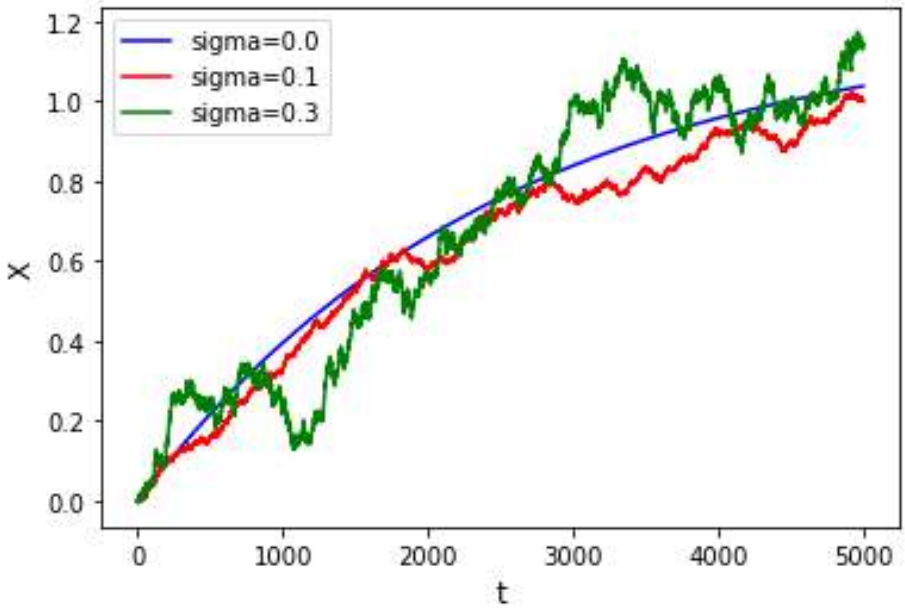


Figura 3: Três trajetórias amostrais para o movimento o processo de Ornstein-Uhlenbeck para θ=1, μ=1,2 e σ=0; 0,1 e 0,3.

Para o processo de Ornstein-Uhlenbeck é desenvolvida uma análise paramétrica para σ, volatilidade. A Fig. 3 mostra o resultado da realização de três processos com volatilidades em ordem crescente. A primeira realização possui σ=0, linha azul, não há flutuações, por isso é um processo determinístico. Depois valores crescentes de volatilidade, linhas vermelha e verde. Onde quanto maior, maiores são as oscilações das trajetórias.

Para a DBO no córrego, $F(B_t,t) = \left(S_1 - B_t \bar{K}_1 + \frac{1}{2}\sigma^2 \bar{K}_1^2 B_t\right)$ e $G(B_t,t) = -\sigma B_t \bar{K}_1$.

O termo fonte, S_1, determina a concavidade da curva. Se não há fonte, S_1=0, a curva sempre decresce e é côncava para cima. Mas, se há S_1>0, a curva passa a ser côncava para baixo. Para a volatilidade igual a zero, σ=0, o modelo determinístico é regenerado. O termo $\frac{1}{2}\sigma^2 \bar{K}_1^2 B_t$ deve ser adicionado para considerar a integração por processo de Itô.

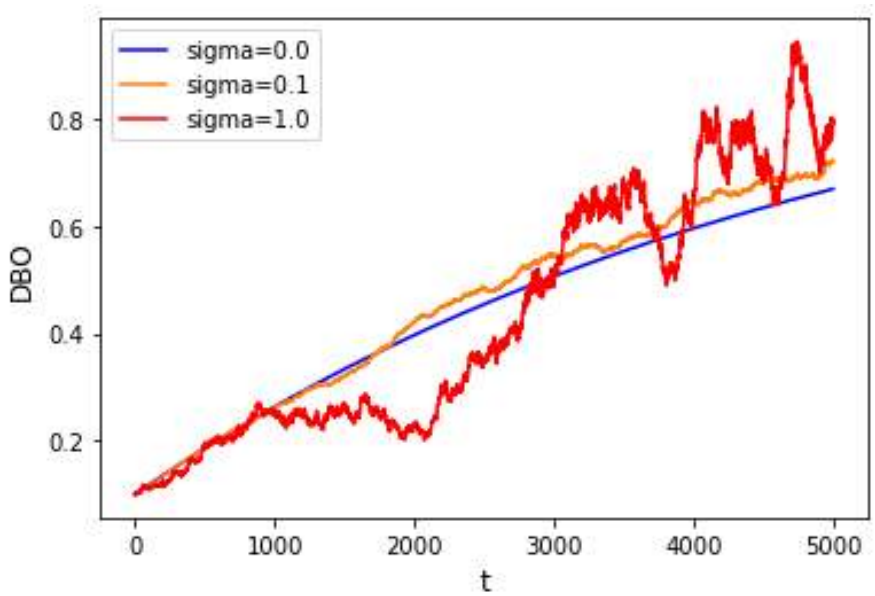


Figura 4: Três trajetórias amostrais para a DBO, S_1=1, $\bar{K}_1 = 1.0$, $Bt(0)$=0,1, σ=0; 0,1; 1.

As simulações indicam que o modelo é composto por uma contribuição determinística, o primeiro termo do lado direito, e uma contribuição estocástica, o segundo termo do lado direito. Por isso, é possível gerar um parâmetro auxiliar, que é o estado estacionário determinístico, Eq. (9):

$$B_t^{SS} = \frac{S_1}{\bar{K}_1 + \frac{1}{2}\,\sigma^2\,\bar{K}_1^2} \tag{9}$$

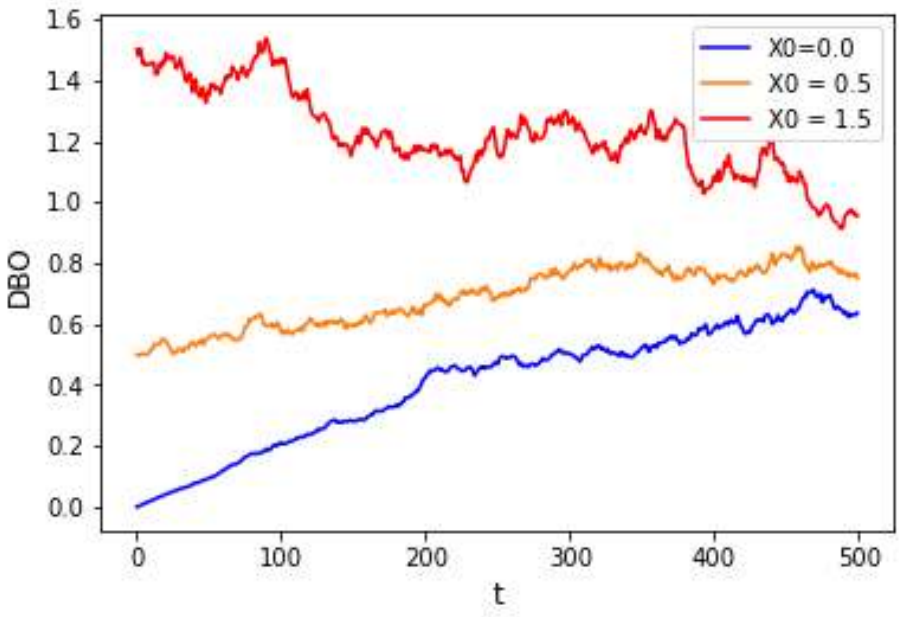


Figura 5: Três trajetórias amostrais para a DBO, S_1=1, $\bar{K}_1 = 1$, σ=0,3, $Bt(0)$=0; 0,5; 1,0.

A Fig. 5 apresenta como o modelo responde a mudança da condição inicial $Bt(0)$. O estado estacionário calculado aqui é igual a 0,96. As trajetórias que iniciaram com valores menores que o estacionário tiveram suas trajetórias com taxa crescente. Já com $Bt(0)$=1,5, a trajetória apresentou taxa decrescente. Aqui fica demonstrado como o método pode ser explorado. Ao se variar os diversos parâmetros, é possível concluir sobre o comportamento do modelo.

À princípio, a Eq. (7) parece ser um processo de Ornstein-Uhlenbeck, mas não o é, porque a volatilidade é igual a $-\sigma\,B_t\,\bar{K}_1$. Na verdade, trata-se de um processo Chan-Karolyi-Longstaff-Sanders (CKLS), que tem volatilidade igual a $-\sigma\,B_t\,\bar{K}_1$ ou seja, a volatilidade é $\sigma\,X^{\gamma}dW_t$, onde γ pode ser igual a 1/2 ou 1 [17]. No entanto, este processo também reverte a média. Contudo, os próprios autores avaliam se alguns caminhos amostrais podem tender a valores maiores do que a média [4].

6 Conclusões

A ampla quantidade de bibliotecas disponíveis em Python possibilita simular fenômenos complexos, como as equações diferenciais estocásticas. É claro que são ferramentas e cabe ao usuário o conhecimento teórico do item; contudo, não há a necessidade do desenvolvimento da matemática relacionada com o método.

Aqui, a ferramenta sdeint foi aplicada na solução de EDEs clássicas como Langevin, movimento browniano geométrico e o processo de Ornstein-Uhlenbeck. Especificamente para a engenharia química, foi simulada a demanda bioquímica de oxigênio em um córrego que apresenta comportamento estocástico.

A ferramenta possibilita gerar diversas trajetórias amostrais ao se variar os parâmetros do modelo, ou seja, permite uma avaliação paramétrica do mesmo. Isto permite uma compreensão mais profunda do fenômeno físico, neste caso, que apresentam comportamento estocástico.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado parcialmente pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior – Brasil (Capes) – finance code 001.

Referências

[1] C. W. Gardiner, *Handbook of stochastic methods*. 3rd ed., Berlin: Springer, 1994.

[2] A. S. Vianna Jr., *Equações Diferenciais*, São Paulo, Brasil: Blucher, a ser publicado. ISBN: 9786555062816

[3] D.T. Gillespie, "Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions." *The Journal of Physical Chemistry* vol. 81., no. 25, pp 2340-2361, 1977. Disponível em: https://doi.org/10.1021/j100540a008

[4] E.L. Haseltine, e J.B. Rawlings, "Approximate simulation of coupled fast and slow reactions for stochastic chemical kinetics", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no 15, pp. 6959-6969, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1063/1.1505860

[5] D.T. Gillespie, "Stochastic Simulation of Chemical Kinetics", *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, pp. 35–55, 2007. Disponível em: https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104637

[6] A.S. Vianna Jr., e J. Nichele, "Modeling an annular flow tubular reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 65, n. 14, pp. 4261-4270, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.04.016

[7] C.S.M. Nakama, A.F. Siqueira, e A.S. Vianna Jr., "Stochastic axial dispersion model for tubular equipment", *Chemical Engineering Science*, vol. 171, pp. 131-138, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.05.024

[8] J. G. M. Schoenmakers, A. W. Heemink, K. Ponnambalam, e P. E. Kloeden, "Variance reduction for Monte Carlo simulation of stochastic environmental models", *Applied Mathematical Modelling*, vol. 26, pp.785-795, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0307-904X(01)00091-9

[9] R.M. Apap, e I.E. Grossmann, "Models and computational strategies for multistage stochastic programming under endogenous and exogenous uncertainties", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 103, pp. 233-274, 2017. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.11.011

[10] V. Goel, e I.E. Grossmann, "A stochastic programming approach to planning of offshore gas field developments under uncertainty in reserves", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 28 no. 8, pp. 1409-1429, 2004. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2003.10.005

[11] T.A.N. Heirung, J.A. Paulson, J. O'Leary, e A. Mesbah, "Stochastic model predictive control—how does it work?, *Computers & Chemical Engineering*, vol. 114, pp. 158-170, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.10.026

[12] M. Goodson, e M. Kraft, M. "An efficient stochastic algorithm for simulating nano-particle dynamics". *Journal of Computational Physics*, vol. 183, no. 1, pp. 210-232, 2002. Disponível em: https://doi.org/10.1006/jcph.2002.7192

[13] Disponível em: https://pypi.org/project/sdeint/.

[14] T. Tomé, M.J. de Oliveira, *Dinâmica estocástica e irreversibilidade*, São Paulo, Brasil: Edusp, 2001.

[15] B.L. Nelson, *Stochastic Modeling*: *Analysis & Simulation*, Dover, 2010.

[16] O. Vasicek, "An equilibrium characterization of the term structure". *Journal of Financial Economics*, vol. 5, no. 1, pp. 177-188, 1977. Disponível em: https://doi.org/10.1016/0304-405X(77)90016-2

[17] S. Kokabisaghi, E.J. Pauwels, K Van Meulder e A.B. Dorsman. "Are These Shocks for Real? Sensitivity Analysis of the Significance of the Wavelet Response to Some CKLS Processes". *International Journal of Financial Studies*, vol. 6, no. 76, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ijfs6030076