

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Nova Metodologia para Análise de
Identificabilidade e Estimação de
Parâmetros de Modelos Fenomenológicos**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Viviane Rodrigues Botelho

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Nova Metodologia para Análise de Identificabilidade e Estimação de Parâmetros de Modelos Fenomenológicos

Viviane Rodrigues Botelho

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração:

Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa:

Engenharia de Sistemas – Projeto, Simulação,
Modelagem, Controle e Otimização de Processos.

Orientador:


Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Porto Alegre

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Nova Metodologia para Análise de Identificabilidade e Estimação de Parâmetros de Modelos Fenomenológicos*, elaborada por Viviane Rodrigues Botelho, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.


Comissão Examinadora:



Prof. Argimiro Resende Secchi – COPPE/UFRJ



Prof. Marcelo Farenzena - DEQUI/UFRGS



Dra. Luciane Ferreira Trierweiler - Trisolutions

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus, que me deu capacidade e força para chegar ao fim desta etapa, e com muita vontade de seguir em frente.

A minha família: Minha mãe (Tania) pelo amor incondicional, carinho e compreensão, estando sempre ao meu lado e me ajudando encarar todas as adversidades com fé e otimismo, meu pai (Gilberto) pelo apoio em todos os momentos, meus irmãos (Victor e Luciana), pela amizade e por todos os momentos de alegria. Vocês são a minha fortaleza! Tudo que conquistei até hoje só foi possível porque vocês estiveram sempre comigo. Amo muito vocês!

Ao meu noivo (Anderson) pelo companheirismo. Não há nada melhor do que ter alguém que seja capaz de nos compreender de verdade através de apenas algumas palavras ou gestos. Amor é cuidado, amor é carinho, mas amor também é amizade e é por isso que agradeço por te ter ao meu lado!

Ao meu orientador, Jorge Otávio Trierweiler a quem tenho muito respeito. Obrigada pela paciência e dedicação e pela disponibilidade de me direcionar nesta trajetória, sempre com muita competência.

Aos colegas do GIMSCOP, pelo incentivo no trabalho bem como pelos momentos de descontração. Também gostaria de agradecer ao PPGEQ por me conceder a oportunidade de realizar este trabalho e ao CNPQ e a CAPES/REUNI pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço aos meus colegas e amigos, que compartilharam comigo essa caminhada e estiveram sempre na torcida pela realização deste trabalho.

Resumo

A identificação de modelos consiste na atividade de construir modelos matemáticos representativos de sistemas reais. Diversas técnicas estão disponíveis para a sua realização, as quais dependem do nível de informação preliminares disponíveis referentes ao sistema em estudo. Neste trabalho técnicas de identificação caixa-cinza, as quais utilizam estruturas de modelos fenomenológicos e dados experimentais foram estudadas, dando enfoque a duas etapas principais: análise de identificabilidade e estimação de parâmetros. A análise de identificabilidade é uma ferramenta fundamental na identificação e deve preceder a etapa de estimação dos parâmetros. Seu objetivo é verificar, a partir de uma estrutura e de dados experimentais quais parâmetros de um modelo podem ser identificados. Neste trabalho as principais metodologias disponíveis na literatura foram analisadas. Posteriormente, foi desenvolvida uma nova metodologia, fundamentada em conceitos de teoria de controle, a qual visa suprir as limitações inerentes aos demais métodos estudados. A estimação dos parâmetros foi realizada considerando dois métodos de otimização dinâmica distintos: o método *single-shooting* e método simultâneo. Além disso, nesta mesma etapa diferentes formulações de função objetivo foram testadas, verificando o efeito da minimização do quadrado da derivada do erro e comparando com a abordagem tradicional, a qual não faz uso da derivada. Para ilustrar e testar a aplicação das metodologias, dois estudos de caso foram analisados: Reator de Fermentação Alcólica Contínua e Reator Semi-Batelada de Williams-Otto. Em ambos os casos, os dados experimentais foram gerados a partir da simulação do modelo sob parâmetros, condições operacionais e inferências conhecidas, a fim de se verificar o efeito de cada uma destas peculiaridades. Para consolidar os estudos desenvolvidos, uma aplicação real também foi testada através da identificação do modelo de um reator de polimerização de PEAD utilizando dados de uma planta industrial.

Abstract

Model identification is the activity of constructing representative mathematical models of real systems. Several techniques are available for its completion, which depend on the level of information available about the studied system. In this work techniques for gray-box identification, which use both phenomenological models and experimental data, were studied by focusing on two main steps: identifiability analysis and parameter estimation. Identifiability analysis is a fundamental tool in the identification process and must precede the parameter estimation. Your goal is to verify, from a model structure and experimental data which parameters of a model can be identified. In this work the most important methodologies available in the literature were analyzed. Subsequently, a new methodology was developed, based on concepts of control theory, which aims to overcome the limitations inherent in other methods. The parameters estimation was made considering two distinct dynamic optimization methods: the single-shooting method and simultaneous method. Furthermore, in this same step, several formulations of objective function were tested, checking the effect of minimizing the square of the derivative of the error when compared to the traditional approach, which does not make use of the derivative. To elucidate the methodology, two case studies were proposed: Continuous Alcoholic Fermentation Reactor and Williams-Otto Semi-Batch Reactor. In both cases, the experimental data were generated from the simulation of the model under known parameters, operational conditions and inference in order to verify the effect of each of these peculiarities. To consolidate the studies developed a real application was also tested, and this identifies the model of a polymerization reactor HDPE using data from an industrial plant.

Sumario

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Estrutura da dissertação	2
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	3
2.1 Identificação de Sistemas	3
2.2 Projeto Ótimo de Experimentos	4
2.3 Pré-tratamento e Seleção dos dados Experimentais	5
2.4 Análise de Identificabilidade	6
2.4.1 Análise de Identificabilidade Estrutural	7
2.4.2 Análise de Identificabilidade Prática	8
2.4.3 Comparação entre os Métodos de Análise de Identificabilidade Prática	15
2.5 Estimação dos Parâmetros	16
2.5.1 Formulação da Função Objetivo	17
2.5.2 Otimização Dinâmica	18
2.6 Validação e Seleção do Modelo	23
Capítulo 3 – Nova Técnica para Análise de Identificabilidade Prática	25
Capítulo 4 – Metodologia	29
4.1 Análise de Identificabilidade Prática	29
4.2 Estimação dos Parâmetros	31
Capítulo 5 – Estudos de Caso	33
5.1 Fermentação Alcoólica Contínua	33
5.1.1 Avaliação Preliminar das Condições Operacionais	36
5.1.2 Análise de Identificabilidade Prática	38
5.1.3 Estimação dos Parâmetros	43
5.1.4 Validação	48
5.2 Reator de Williams-Otto	52
5.2.1 Análise de Identificabilidade	55
5.2.2 Estimação dos Parâmetros	61
5.2.3 Validação	65
Capítulo 6 – Aplicação Real	69
6.1 Descrição do Modelo	69
6.2 Identificação do Modelo	72
Capítulo 7 – Considerações Finais	81
7.1 Conclusões	81
7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros	82
Referências	85
Apêndice A	89
Anexo A	99

Lista de Figuras

Figura 2.1: Etapas da Identificação de Sistemas a partir de Modelos Fenomenológicos.....	4
Figura 2.2: Resultado da Estimação dos Parâmetros hipotéticos P1 e P2: (a) parâmetros fortemente correlacionados e (b) fracamente correlacionados.....	6
Figura 2.3: Representação da Região de Confiança dos Parâmetros θ_1 e θ_2 : (a) parâmetros fortemente correlacionados e (b) parâmetros fracamente correlacionados.	13
Figura 2.4: Método <i>Single-Shooting</i>	19
Figura 2.5: Método da discretização total	20
Figura 2.6: Colocação Ortogonal em Elementos Finitos.	21
Figura 2.7: Métodos de Otimização Dinâmica. Adaptado de Marquardt (2011).	22
Figura 3.1: Somatório das Colunas da Matriz de NSRGA de um Modelo Hipotético.	27
Figura 4.1: Critério para a seleção dos parâmetros estimáveis para o Método de (Brun, Reichert <i>et al.</i> , 2001).	30
Figura 5.1: Sensibilidade do Modelo de Aiba Quando Submetido a Diferentes Perturbação em Df (a e b) com $Cs_0=100$ g/L e em Cs_0 (c e d) com $Df=0,1$ h ⁻¹	37
Figura 5.2: Comparação Entre os Modelos e os Dados Experimentais Antes da Estimação dos Parâmetros para o (a) Caso A e (b) Caso B.	38
Figura 5.3: Análise de Sensibilidade para o Modelo de Aiba: (a) Sem Escalonamento (b) Escalonamento Sugerido por Brun <i>et al.</i> (2001) (c) Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo.....	39
Figura 5.4: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Aiba: (a) Sem escalonamento, (b) Escalonamento sugerido por Brun <i>et al.</i> (2001) e (c) Escalonamento através do Condicionamento Mínimo.....	41
Figura 5.5: Estimação dos parâmetros (a) $K_1, YP/S, YX/S$, (b) $\mu_{max}, YP/S, YX/S$ e (c) $K_2, YP/S, YX/S$, utilizando os dados experimentais gerados a partir do modelo de Aiba.	46
Figura 5.6: Estimação dos parâmetros(a) $K_1, YP/S, YX/S$, (b) $\mu_{max}, YP/S, YX/S$ e (c) $K_2, YP/S, YX/S$, utilizando os dados experimentais gerados a partir do modelo de Andrietta.....	47
Figura 5.7: Mapa das soluções para subconjuntos de 3 parâmetros – dados gerados pelo Modelo de Aiba.	48
Figura 5.8: Perturbações em CS_0 realizadas para a etapa de validação do Modelo de Aiba.	49
Figura 5.9: Validação do Modelo Identificado a Partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Aiba: (a) Nenhum parâmetro estimados (b) $YP/S, YX/S, K_2$ utilizando o critério do Erro Quadrático e (c) $YP/S, YX/S, K_2$ utilizando o critério do quadrado da derivada do erro.	50
Figura 5.10: Validação do Modelo Identificado a Partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Andrietta: (a) Nenhum parâmetro estimado (b) $YP/S, YX/S, K_2$ utilizando o critério do Erro Quadrático e (c) $YP/S, YX/S, K_2$ utilizando o critério do quadrado da derivada do erro.	51
Figura 5.11: Vazão FB: (a) apenas perturbação e (b) perturbação + distúrbio.....	54
Figura 5.12: Comparação Entre os Modelos e os Dados Experimentais Antes da Estimação dos Parâmetros para o estado (a) nP , (b) TR e (c) nC.....	54
Figura 5.13: Análise de Sensibilidade para o estado nP - Modelo de Williams-Otto: (a) Sem Escalonamento (b) Escalonamento Sugerido por Brun <i>et al.</i> (2001) e (c) Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo.	55

Figura 5.14: Análise de Sensibilidade para o estado TR - Modelo de Williams-Otto: (a) Sem Escalonamento (b) Escalonamento Sugerido por Brun <i>et al.</i> (2001) e (c) Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo.	56
Figura 5.15: Representação Gráfica da Matriz de Correlação para o Modelo de Williams-Otto – Sem Escalonamento da Matriz de Sensibilidade.	57
Figura 5.16: Representação Gráfica da Matriz de Correlação para o Modelo de Williams-Otto – Escalonamento da Matriz de Sensibilidade pelo Método de Brun <i>et al.</i> (2001).	57
Figura 5.17: Representação Gráfica da Matriz de Correlação para o Modelo de Williams-Otto – Escalonamento da Matriz de Sensibilidade Através do Condicionamento Mínimo.	58
Figura 5.18: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Williams-Otto: Sem escalonamento da Matriz de Sensibilidade.....	60
Figura 5.19: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Williams-Otto: Escalonamento da Matriz de Sensibilidade pelo Método de Brun <i>et al.</i> (2001)	60
Figura 5.20: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Williams-Otto: Escalonamento da Matriz de Sensibilidade através do condicionamento mínimo.	61
Figura 5.21: Estimaco dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , V_0 e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em FB	65
Figura 5.22: Estimaco dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , V_0 e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em FB	65
Figura 5.23: Condies Operacionais de Validao: (a) perturbaes em T_{in} e (b) distúrbio em FB	66
Figura 5.24: Validao da Estimaco dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , V_0 e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em FB	67
Figura 5.25: Validao da Estimaco dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , V_0 e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em FB	68
Figura 5.26: Extrapolao do Modelo Identificado.....	68
Figura 6.1: Fluxograma do Processo de Polimerizao. Fonte: Moreira <i>et al.</i> (2011).....	70
Figura 6.2: Dados de Entrada Normalizados para a Identificao do Modelo.	73
Figura 6.3: Comparaco Entre o Modelo e os Dados Experimentais Normalizados Antes da Estimaco dos Parâmetros.	74
Figura 6.4: Resultado do Método do NSRGA para o Reator de Polimerizao : (a) Escalonamento da Matriz de Sensibilidade pelo Método de Brun <i>et al.</i> (2001) e (b) Escalonamento da Matriz de Sensibilidade através do Condicionamento Mínimo.	74
Figura 6.5: Comparaco Entre o Modelo e os Dados Experimentais Normalizados após a Estimaco de K_{pee} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.	76
Figura 6.6: Comparaco Entre o Modelo e os Dados Experimentais Normalizados após a Estimaco de K_{ts} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.	77
Figura 6.7: Dados de Entrada Normalizados para a Validao do Modelo.....	78
Figura 6.8: Validao da Estimaco dos parâmetros K_{pee} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.	79
Figura 6.9: Validao da Estimaco dos parâmetros K_{ts} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.	79

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Funções para o projeto ótimo de experimento	5
Tabela 2.2: Funções de Sensibilidade.	9
Tabela 2.3: Desempenho Qualitativo dos Métodos de Análise de Identificabilidade.....	16
Tabela 5.1: Modelos Cinéticos para a Fermentação Alcoólica Contínua Fonte: Borges(2008).....	34
Tabela 5.2: Parâmetros Originais dos Modelos de Fermentação Alcoólica Contínua Utilizados Neste Trabalho.....	36
Tabela 5.3: Índices de Importância para o Modelo de Aiba	40
Tabela 5.4: Parâmetros Seleccionados pelo Método de Brun et al. (2001) – Modelo de Aiba	40
Tabela 5.5: Correlação Entre os Parâmetros: Matriz de Sensibilidade Sem Escalonamento (Vermelho), Escalonamento de Brun et al. (2001) (Verde) e Escalonamento através do Condicionamento Mínimo (Azul).....	42
Tabela 5.6: Método de Weijers e Vanrolleghem (1997) – Modelo de Aiba	43
Tabela 5.7: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Aiba.	44
Tabela 5.8: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Andrietta.	44
Tabela 5.9: Validação dos Modelos Identificados a partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Aiba.....	49
Tabela 5.10: Validação dos Modelos Identificados a partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Andrietta.	49
Tabela 5.11: Valores Originais dos Parâmetros do Modelo de Otto.	53
Tabela 5.12: Condições Iniciais – Reator de Williams-Otto	54
Tabela 5.13: Índices de Importância para o Modelo de Williams-Otto.....	59
Tabela 5.14: Parâmetros Seleccionados pelo Método de Brun et al. (2001) – Modelo de Williams-Otto.....	60
Tabela 5.15: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em <i>FB</i>	62
Tabela 5.16: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em <i>FB</i>	63
Tabela 5.17: Validação dos Modelos Identificados utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em <i>FB</i>	66
Tabela 5.18: Validação dos Modelos Identificados utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em <i>FB</i>	67
Tabela 6.1: Estimativas Iniciais Para os Parâmetros do Modelo do Reator de Polimerização	72
Tabela 6.2: Índices de Importância dos Parâmetros do Reator de Polimerização.	75
Tabela 6.3: Parâmetros Seleccionados pelo Método de Brun <i>et al.</i> (2001) – Reator de Polimerização	75
Tabela 6.4: Estimação dos Parâmetros do Reator de Polimerização.	76
Tabela 6.5: Validação do Modelo do Reator de Polimerização	78

Nomenclatura

y – vetor das saídas

x – vetor dos estados

u – vetor das entradas

θ – vetor dos parâmetros

e – erro

$s_{i,j}$ – sensibilidade da saída i em relação ao parâmetro j .

$\Delta\theta_j$ – faixa de variação do parâmetro j

y_{s_i} – valor de referência para a saída y_i .

θ_0 – vetor das estimativas iniciais para os parâmetros

S – matriz de sensibilidade

\bar{S} – matriz das sensibilidades médias

n_s – número de amostras

CV – matriz de covariância

S_M – matriz de sensibilidade após a remoção da média

n_y – número de saídas do sistema

CR – matriz de correlação entre os parâmetros

FIM – matriz de informação de Fisher

CN – número de condicionamento

DET – determinante

λ – autovalor de uma matriz

δ – índice de importância dos parâmetros

θ' – subconjunto de parâmetros

\tilde{S} – matriz de Sensibilidade Normalizada

NE – número de elementos finitos

NP – número de pontos de colocação internos

κ – número de condicionamento de uma matriz

S^+ – pseudo–inversa da matriz de sensibilidade

Ψ – fator de corte para o método NSRGA

IC – Índice de Colinearidade

IA – método de análise de identificabilidade

ESC – método de escalonamento

SE – função objetivo erro quadrático

SDE – função objetivo do quadrado da derivada do erro

Cs – concentração de substrato no reator de fermentação alcóolica

Cp – concentração de produto no reator de fermentação alcóolica

Cx – concentração de biomassa no reator de fermentação alcóolica

Cs_0 – concentração de entrada de substrato no reator de fermentação alcóolica

Cp_0 – concentração de entrada de produto no reator de fermentação alcóolica

Cx_0 – concentração de entrada de biomassa no reator de fermentação alcóolica

$Y_{p/S}$ – rendimento em produto no reator de fermentação alcóolica

$Y_{x/S}$ – rendimento em biomassa no reator de fermentação alcóolica

Df – taxa de diluição no reator de fermentação alcóolica

μ – velocidade específica de reação para o processo de fermentação alcóolica

μ_{max} – parâmetro dos modelos cinéticos de Aiba e Andrietta

K_2 – parâmetro do modelo cinético de Aiba

K_1 – parâmetro do modelo cinético de Aiba

K_s – parâmetro dos modelos cinéticos de Aiba e Andrietta

Cp_{max} – parâmetro do modelo cinético de Andrietta

Cx_{max} – parâmetro do modelo cinético de Andrietta

n – parâmetro do modelo cinético de Andrietta

m – parâmetro do modelo cinético de Andrietta

K_i – parâmetro do modelo cinético de Andrietta

MA – peso molecular da espécie A – reator de Williams – Otto

MB – peso molecular da espécie B – reator de Williams – Otto

MC – peso molecular da espécie C – reator de Williams – Otto

MP – peso molecular da espécie P – reator de Williams – Otto

ME – peso molecular da espécie E – reator de Williams – Otto

MG – peso molecular da espécie G – reator de Williams – Otto

a_1 – constante pré-exponencial da reação 1 – reator de Williams – Otto

a_2 – constante pré-exponencial da reação 2 – reator de Williams – Otto

a_3 – constante pré-exponencial da reação 3 – reator de Williams – Otto

b_1 – energia de ativação da reação 1 – reator de Williams – Otto

b_2 – energia de ativação da reação 2 – reator de Williams – Otto

b_3 – energia de ativação da reação 3 – reator de Williams – Otto

cp – calor específico – reator de Williams – Otto

ρ – massa específica – reator de Williams – Otto

ΔH_1 – entalpia da reação 1 – reator de Williams – Otto

ΔH_2 – entalpia da reação 1 – reator de Williams – Otto

ΔH_3 – entalpia da reação 1 – reator de Williams – Otto

V – volume do reator de Williams – Otto

nA – massa da espécie A no reator de Williams–Otto

nB – massa da espécie B no reator de Williams–Otto

nC – massa da espécie C no reator de Williams–Otto

nE – massa da espécie E no reator de Williams–Otto

nP – massa da espécie P no reator de Williams–Otto

nG – massa da espécie G no reator de Williams–Otto

TR – temperatura do reator de Williams – Otto

TW – temperatura da água de resfriamento – reator de Williams – Otto

T_{in} – temperatura de entrada do reagente B – reator de Williams – Otto

FB – vazão de entrada do reagente B – reator de Williams – Otto

IF – índice de fluidez – reator de polimerização

K_{pee} – parâmetro cinético – reator de polimerização

K_{ts} – parâmetro cinético – reator de polimerização – reator de polimerização

K_{th} – parâmetro cinético – reator de polimerização – reator de polimerização

K_{tme} – parâmetro cinético – reator de polimerização – reator de polimerização

K_{tcc} – parâmetro cinético – reator de polimerização – reator de polimerização

K_d – parâmetro cinético – reator de polimerização – reator de polimerização

F_m – vazão volumétrica de entrada de monômero – reator de polimerização

F_h – vazão volumétrica de entrada de hidrogênio – reator de polimerização

F_{so} – vazão volumétrica de entrada de solvente – reator de polimerização

F_{ca} – vazão volumétrica de entrada de catalisador – reator de polimerização

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

Modelos matemáticos dinâmicos capazes de representar satisfatoriamente o comportamento de processos industriais são peças fundamentais nas técnicas avançadas de controle e otimização de processos. Esses modelos são o cerne de diversas ferramentas, como por exemplo: (i) analisadores virtuais baseados em estimadores de estados; (ii) controladores preditivos não-lineares; (iii) otimização em tempo real (RTO) dinâmica e estática; (iv) na manutenção preditiva de equipamentos. A aplicação dessas ferramentas industrialmente tem um considerável impacto econômico, pois contribui para aumentar tanto a eficiência quanto a eficácia operacional dos processos. Controladores preditivos não lineares, analisadores virtuais e técnicas de manutenção preditiva contribuem significativamente para uma maior eficiência operacional, permitindo a redução das perdas, diminuição do consumo energético, aumento da produção, aumento do tempo de campanha, diminuição do impacto ambiental, diminuição do tempo de transição, partidas e paradas de unidades, aumento da confiabilidade e segurança dos processos, etc. Já técnicas de otimização em tempo real contribuem tanto para o aumento da eficiência operacional quanto para a eficácia, uma vez que são peças importantes para se determinar o que deve ser produzido ou priorizado e em que condições isso deve ser realizado.

Com base no que foi anteriormente descrito, pode-se perceber a importância do desenvolvimento de modelos dinâmicos representativos de processos reais. Dessa forma, este trabalho visa o aprimoramento de ferramentas destinadas ao ajuste, manutenção e elaboração de modelos dinâmicos fenomenológicos a serem utilizados nas diversas ferramentas de controle avançado e otimização de processos. Essa atividade de construir modelos matemáticos representativos de sistemas físicos é denominada identificação de modelos.

Esta dissertação irá abordar a técnica de identificação classificada como caixa-cinza, isto é, a combinação de informações cientificamente fundamentadas (no caso, a estrutura fenomenológica dos modelos) com informações obtidas empiricamente (valor numérico dos parâmetros). O desenvolvimento desta técnica envolve cinco etapas fundamentais, considerando que as estruturas dos modelos já são conhecidas: Projeto ótimo de experimentos, que visa encontrar a região operacional mais adequada para a identificação; pré-tratamento e seleção dos dados experimentais, a qual visa adequar os

dados obtidos para as etapas posteriores, removendo inferências que possam vir a comprometer a qualidade dos modelos; análise de identificabilidade, cujo objetivo é indicar quais os parâmetros dos modelos podem ser estimados de maneira confiável; estimação dos parâmetros, que trata da determinação do valor numérico destes através de um problema de otimização e por fim a etapa de validação e análise dos modelos que busca avaliar a capacidade de predição e extrapolação dos modelos identificados.

Dentre as etapas envolvidas no processo de identificação caixa-cinza este trabalho apresenta maior enfoque na Análise de Identificabilidade. Conforme já mencionado, o objetivo desta etapa consiste em informar quais os parâmetros do modelo devem ser estimados. Ela é de fundamental, já que de uma forma geral, a estimação de todos os parâmetros de um modelo é inviável, devido à existência de correlação entre estes parâmetros, que acarreta na elevação da incerteza do modelo estimado bem como na elevação da complexidade da estimação associada. Também serão abordados ao longo do trabalho alguns aspectos referentes a etapa de estimação de parâmetros.

1.2 Estrutura da dissertação

Este trabalho encontra-se dividido em 7 capítulos. O Capítulo 1 apresenta a introdução, motivação e aspectos gerais referentes ao tema abordado. No Capítulo 2, uma revisão dos conceitos fundamentais referentes à identificação de modelos dinâmicos é apresentada. Também são listadas e detalhadas as principais etapas envolvidas no processo de identificação de modelos dinâmicos fenomenológicos. No Capítulo 3, uma nova técnica para a análise de identificabilidade, a qual foi desenvolvida ao longo deste trabalho é descrita. Os métodos de análise de identificabilidade e estimação de parâmetros utilizados nesta dissertação são discutidos no Capítulo 4.

Para fundamentar os conceitos previamente descritos, dois estudos de caso foram realizados, os quais são apresentados no Capítulo 5. No primeiro, o modelo de um reator de fermentação alcoólica contínua é identificado e as principais peculiaridades referentes a cada metodologia podem ser verificadas. No segundo, é realizada a identificação do modelo de um reator semi-batelada de Williams-Otto. Este, por apresentar estrutura mais complexa e maiores dimensões, permite que análises mais aprofundadas a respeito das técnicas possam ser realizadas.

No Capítulo 6, é demonstrada a aplicação das metodologias que apresentaram melhor desempenho a um caso real, utilizando dados de uma planta industrial de um reator de polimerização PEAD. Por fim, no Capítulos 7 são apresentadas as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Identificação de Sistemas

A identificação de sistema é a arte e ciência de construir modelos matemáticos de sistemas reais a partir de dados de entrada e saída. Ela pode ser vista como uma interface entre o mundo real da aplicação e o mundo matemático da teoria de controle e abstração de modelos. Trata-se de um tópico muito vasto, com diferentes técnicas e aplicações, as quais dependem da característica do modelo a ser estimado (Ljung, 2008).

O processo de ajuste de um modelo está concentrado em duas etapas distintas: definição da estrutura e determinação dos parâmetros. A estrutura do modelo é a forma através da qual as diversas variáveis do problema estão relacionadas. Os parâmetros do modelo são os valores dos coeficientes que tornam possível a previsão quantitativa das relações existentes entre as várias variáveis do problema (Schweinberger, 2009). A determinação da estrutura e dos parâmetros, bem como a qualidade do modelo obtido está fortemente atrelada ao nível de informação disponível a respeito do sistema em estudo, de modo que, a modelagem pode ser classificada em caixa preta (nenhum conhecimento sobre o sistema), caixa-branca (conhecimento completo do sistema) e caixa-cinza (conhecimento limitado do sistema).

Na modelagem caixa-preta apenas dados de entrada e saída do sistema estão disponíveis para a identificação. Dessa forma, o modelo é obtido de forma empírica, tratando-se exclusivamente de uma relação matemática entre os dados utilizados. A seleção da estrutura mais adequada é uma questão fundamental neste tipo de abordagem. Uma vasta gama de estruturas paramétricas genéricas (ARMAX, Box-Jenkins, ARX, por exemplo) está disponível. Sendo assim, o modelo é obtido a partir da análise de uma série dessas estruturas pré-definidas até que se obtenha uma representatividade satisfatória dos dados utilizados. Cabe salientar que o sucesso destes modelos depende fortemente da qualidade dos dados disponíveis. Pode-se dizer que bons modelos caixa-preta só são possíveis se as séries temporais usadas contiverem toda a informação a respeito do sistema que se deseja modelar. Na maioria das situações a obtenção de tais dados é muito custosa e nem sempre possível (Corrêa e Aguirre, 2004).

Na identificação caixa branca, os modelos são obtidos a partir do conhecimento científico do sistema em estudo, de modo que a estrutura e o valor numérico dos parâmetros são oriundos de leis e princípios físicos. Embora essa abordagem possua a

vantagem de gerar modelos fisicamente coerentes, muitas vezes as relações físicas necessárias não são totalmente conhecidas ou são demasiadamente complexas, inviabilizando a modelagem (Corrêa e Aguirre, 2004).

A identificação caixa-cinza surge como o equilíbrio entre as duas abordagens anteriormente descritas. Nesta abordagem dados de entrada e saída são combinados com informações auxiliares a respeito do comportamento físico do sistema. Levando em conta que a maioria dos sistemas reais possui um embasamento científico conhecido, é possível fazer uso destas informações no processo de modelagem, permitindo que modelos de qualidade sejam obtidos ainda que os dados sejam relativamente limitados. Em outras palavras, esta abordagem permite ponderar entre o nível de informação teórica do sistema e a disponibilidade de informações experimentais.

Neste trabalho a identificação dos modelos é realizada considerando a técnica de identificação caixa-cinza, de modo que os sistemas em estudo são identificados considerando estruturas fenomenológicas e os parâmetros são estimados de forma empírica a partir dos dados experimentais disponíveis. A Figura 2.1 ilustra as principais etapas envolvidas na técnica, as quais serão discutidas a seguir. Ressalta-se que o foco deste trabalho está relacionado à etapa de estimação de parâmetros e análise de identificabilidade prática.

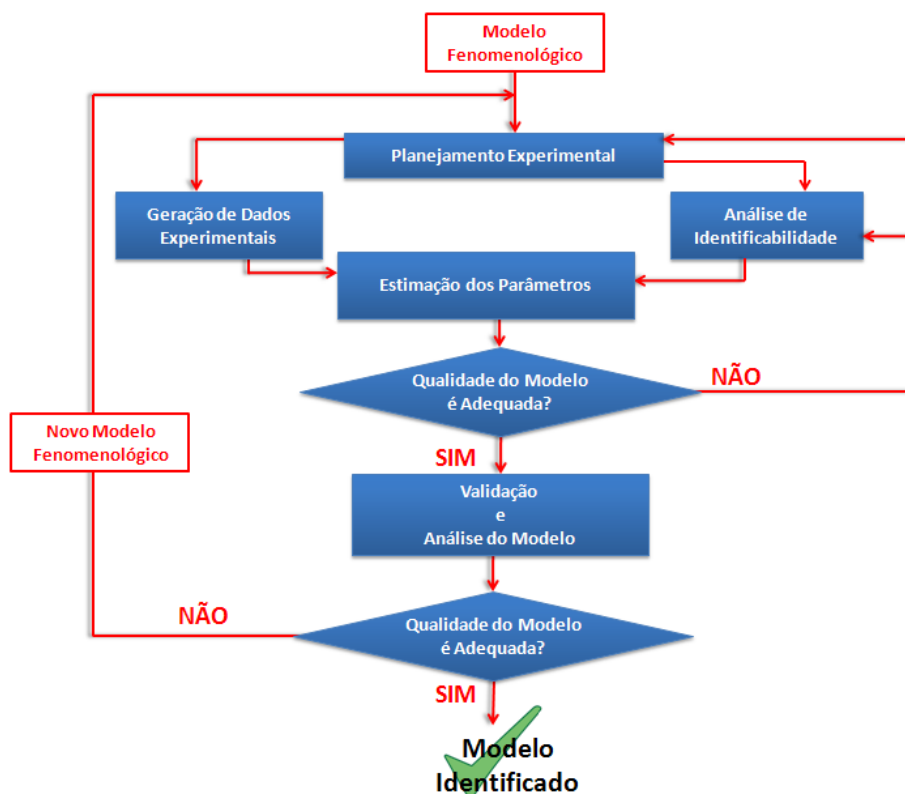


Figura 2.1: Etapas da Identificação de Sistemas a partir de Modelos Fenomenológicos.

2.2 Projeto Ótimo de Experimentos

O projeto ótimo de experimentos no contexto de identificação de modelos fenomenológicos transientes visa desenvolver experimentos dinâmicos que forneçam o máximo conteúdo de informações possível referente ao comportamento do sistema,

capturando regiões operacionais que evidenciem a relação entre os parâmetros e saídas do modelo.

Matematicamente, esta etapa pode ser formulada segundo um problema de otimização dinâmica, onde o objetivo é encontrar uma série de variáveis de entrada para experimento dinâmico que otimizem uma função objetivo relacionada com a eficácia dos experimentos em relação à identificabilidade dos parâmetros e com a precisão da estimativa esperada dos dados coletados (Rodriguez-Fernandez *et al.*, 2007. Esta relação pode ser encontrada a partir da matriz de sensibilidade (S), discutida com detalhes no item 2.4.2 deste trabalho, uma vez que esta matriz quantifica a dependência entre as saídas e os parâmetros do modelo. Dochain e Vanrolleghem (2001) sugerem algumas formulações para este problema de otimização, conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Funções para o projeto ótimo de experimento

A – critério para o projeto ótimo:	$\min[\text{tr}(S^T S)^{-1}]$
A Modificado – critério para o projeto ótimo:	$\max[\text{tr}(S^T S)]$
D – critério para o projeto ótimo:	$\max[\det(S^T S)]$
E – critério para o projeto ótimo:	$\max[\lambda_{\min}(S^T S)]$
E Modificado – critério para o projeto ótimo:	$\min\left[\frac{\lambda_{\max}(S^T S)}{\lambda_{\min}(S^T S)}\right]$

Fonte: Dochain e Vanrolleghem (2001)

O maior desafio no projeto de experimentos concentra-se na determinação das variáveis de decisão do problema de otimização. Sabe-se que estas correspondem as entradas do processo, as quais possuem um universo de busca muito grande, podendo-se variar, por exemplo, o número perturbações necessárias, o tipo de perturbação, qual é a sua amplitude e o tempo de amostragem. Sendo assim, é necessário que seja estabelecida uma forma sistemática de promover tais variações, a fim de permitir que o problema de otimização seja capaz de conduzir a condição operacional de maior riqueza de informação.

2.3 Pré-tratamento e Seleção dos dados Experimentais

A partir das condições operacionais previamente definidas, os dados devem ser coletados e armazenados. Após o armazenamento, estes dados devem ser tratados, devido à ocorrência de ruídos de medição, os quais correspondem a distúrbios estocásticos (de natureza aleatória e não tendenciosos) e *outliers*, provenientes, por exemplo, da precisão dos sensores ou da própria natureza do processo. Este tipo de interferência pode prejudicar a qualidade do modelo identificado. Sendo assim, técnicas para a remoção dessas devem preceder a etapa de identificação do modelo.

A forma mais tradicional e simples de se tratar os dados consiste na utilização de filtros. Estas são ferramentas capazes de separar o sinal desejado do sinal indesejado,

fixando uma faixa de frequência que deve ser aceita ou rejeitada. A maioria dos softwares matemáticos (*Matlab, Maple, Python, Scilab, etc.*), já possuem uma vasta gama de filtros disponíveis, sendo necessário apenas fornecer os parâmetros desejados destes para o tratamento dos dados em questão.

2.4 Análise de Identificabilidade

O processo de estimação dos parâmetros de um modelo em geral é limitado, não só pela qualidade das informações disponíveis, provenientes dos dados experimentais, mas também pelo grau de não linearidade de alguns modelos fenomenológicos. Tais fatores podem traduzir uma considerável correlação entre os parâmetros a serem identificados. A estimação de parâmetros correlacionados conduzirá a um elevado grau de incerteza no modelo, uma vez que diferentes combinações de valores para os parâmetros levam a mesma resposta, conforme mostra Figura 2.2.

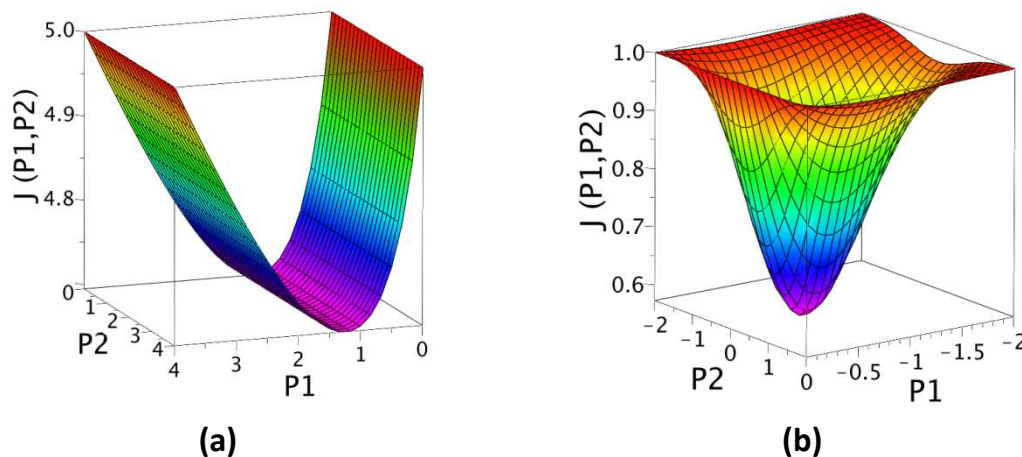


Figura 2.2: Resultado da Estimação dos Parâmetros hipotéticos $P1$ e $P2$: (a) parâmetros fortemente correlacionados e (b) fracamente correlacionados.

Com o objetivo de evitar esse tipo de problema, surge a importância da análise de identificabilidade, uma vez que esta é uma ferramenta que permite verificar quais os parâmetros de um modelo ou combinações destes podem ser estimados de maneira confiável.

A análise de identificabilidade pode ser abordada de duas formas distintas: identificabilidade estrutural ou identificabilidade prática. A identificabilidade estrutural está exclusivamente concentrada na estrutura do modelo. A identificabilidade prática avalia o conteúdo de informação contido nos dados experimentais disponíveis, verificando se estes são adequados e suficientes para a estimação dos parâmetros do modelo de maneira confiável. Para ilustrar este conceito, Dochain e Vanrolleghem (2001) apresentam dois modelos simples que podem ser comparados:

$$y_1 = (a + b)x_1 \quad (2.1)$$

$$y_2 = cx_1 + dx_2 \quad (2.2)$$

Observando (2.1), é possível constatar que os parâmetros a e b estão diretamente relacionados e não podem ser estimados individualmente. Sendo assim, esses parâmetros não são identificáveis estruturalmente. Já o modelo descrito em (2.2) possui os parâmetros c e d estruturalmente identificáveis. Porém eles não poderão ser identificados se os estados x_1 e x_2 forem proporcionais (problema conhecido como correlação experimental). Isso significa que os parâmetros c e d são estruturalmente identificáveis, porém não podem ser identificados na prática, sob tais condições. A seguir, os principais aspectos relacionados à análise de identificabilidade estrutural e prática serão apresentados.

2.4.1 Análise de Identificabilidade Estrutural

O conceito de identificabilidade estrutural foi inicialmente apresentado por Bellman e Åström (1970). Desde então a ela passou a ser considerada uma ferramenta que deve preceder a identificabilidade prática com objetivo de estudar, para uma estrutura conhecida e considerada perfeita do modelo, a possibilidade de se obter um valor único para cada um dos seus parâmetros. Desse estudo pode-se concluir que apenas uma combinação dos parâmetros é identificável, sendo por isso necessário recorrer, por exemplo, a relações teoricamente conhecidas entre os parâmetros para permitir a identificação (Veloso, 2006).

Diversas técnicas estão disponíveis para a análise de identificabilidade estrutural (Dochain e Vanrolleghem, 2001). A principal e mais utilizada consiste na expansão em série de Taylor. Considerando um sistema dinâmico genérico, o método consiste nas seguintes etapas (Petersen *et al.*, 2003):

- 1) Expandir em série de Taylor a saída $y(t)$ do sistema em torno de um instante de tempo conhecido.
- 2) Selecionar um subconjunto de parâmetros.
- 3) Avaliar as derivadas sucessivas geradas no passo 1, inserindo nas mesmas as informações conhecidas e as derivadas de ordem inferior.
- 4) Expressar as derivadas sucessivas como função do subconjunto de parâmetros determinado no passo 2.
- 5) Resolver o sistema de equações algébricas resultantes do passo 4, se uma única solução for encontrada, o subconjunto selecionado no passo 2 é estruturalmente identificável.

A principal adversidade desta metodologia está associada à primeira etapa do processo, referente à expansão em série de Taylor. Isso porque não existe uma forma de se determinar a ordem ideal do polinômio de Taylor que é necessária a fim de se obter resultados conclusivos (Veloso, 2006). Caso seja selecionada uma ordem demasiadamente elevada, a extensão do problema se eleva nas mesmas proporções, inviabilizando as demais etapas do procedimento. Entretanto, se a ordem for baixa, não é possível se alcançar uma representatividade adequada do sistema.

Outras técnicas estão disponíveis para a análise de identificabilidade estrutural, como o método de isomorfismo local, transformação de modelos não lineares e o método de Lyapunov. Maiores detalhes podem ser encontrados em Dochain e Vanrolleghem (2001). Cabe salientar que todas as técnicas mencionadas são dependentes das soluções analíticas dos sistemas de equações gerados. Sedoglavic (2002) desenvolveu um algoritmo semi-numérico para a análise da estrutura de sistemas dinâmicos denominado *Observability-Test*, o qual está disponível em *Maple*, porém este possui fortes limitações quanto a estrutura do modelo que pode ser analisada.

As técnicas de análise estrutural são bem desenvolvidas para modelos lineares, porém, à medida que o grau de não linearidade se eleva, estas geram sistemas inviáveis de serem solucionados. Além disso, este tipo de análise não leva em consideração nenhum tipo de informação referente aos dados experimentais disponíveis. Isso significa que um conjunto de parâmetros estruturalmente identificável, em muitos casos poderá ser estimado apenas em condições experimentais muito específicas e inviáveis de serem aplicadas. Isso faz com que, em sistemas onde a modelagem é complexa ou a quantidade de dados disponíveis é limitada, a análise de identificabilidade estrutural seja dispensada e os parâmetros sejam analisados considerando apenas a identificabilidade prática, a qual será apresentada a seguir.

2.4.2 Análise de Identificabilidade Prática

A identificabilidade prática tem como principal objetivo avaliar o conteúdo de informação contido nos dados experimentais, verificando se estes são suficientes para viabilizar a estimação dos parâmetros do modelo de maneira confiável Dochain e Vanrolleghem (2001). Em outras palavras, a partir de um conjunto de dados obtidos sob determinadas condições operacionais, esta análise permite verificar quais parâmetros podem ser efetivamente identificados.

Esta ferramenta está fortemente vinculada com a análise de sensibilidade do sistema, cujo principal objetivo é quantificar a dependência entre as saídas e os parâmetros dos modelos. Considerando um sistema dinâmico genérico:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u; \theta) \quad (2.3)$$

$$y(t, \theta) = h(x; \theta) \quad (2.4)$$

onde y corresponde ao vetor das saídas, u ao vetor das entradas, x ao vetor dos estados e θ ao vetor dos parâmetros, a sensibilidade das saídas em relação aos parâmetros pode ser matematicamente definida de diversas formas, as quais são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Funções de Sensibilidade.

Definição de Sensibilidade	Equacionamento
Resposta de Variação Arbitrária nos Parâmetros	$y_i = y_i(\bar{\theta} + \delta\theta) - y_i(\theta) \Big _{\theta=\theta_0}$
Resposta Normalizada	$D_i = \frac{\delta y_i}{y_i(\theta)} \Big _{\theta=\theta_0}$
Extrema	$\max[y_i(\theta)] _{\theta=\theta_0}, \min[y_i(\theta)] _{\theta=\theta_0}$
Resposta Média	$\overline{y_i(\bar{\theta})} = \frac{\int_{\bar{\theta}} y_i(\bar{\theta}) d\bar{\theta}}{\int_{\bar{\theta}} d\bar{\theta}} \Big _{\theta=\theta_0}$
Variância	$\delta_i^2(\theta) = \langle y_i(\theta)^2 \rangle - \langle y_i(\theta) \rangle^2 \Big _{\theta=\theta_0}$
Sensibilidade Local	$\frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \Big _{\theta=\theta_0}$

Adaptado de Isukapalli (1999)

A forma de avaliação das sensibilidades proposta por cada uma das funções apresentadas na Tabela 2.2 é ligeiramente distinta. Nas três primeiras, a sensibilidade do modelo é avaliada a partir da sua simulação sob diferentes valores de parâmetros ou com modificações simples na estrutura do modelo. No caso da análise de sensibilidade local, o foco está em estimativas de sensibilidade para variações nos parâmetros na vizinhança de um ponto de amostragem, sendo muitas vezes caracterizada através de gradientes ou derivadas parciais neste ponto. Nas demais abordagens, a sensibilidade envolve o estudo do comportamento do sistema em todo o intervalo de variação dos parâmetros, muitas vezes levando em conta a incerteza nas estimativas dos parâmetros (Isukapalli, 1999). Destas formulações, destaca-se a investigação das funções de sensibilidade local como principal ferramenta para a análise de identificabilidade prática (Reichert e Vanrolleghem, 2001)

Uma questão fundamental nesta análise é o escalonamento das funções de sensibilidade. Os parâmetros e estados de um modelo possuem magnitudes diferentes, o que influencia diretamente o resultado da análise de sensibilidade. Sendo assim, é necessário levar estas funções à mesma ordem de grandeza, evitando assim que resultados enganosos sejam obtidos. Tradicionalmente, isto é feito da seguinte forma:

$$S_{i,j} = \frac{\Delta\theta_j}{y_{s_i}} \frac{\partial y_i}{\partial \theta_j} \Big|_{\theta=\theta_0} \quad (2.5)$$

onde θ_0 corresponde a uma estimativa inicial para os parâmetros, $s_{i,j}(t)$ corresponde a sensibilidade do estado i em relação ao parâmetro j , $\Delta\theta_j$ corresponde à faixa de variação do parâmetro θ_j e ys_i é um valor de referência para a saída y_i . Brun *et al.* (2001) estabelece algumas considerações práticas para a seleção adequada destes:

- Tendo-se um conhecimento prévio de um intervalo razoável para θ_j , assume-se $\Delta\theta_j$ igual a um quarto deste intervalo. No caso da ausência desta informação, considera-se o valor de $\Delta\theta_j$ igual à própria estimativa inicial do parâmetro (θ_0).
- De uma maneira geral, ys_i é mantido constante para cada variável de saída. Se a estimação dos parâmetros for realizada através de mínimos quadrados ponderados, seleciona-se $ys_i = \sqrt{1/w_i}$, onde w_i é escolhido de modo a garantir que as variáveis de saídas tenham influência similar sobre a função objetivo. Outra possível abordagem consiste em considerar ys_i como sendo a média dos valores correspondentes as variáveis de saída.

A principal adversidade associada à seleção destes fatores, especialmente a seleção de $\Delta\theta_j$, está associada ao fato de que são necessárias informações prévias do sistema, que devem ser obtidas na literatura ou a partir de conhecimentos especializados. Tais informações devem ser de extrema confiabilidade, visto que o resultado da análise de sensibilidade está diretamente vinculado com estes fatores. Porém, na maioria dos casos práticos elas não estão disponíveis de antemão. Em geral, tem-se apenas uma ideia da ordem de magnitude dos parâmetros, mas o intervalo de variação é desconhecido.

Após a determinação das funções de sensibilidade, estrutura-se a matriz de sensibilidade. Para sistemas dinâmicos esta pode ser obtida a partir da aplicação da regra da cadeia nas funções de sensibilidade correspondentes a cada saída (Wu *et al.*, 2008) conforme a equação (2.6).

$$\frac{ds_{i,j}(t)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot s_{i,j}(t) + \frac{\partial f}{\partial \theta} \quad (2.6)$$

A partir das funções anteriormente descritas, estrutura-se a matriz de sensibilidade dinâmica, a qual contempla as funções de sensibilidade de todas as saídas (linhas da matriz) em relação a todos os parâmetros (colunas da matriz) considerando todos os instantes de tempo (Schweinberger, 2009), conforme a equação (2.7), onde n_y é o número de saídas, n_θ é o número de parâmetros e t_s é o tempo de amostragem.

$$S = \begin{bmatrix} s_{1,1}|_{t_0} & \cdots & s_{1,n_\theta}|_{t_0} \\ \vdots & & \vdots \\ s_{n_y,1}|_{t_0} & \cdots & s_{n_y,n_\theta}|_{t_0} \\ \vdots & & \vdots \\ s_{1,1}|_{t_s} & \cdots & s_{1,n_\theta}|_{t_s} \\ \vdots & & \vdots \\ s_{n_y,1}|_{t_s} & \cdots & s_{n_y,n_\theta}|_{t_s} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

A matriz de sensibilidade média (\bar{S}) é definida, de modo que cada coeficiente é determinado de acordo com a equação (2.8), onde n_s é o número de amostras.

$$\bar{s}_{l,j} = \frac{\sum_{r=0}^{n_s} S(r,t_s)}{n_s} \quad (2.8)$$

Definida a matriz de sensibilidade, os principais métodos de identificabilidade prática podem ser aplicados, os quais são apresentados a seguir. Cabe salientar que qualquer método de análise de identificabilidade prática está fortemente vinculado com a qualidade da estimativa inicial dos parâmetros (θ_0), uma vez que estes métodos são dependentes da matriz de sensibilidade, a qual é oriunda da simulação do sistema a partir de θ_0 . Sendo assim, pode-se dizer que o procedimento de análise de identificabilidade prática, de certa forma é iterativo, já que, após a finalização de cada etapa de estimação, os valores de θ_0 podem ser atualizados e uma nova análise de identificabilidade realizada, repetindo tal procedimento até que nenhuma evolução significativa na capacidade preditiva do modelo ou alteração no conjunto de parâmetros estimáveis seja obtida.

Análise da Matriz de Correlação:

É a técnica mais simples para análise de identificabilidade. Ela pode ser obtida partindo-se da Matriz de Covariância da Sensibilidade, a qual fornece uma medida de associação linear entre as variáveis, que neste caso, correspondem aos parâmetros. A equação (2.9) ilustra a determinação desta matriz.

$$CV(\theta_1, \theta_2) = \frac{S_M^T S_M}{n_y - 1} \quad (2.9)$$

onde S_M corresponde a matriz de sensibilidade após a remoção da média de cada uma das colunas e n_y é o número de saídas do sistema. Embora a abordagem mais tradicional de matriz de covariância seja utilizada considerando repetidas medições de um único estado, ela pode ser aplicável para uma análise preliminar da identificabilidade do sistema, devido avaliar o efeito que cada parâmetro repercute nas diversas saídas medidas. Entretanto, essa técnica é fortemente dependente do escalonamento das saídas do sistema, já que trabalha com a remoção das médias das colunas, de modo que, é

necessário que as saídas possuam a mesma ordem de grandeza para que possam ser comparáveis. Existe outra técnica mais específica para a determinação da matriz de covariância a partir da matriz de sensibilidade. Segundo Balsa-Canto (2007) ela é baseada na desigualdade de *Cramér-Rao*, a qual aproxima a matriz de covariância da inversa da matriz de Fisher (2.11). Esta técnica, entretanto, só é válida para sistemas lineares nos parâmetros e tende a ser instável quando a correlação entre os parâmetros é muito intensa, tornando-a insuficiente para a análise dos sistemas estudados neste trabalho.

De posse da matriz de covariância, determina-se efetivamente a matriz de correlação entre os parâmetros (*CR*). Cada um dos índices dessa matriz é determinado conforme a equação (2.10).

$$cr_{i,j} = \frac{cv_{i,j}}{\sqrt{cv_{i,i}cv_{j,j}}} \quad (2.10)$$

onde $cv_{i,j}$ correspondem aos elementos da matriz *CV*. Este índice pode variar entre 0 e ± 1 , sendo que valores de $cr_{ij} = \pm 1$ caracterizam parâmetros totalmente correlacionados e $cr_{ij} = 0$ caracterizam parâmetros sem correlação. A principal adversidade associada a este método é a possibilidade de analisar os parâmetros apenas aos pares.

Método de Weijers e Vanrolleghem (1997)

Neste método, primeiramente deve-se determinar a Matriz de Informação de Fisher (*FIM*), conforme a equação (2.11). Baseado nesta matriz, o número de condicionamento (*CN*) e o determinante (*DET*) podem ser utilizados para estudar as características da região de confiança do modelo, conforme ilustra a Figura 2.3. (Freni *et al.*, 2009).

$$FIM = \bar{S}^T \bar{S} \quad (2.11)$$

$$CN = \sqrt{\frac{\lambda_{max}^{FIM}}{\lambda_{min}^{FIM}}} \quad (2.12)$$

$$DET = \sqrt[2m]{\det(FIM)} \quad (2.13)$$

onde λ_{max}^{FIM} e λ_{min}^{FIM} representam, respectivamente, o maior e o menor autovalor da Matriz de Informação de Fisher e m corresponde a sua dimensão.

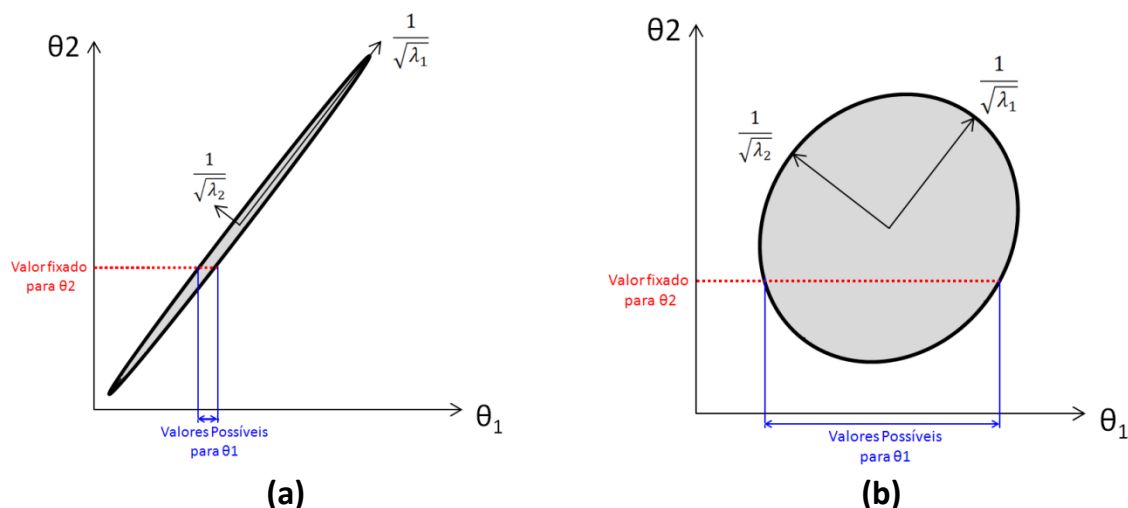


Figura 2.3: Representação da Região de Confiança dos Parâmetros θ_1 e θ_2 : (a) parâmetros fortemente correlacionados e (b) parâmetros fracamente correlacionados.

A Figura 2.3 pode ser interpretada da seguinte forma: Considerando o caso (a), onde os autovalores da Matriz de Fisher correspondente λ_1 e λ_2 são muito discrepantes, supondo que seja fixado um valor qualquer para o parâmetro θ_2 , verifica-se que o intervalo de valores que o parâmetro θ_1 pode assumir é muito limitado, indicando sua forte dependência em relação à θ_2 . No caso (b), entretanto, onde os autovalores λ_1 e λ_2 possuem valores aproximados, a situação é oposta. Ao se fixar um valor aleatório para θ_2 , verifica-se que existe uma ampla faixa de valores que θ_1 pode assumir, de modo que o melhor valor para este parâmetro tem pouca dependência do valor de θ_2 .

O número de condicionamento fornece uma medida da forma e o determinante uma medida do tamanho da região de confiança (Freni *et al.*, 2009). O melhor subconjunto de parâmetros é definido segundo o maior valor de determinante, o que corresponde à minimização do volume da região de confiança ou ao menor número de condicionamento, que corresponde a forma mais aproximada desta região a de uma esfera, denotando a independência dos parâmetros, conforme a Figura 2.3. Não existem informações na literatura a respeito dos limites de *DET* e *CN*. O melhor grupo de parâmetros pode ser escolhido considerando n parâmetros mais frequentes nos 5% melhores subconjuntos avaliados (Freni *et al.*, 2009). Outra possibilidade é aplicar subrotinas de estimação de parâmetros para descobrir qual o tamanho do subconjunto de parâmetros onde começam a ocorrer problemas de convergência (Reichert e Vanrolleghem, 2001).

Método de Brun *et al.* (2001)

A partir do estudo da literatura disponível acerca da análise de identificabilidade foi possível constatar que este é, atualmente, o método mais utilizado. Nele, primeiramente, os parâmetros são ordenados de acordo com sua influência nas saídas do modelo, a qual é quantificada através da determinação do índice de importância (δ). Existem diferentes critérios capazes de definir este indicador. O mais utilizado tradicionalmente, especialmente quando se trabalha com a minimização do erro quadrático é definido conforme a equação (2.14).

$$\delta_j = \sqrt{\frac{1}{n_y} \sum_1^{n_y} s_{i,j}^2} \quad (2.14)$$

O índice de importância nada mais é do que uma forma de quantificar a sensibilidade das saídas de uma maneira global frente a cada um dos parâmetros individualmente, uma vez que os elementos da matriz de sensibilidade são somados, coluna a coluna, e, conforme já mencionado, cada uma das colunas da matriz refere-se a um parâmetro do modelo. O termo quadrático é necessário para evitar o efeito compensatório, pois as funções de sensibilidade podem assumir valores menores que zero.

Após a definição dos parâmetros mais importantes, deve-se normalizar as colunas da matriz de sensibilidade (2.15). Este é um procedimento necessário uma vez que colunas com elevadas normas impactam fortemente na determinação dos autovalores da matriz, distorcendo os resultados das análises posteriores.

$$\tilde{s}_j = \frac{\bar{s}_j}{\|\bar{s}_j\|} \quad (2.15)$$

Com a matriz adequadamente normalizada, seleciona-se um subconjunto de parâmetros (θ'), dando prioridade aqueles com maiores índices de importância. Em seguida, a matriz de sensibilidade normalizada (\tilde{S}) é reestruturada, mantendo as colunas referentes ao subconjunto selecionado (\tilde{S}'). Por fim, deve-se calcular o índice de colinearidade do subconjunto $\gamma_{\theta'}$, conforme a equação (2.16), onde $\lambda_{\theta' \min}$ é o menor autovalor da matriz $\tilde{S}'^T \tilde{S}'$.

$$\gamma_{\theta'} = \frac{1}{\sqrt{\lambda_{\theta' \min}}} \quad (2.16)$$

O índice de colinearidade fornece uma estimativa da dependência linear da matriz de sensibilidade o que, conseqüentemente, reflete o grau de correlação entre os parâmetros do conjunto θ' . Isso porque uma matriz dita singular ou não inversível, isto é, com linhas e colunas linearmente dependentes, possui pelo menos um de seus autovalores iguais à zero. À medida que tal matriz se afasta da singularidade, os autovalores tendem a assumir valores mais elevados. Sendo assim, o índice de colinearidade está baseado na investigação do menor autovalor da matriz $\tilde{S}'^T \tilde{S}'$. Na prática, Brun *et al.* (2001) estabelece que um índice de colinearidade ideal deve ser inferior a 5. Valores superiores a 20 já são críticos.

Algoritmo SELEST

Método desenvolvido por Secchi *et al.* (2006) para seleção e estimação automática dos parâmetros de um modelo. Baseia-se na metodologia proposta por Li. *et*

al. (2004), o qual quantifica o efeito de cada parâmetro nas variáveis medidas, através da análise da sensibilidade do sistema. A partir daí é realizada a determinação recursiva dos parâmetros menos correlacionados, através da minimização da distância entre o vetor de sensibilidade do parâmetro em questão e o vetor espaço gerada pelos vetores de sensibilidade dos parâmetros já selecionados para estimação. A principal adversidade associada a este método é que ele não fornece o número ótimo de parâmetros que devem ser selecionados para a estimação.

O algoritmo SELEST, acrescenta ao método de Li et al. os *índices de degradação da previsibilidade e degradação da correlação dos parâmetros*, os quais são utilizados como critério de parada, definindo qual o número ótimo de parâmetros a serem estimados. O índice de degradação considera o fato de que a variabilidade da previsão aumenta quando o número ótimo de parâmetros é superado. O índice de degradação serve para evitar a seleção de parâmetros em excesso.

O método pode ser descrito sucintamente da seguinte forma, ressaltando que a descrição matemática completa pode ser encontrada em Secchi *et al.* (2006): De posse dos dados experimentais, inicialmente é realizada a determinação das saídas e entradas médias relativas ao número de medições disponíveis, a qual serve como base para a determinação da Matriz de Covariância normalizada. Em seguida, faz-se a determinação da Matriz de Sensibilidade, que é decomposta em valores singulares, ponderada pelo desvio padrão das medições. A partir das matrizes previamente normalizadas, determina-se o efeito de cada parâmetro, cujo objetivo é determinar a sua influência no modelo.

Com os parâmetros ordenados de acordo com seu efeito, inicia-se o processo iterativo. Este processo parte da seleção do parâmetro de maior efeito, o qual será adicionado ao conjunto de parâmetros a estimar (θ'). Determina-se a matriz de Fisher reduzida, a qual contém apenas os elementos referentes aos parâmetros contidos em θ' , e a partir dela faz-se a determinação do coeficiente de correlação dos parâmetros e da medição bem como o condicionamento da matriz de Fisher reduzida. Prossegue-se com a estimação dos parâmetros contidos em θ' , paralelamente faz-se a determinação do índice de degradação da previsibilidade e do índice de degradação da correlação, os quais se baseiam nos cálculos dos coeficientes de correlação previamente selecionados. Estes indicadores serão utilizados como critério de parada para o processo iterativo, sendo avaliados e comparados com máxima correlação permitida entre os parâmetros. Caso não seja necessário parar, o algoritmo segue com a medição da dependência linear entre θ' e cada um dos parâmetros remanescentes (isto é, parâmetros que não compõem θ'), a qual irá fornecer qual o próximo parâmetro a ser estimado. Dessa forma, o conjunto θ' é incrementado e o procedimento se repete.

Com a descrição previamente apresentada, pode-se perceber o elevado número de etapas envolvidas no método, que, aliadas as sucessivas etapas de estimação, acaba conferindo a ele um esforço computacional relativamente elevado, quando comparado aos demais métodos de análise de identificabilidade.

2.4.3 Comparação entre os Métodos de Análise de Identificabilidade Prática

Esta seção permite uma avaliação comparativa das metodologias de análise de identificabilidade, ilustrada na Tabela 2.3. Tal avaliação foi realizada de maneira

qualitativa e subjetiva, levando em conta os aspectos principais relacionados a cada um dos métodos. Os valores de desempenho para cada um dos itens avaliados varia entre 1 e 5, onde 1 indica que o método possui baixo desempenho no quesito avaliado e 5 indica que tal desempenho é elevado.

Tabela 2.3: Desempenho Qualitativo dos Métodos de Análise de Identificabilidade

	Matriz de Correlação	Método de Weijers e Vanrolleghem (1997)	Método de Brun et al. (2001)	Algoritmo SELEST
Demanda Computacional	5	5	3	2
Simplicidade de Implementação	5	4	3	1
Clareza dos Resultados	1	2	4	5

Conforme a Tabela 2.3, verifica-se que tanto o Método da Matriz de Correlação quanto o Método de Weijers e Vanrolleghem (1997) apresentam ótima demanda computacional (ou seja, baixo tempo computacional) e exigem poucas etapas para a sua aplicação, o que os torna simples. Entretanto, os resultados gerados não permitem a interpretação direta do melhor conjunto de parâmetros. A situação dos demais métodos é oposta. O método de Brun *et al.* (2001) exige que um número relativamente elevado de avaliações sejam realizadas a fim de viabilizar a definição do melhor conjunto de parâmetros, o que conseqüentemente eleva a demanda computacional. Em contrapartida, ele fornece automaticamente quais os parâmetros devem ser estimados, sem a necessidade de análises adicional. O algoritmo SELEST, tem uma demanda computacional muito elevada, visto que incorpora sucessivas etapas de estimação dos parâmetros ao longo da determinação do melhor conjunto (nos demais métodos os parâmetros são selecionados de uma única vez e posteriormente o conjunto todo é estimado em uma única etapa). Além disso, ele exige a determinação de um número muito elevado de indicadores e coeficientes, tornando-o numericamente mais complexo.

Com base no que foi descrito, o principal desafio consiste na elaboração de um método capaz de realizar a análise de identificabilidade de maneira confiável, porém com baixa demanda computacional e de aplicação simplificada, a fim de evitar a possível ocorrência de problemas numéricos. Neste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia capaz de resolver tais adversidades, esta metodologia é descrita no Capítulo 3.

2.5 Estimação dos Parâmetros

A partir dos modelos fenomenológicos e dos dados experimentais disponíveis, os parâmetros selecionados na etapa de análise de identificabilidade podem ser estimados.

Esta etapa envolve duas questões a serem abordadas: a formulação da função objetivo e o problema de otimização dinâmica. A primeira é responsável por conduzir os parâmetros a um valor adequado através da quantificação da discrepância entre os dados reais e o modelo identificado. A segunda trata das ferramentas utilizadas para determinação matemática desta quantificação.

2.5.1 Formulação da Função Objetivo

Para direcionar o problema de estimação de parâmetros, é necessário que funções sejam inseridas no problema de otimização, as quais devem avaliar o comportamento do modelo frente aos dados. Uma vez que a identificação de modelos fenomenológicos tem por objetivo gerar modelos representativos de sistemas reais, tal avaliação consiste em analisar a discrepância entre os valores dos estados reais medidos e dos estados simulados.

Dochain e Vanrolleghem (2001) apresentam algumas formulações, as quais tem sua origem a partir da estimação por Máxima Verossimilhança. Esta parte do princípio que os dados disponíveis são amostras aleatórias de um universo de dados. Dessa forma, surge a questão de qual a probabilidade deste conjunto de dados ter ocorrido considerando um conjunto particular de parâmetros. Se a probabilidade destes for muito pequena, pode-se concluir que os parâmetros estão incorretos. A partir daí, a probabilidade dos dados ocorrerem em função dos parâmetros é quantificada. A formulação mais tradicional baseada neste princípio consiste na minimização do erro quadrático (método dos mínimos quadrados), conforme a equação (2.17).

$$J_1(\theta) = \sum_{i=1}^{ns} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.17)$$

Onde y_i representa os dados reais, \hat{y}_i representa a predição do modelo e ns é o número de amostras disponíveis.

Outra abordagem consiste no método dos mínimos quadrados ponderados, a qual assume que os erros de medição são independentes e originados a partir de distribuição Gaussiana. Dessa forma, baseada na função de máxima probabilidade, a função objetivo pode ser construída, conforme a equação (2.18), onde σ_i é o desvio padrão das medições.

$$J_2(\theta) = \sum_{i=1}^{ns} \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.18)$$

Existem ainda formulações baseadas em Estatística Bayesiana, as quais não consideram estimação pontual, mas consideram os parâmetros como variáveis aleatórias, cuja probabilidade será convertida numa distribuição baseado num conjunto de dados (Bard, 1974).

Muitas outras formulações de menor fundamentação estatísticas também são aplicáveis. Destacam-se as principais:

- Minimização do desvio absoluto
- Minimização do máximo erro absoluto
- Maximizar o número de mudança de sinal na sequência dos resíduos.

Também é possível considerar a formulação proposta por Trierweiler e Machado (2004) a qual aborda a minimização da do quadrado da derivada do erro, conforme a equação (2.19). Este tipo de formulação possui a vantagem de atenuar o efeito dos distúrbios não medidos, gerando modelos dinâmicos capazes de capturar a tendência do processo, ao invés de tentar ajustar cada um dos pontos experimentais.

$$J_3(\theta) = \sum_{i=1}^{n_s} \left[\frac{d(y_i - \hat{y}_i)}{dt} \right]^2 \quad (2.19)$$

2.5.2 Otimização Dinâmica

O problema de otimização dinâmica consiste na determinação de variáveis que minimizam (ou maximizam) uma função objetivo sujeita, além das tradicionais restrições algébricas de igualdade e desigualdade, a equações diferenciais ordinárias e parciais (Borges, 2008). Matematicamente pode ser representado segundo a equação (2.20).

$$\begin{aligned} & \min_{\theta} J[x(t)] \\ & \text{st: } \begin{aligned} & \text{Sistema Algébrico – Diferencial} \\ & \text{Restrições de igualdade e desigualdade} \end{aligned} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Quando se trabalha com este tipo de problema, são necessários dois tipos de algoritmos associados: um para a solução do problema de otimização e outro para solução do sistema algébrico-diferencial envolvido (Duraiki, 2009). Estes algoritmos podem ser subdivididos em três abordagens distintas, as quais serão discutidas nos itens a seguir.

Método *Single-Shooting*

O método *single-shooting* é classificado como método sequencial. Nesta formulação, dadas as condições iniciais e um conjunto de parâmetros, o modelo de equações diferenciais é integrado e resolvido em um loop interno enquanto este conjunto de parâmetros é atualizado do lado externo do loop utilizando um algoritmo NLP (Biegler *et al.*, 1997). O fluxograma apresentado na Figura 2.4 ilustra o procedimento.

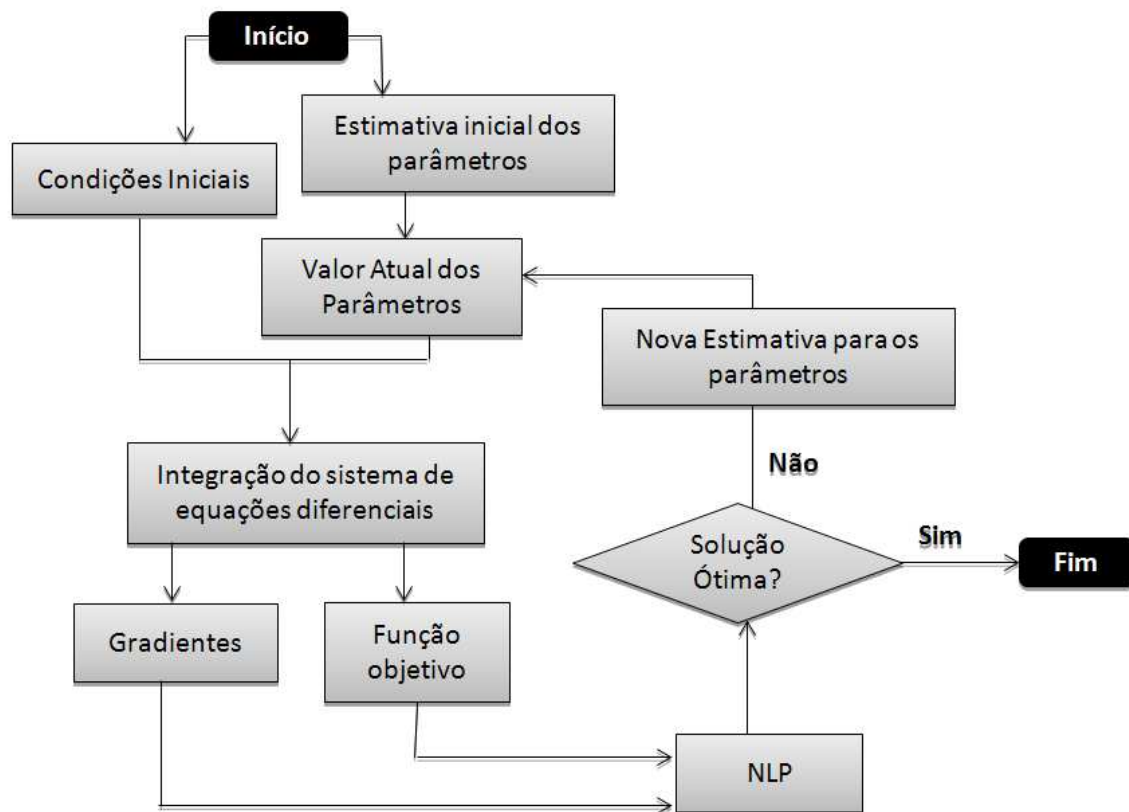


Figura 2.4: Método *Single-Shooting*

Além de ser relativamente simples de ser construído, o método *single-shooting* apresenta excelentes resultados quando utilizado em modelos complexos, onde há necessidade de códigos específicos para a resolução do sistema de equações diferenciais, visto que as recentes ferramentas de integração de sistema algébrico-diferenciais podem ser facilmente anexadas ao problema de otimização dinâmica e concedem aos códigos uma maior flexibilidade e rapidez (Souza, 2007). Em contrapartida, ele pode falhar se o sistema for instável ou mal condicionado, uma vez que, nestes casos, pequenas alterações nos valores numéricos dos parâmetros oriundas da etapa de otimização podem conduzir o sistema algébrico-diferencial a singularidade ou a falha do solver utilizado na etapa de integração (Biegler *et al.*, 1997).

Um aspecto importante da abordagem sequencial consiste na incapacidade de tratar diretamente as restrições das variáveis de estado, uma vez que estas não estão diretamente incluídas no problema de otimização. Para contornar este problema, algumas técnicas foram desenvolvidas, as quais, em sua maioria, dependem da definição de uma medida da violação das restrições, penalizando-as na função objetivo. Outra hipótese consiste em introduzir uma função de penalização diretamente no problema de otimização (Biegler e Grossmann, 2004). Conseqüentemente, as restrições do problema acabam sendo incorporada a etapa interna de integração.

Este método é pouco limitado quanto à etapa de otimização, de modo que, de uma forma geral, qualquer solver NLP pode ser utilizado. A determinação dos gradientes da função objetivo e das restrições em relação aos parâmetros pode ser realizada através das equações de sensibilidade do sistema algébrico-diferencial (Biegler e Grossmann, 2004). Atualmente, alguns integradores já incorporam o cálculo da sensibilidade do

sistema, facilitando a implementação do método *single-shooting*. Nestes integradores, basta que o usuário forneça as equações do sistema algébrico-diferencial em estudo para que as sensibilidades sejam calculadas simultaneamente com a simulação do sistema, não sendo necessária a inserção de equações diferenciais adicionais. Um exemplo, são os *solvers IDAs* e *CVODEs* da *Sundials (SUite of Nonlinear and Differential/ALgebraic equation Solvers)*. Entretanto, mesmo com estes avanços na solução das equações de sensibilidade, o esforço computacional continua a ser uma barreira neste tipo de problema (Magalhães, 2010). Uma alternativa consiste na utilização de algoritmos NLP que não utilizam os gradientes (*derivative-free optimization*). (Finlayson *et al.*, 2007) destaca como principais vantagens destas ferramentas a simplicidade em sua utilização bem como a possibilidade de trabalhar com funções complexas e não diferenciáveis.

Método Simultâneo

Este método, também chamado de método da discretização total, consiste na discretização do sistema de equações diferenciais em um intervalo de tempo definido, transformando o sistema algébrico-diferencial em um sistema algébrico de elevadas dimensões. O problema de otimização dinâmica é aproximado a um NLP, onde a função objetivo é formulada de acordo com as variáveis discretizadas e o sistema algébrico gerado é incluído nas restrições. Dessa forma, o sistema de equações diferenciais não é resolvido a cada iteração, sendo apenas resolvido no ponto ótimo (Biegler e Grossmann, 2004). A Figura 2.5 ilustra o procedimento.

A vantagem deste método, quando comparado ao anteriormente descrito, está na sua tendência a maior estabilidade. Além disso, ele possui melhor capacidade de lidar com problemas que possuem restrições de caminho, isto é, funções definidas em todo o horizonte de tempo considerado. Em contrapartida, as dimensões do problema de otimização resultante crescem significativamente com o número de estados do sistema e com o horizonte de tempo definido, o que pode dificultar a solução numérica do problema (Biegler *et al.*, 2002)

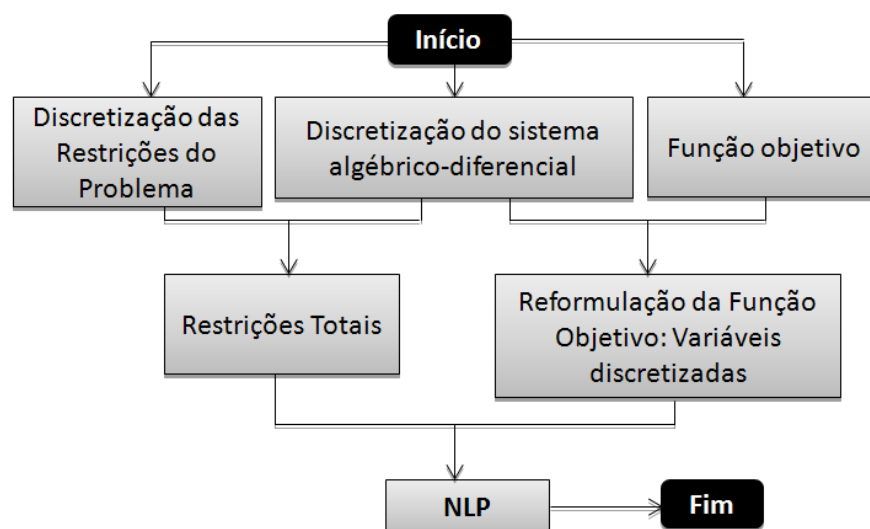


Figura 2.5: Método da discretização total

A maneira mais tradicional de discretizar o problema é o método da colocação ortogonal em elementos finitos. Neste método, o horizonte de tempo considerado é fracionado em NE elementos finitos. Posteriormente, cada um desses elementos finitos é aproximado por um polinômio interpolador de Lagrange, cuja ordem corresponde ao número de pontos de colocação desejados (NP). A Figura 2.6 ilustra a metodologia.

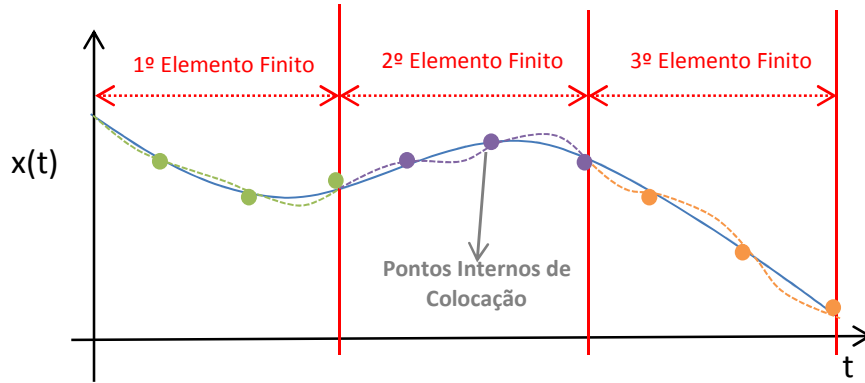


Figura 2.6: Colocação Ortogonal em Elementos Finitos.
Adaptado de Tlacuahuac (2008)

O procedimento matemático é sucintamente descrito da seguinte forma, segundo Tlacuahuac (2008), dado o sistema dinâmico (2.21) e a condição inicial $x(0) = x_0$:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, u; \theta) \quad (2.21)$$

As equações de colocação, referentes a cada um dos pontos de colocação de cada elemento finito, podem ser definidas por (2.22). A continuidade entre os elementos finitos é garantida segundo (2.23).

$$x_{i,j} = x_i^0 + h_i \sum_{k=1}^{NP} A_{k,j} \frac{dx_{i,k}}{dt}, i = 1..NE; j = 1..NP \quad (2.22)$$

$$x_i^0 = x_{i-1}^0 + h_{i-1} \sum_{k=1}^{NP} A_{k,NP} \frac{dx_{i-1,k}}{dt}, i = 2, \dots, NE \quad (2.23)$$

onde h_i representa o comprimento de cada elemento finito e A é a matriz de colocação. Esta matriz é obtida a partir da integração do polinômio interpolador de Legendre, apresentado em (2.24).

$$l_k^x(t) = \prod_{j=0}^K e_{j \neq k} \frac{t-t_j}{t_k-t_j}, K = 1, \dots, NP \quad (2.24)$$

A seleção adequada do número de elementos finitos e pontos de colocação é um ponto crítico neste tipo de problema, uma vez que poucos pontos podem conduzir a um nível de discretização incapaz de representar adequadamente o comportamento do

sistema e muitos pontos conduzem a problemas com dimensões demasiadamente elevadas.

Tendo em vista as elevadas dimensões do problema gerado através deste tipo de abordagem, a utilização de um solver NLP de larga escala é fundamental, como o IPOPT, SOCS e CONOPT (Finlayson *et al.*, 2007).

Método Multi-Shooting

O método *multi-shooting* pode ser definido como uma combinação dos métodos *single-shooting* e simultâneo. Neste método, o horizonte de tempo é dividido em segmentos, assim como no método simultâneo. Posteriormente, um problema de estimação de parâmetros é resolvido para cada um destes segmentos individualmente. A continuidade entre cada um destes segmentos é garantida por meio da adição de restrições de igualdade adicionais.

A principal vantagem deste método, frente ao *single-shooting*, é que ele tende a sofrer menos com problemas de instabilidade numérica, já que as integrações são realizadas em intervalos de tempo menores. Já, quando comparado ao método simultâneo, o *multi-shooting* gera problemas de dimensões significativamente menores, tornando sua execução numericamente mais simples (Ranttil *et al.*, 2009). No entanto, a adição das restrições adicionais de continuidade introduz graus de liberdade adicionais ao problema.

A Figura 2.7 compara as 3 metodologias de otimização dinâmicas apresentadas. Ressalta-se que o método *multi-shooting* não foi utilizado neste trabalho.

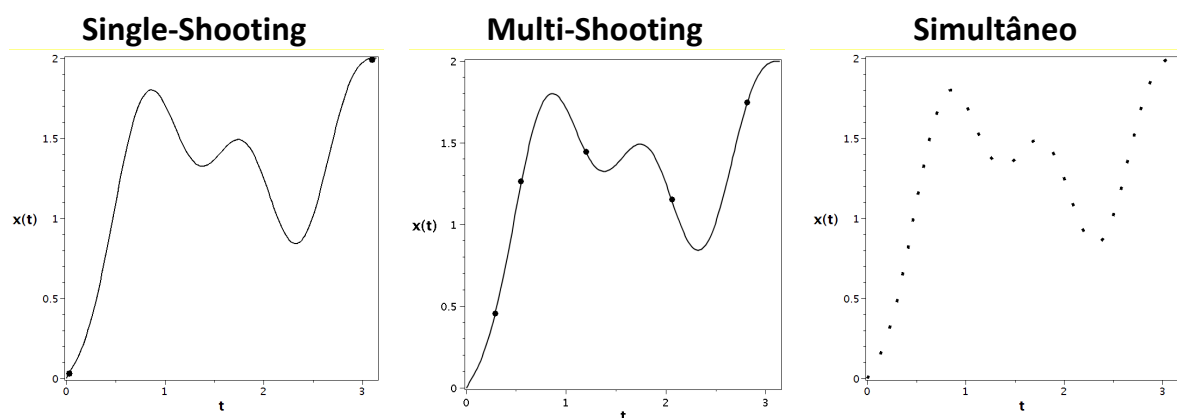


Figura 2.7: Métodos de Otimização Dinâmica. Adaptado de Marquardt (2011).

2.6 Validação e Seleção do Modelo

Após os modelos terem sido identificados, é necessário validá-los. Esta etapa consiste em verificar a capacidade de predição dos modelos obtidos, e, dependendo do caso em estudo, selecionar qual deles é o mais adequado.

A forma mais simples verificar a qualidade do modelo consiste na sua simulação. Nela, um conjunto de dados obtidos sob diferentes condições operacionais daquelas utilizadas na estimação dos parâmetros é selecionado e a simulação dos modelos identificados nestas condições é realizada, comparando os resultados obtidos com os dados reais.

Existem ainda técnicas capazes de fornecer informações mais completas a respeito da capacidade preditiva dos modelos, definindo sua capacidade de extrapolação e qualidade de predição. Segundo (Aguirre *et al.*, 1998), estes critérios avaliam a ocorrência de alguma correlação não incluída no modelo, através da verificação dos resíduos da identificação, sendo as principais técnicas: expoentes de Lyapunov, mapas e seções de Poincaré e dimensão de correlação.

Capítulo 3 – Nova Técnica para Análise de Identificabilidade Prática

Neste trabalho uma metodologia foi desenvolvida para a análise de identificabilidade prática, a qual é baseada em conceitos de teoria de controle. Normalmente estes conceitos trabalham com a relação entre as entradas e saídas do processo em estudo. Porém, quando estes são aplicados a análise de identificabilidade, os métodos são adaptados, de modo que, ao invés das entradas, trabalha-se com a relação entre as saídas e os parâmetros do processo.

Primeiramente, propõe-se um procedimento de escalonamento da matriz de sensibilidade. Conforme mencionado no item 2.4.2, o estudo da identificabilidade prática é baseado na matriz sensibilidade do sistema, a qual deve ser adequadamente escalonada para evitar o efeito da discrepância entre a ordem de grandeza das variáveis do sistema. Tradicionalmente isto é realizado conforme a equação (2.5), porém, é necessário que haja um conhecimento dos parâmetros do sistema para que o escalonamento seja realizado de forma adequada. A metodologia proposta neste trabalho é capaz de fornecer o escalonamento adequado do sistema sem a necessidade do conhecimento do possível intervalo de variação dos parâmetros ($\Delta\theta_j$), bem como de valores de referência para as saídas (ys_i). Tal proposta é baseada no condicionamento mínimo da matriz de sensibilidade.

O número de condicionamento de uma matriz $M^{P \times Q}$ de posto cheio é definido como a razão entre o maior e o menor valor singular da mesma (Boyd *et al.*, 1994) isto é:

$$\kappa(M) = \left(\frac{\lambda_{\max}(M^T M)}{\lambda_{\min}(M^T M)} \right)^{1/2} \quad (3.1)$$

Uma matriz com um elevado número de condicionamento é considerada mal condicionada, indicando alta sensibilidade a incertezas. Este indicador depende fortemente do escalonamento das entradas e saídas (Skogestad e Postlethwaite, 2005).

Sendo assim, é necessário escalonar adequadamente o sistema para evitar que resultados equivocados sejam obtidos. Uma das formas de se calcular o escalonamento que leva ao menor condicionamento mínimo é a utilização de LMIs (*Linear Matrix Inequality*), que leva ao seguinte problema de otimização (Boyd, El Ghaoui *et al.*, 1994):

$$\begin{aligned} \min_{L,R} \quad & \kappa(LMR) \\ \text{s. t.} \quad & L \in \mathbb{R}^{p \times p}, \text{ diagonal e não singular} \\ & R \in \mathbb{R}^{q \times q}, \text{ diagonal e não singular} \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde L e R são as matrizes de escalonamento da matriz M , isto é, matrizes diagonais que contém os fatores de escalonamento de cada um dos elementos da matriz M . Dessa forma, o conceito descrito pode ser aplicado a matriz de sensibilidade do sistema (S), permitindo que esta seja adequadamente escalonada.

De posse da matriz de sensibilidade adequadamente escalonada, seleciona-se o melhor conjunto de parâmetros a serem estimados. Neste trabalho, sugere-se a utilização da Matriz de NSRGA.

Em teoria de controle, a Matriz de RGA (*Relative Gain Array*) é um indicador capaz de estimar o grau de interação entre as variáveis, isto é, a influência que cada variável manipulada (ou parâmetro, neste caso) possui sobre cada saída. Normalmente ela é atribuída para sistemas quadrados, onde o grau de interação é indicado pelos valores da sua diagonal principal. Tais valores podem variar em uma ampla faixa de magnitude. Se o RGA é próximo de 1, a variável manipulada terá pouco efeito sobre as demais saídas. Números menores que 0,5 ou muito elevados indicam interação (Luyben e Luyben, 1997).

Para o estudo de identificabilidade, a utilização de sistemas quadrados não é conveniente, uma vez que, em geral, um modelo possui mais parâmetros do que estados medidos. Sendo assim, considera-se a Matriz de RGA para sistemas não quadrados (NSRGA – NonSquare Relative Gain Matrix)

O conceito de NSRGA foi proposto por Chang e Yu (1990), cujo objetivo foi estabelecer um critério para minimizar a soma dos erros quadráticos (erros estacionários ou *offsets*) das saídas de sistemas cujo número de entradas é menor, tendo em vista que o controle perfeito deste tipo de sistema não é possível devido à ausência de graus de liberdade. Posteriormente Cao e Rossiter (1997) propuseram a utilização do NSRGA para os sistemas com mais entradas do que saídas como uma forma de pré-seleção das variáveis manipuladas do sistema de controle. O autor estabelece o seguinte teorema: “O somatório de cada coluna da matriz de NSRGA é igual à projeção de uma unidade da entrada correspondente na direção do espaço de entradas efetivas da matriz de ganhos”. Isso significa, em termos práticos, que o valor do somatório de cada uma das colunas é proporcional ao sua influência e seu grau de interação no processo como um todo. Uma das principais desvantagens do NSRGA frente ao RGA tradicional é que ele depende do escalonamento da matriz de ganhos.

O conceito descrito pode ser adaptado à Análise de Identificabilidade, de modo que, ao invés de se trabalhar com a matriz de ganhos, utiliza-se a matriz de sensibilidade, onde cada uma das colunas representa um parâmetro. Ela pode ser matematicamente definida como:

$$NSRGA = S x S^{+T} \quad (3.3)$$

onde S^+ é a pseudo-inversa da matriz de sensibilidade e x indica multiplicação termo a termo. Neste caso, conforme já mencionado, a interação entre os parâmetros é constatada através do somatório das colunas da Matriz de NSRGA, podendo este variar entre 0 e 1. Considerando que cada coluna da matriz de NSRGA representa um parâmetro, quando uma coluna apresentar valores de somatório próximos de 1, o parâmetro correspondente está pouco correlacionado com os demais parâmetros do modelo.

Considerando o conceito previamente descrito, o seguinte procedimento pode ser adotado para a seleção do subconjunto de parâmetros a serem estimados:

- A partir da Matriz de Sensibilidade previamente escalonada, determinar a matriz de NSRGA conforme a equação (3.3).
- Somar os elementos de cada coluna desta matriz.
- Selecionar os parâmetros cujas colunas apresentam valores maiores ou iguais a um fator de corte (ψ), previamente definido para o sistema.

Uma questão fundamental neste método consiste na determinação do fator de corte (ψ). Baseado nisso um heurístico é sugerido para auxiliar na decisão. Considerando um modelo hipotético, composto pelos parâmetros $P1, P2 \dots, P11$ e $P12$, realiza-se a determinação da matriz de NSRGA e, em seguida o somatório e ordenamento das colunas desta matriz, conforme mostra a Figura 3.1.

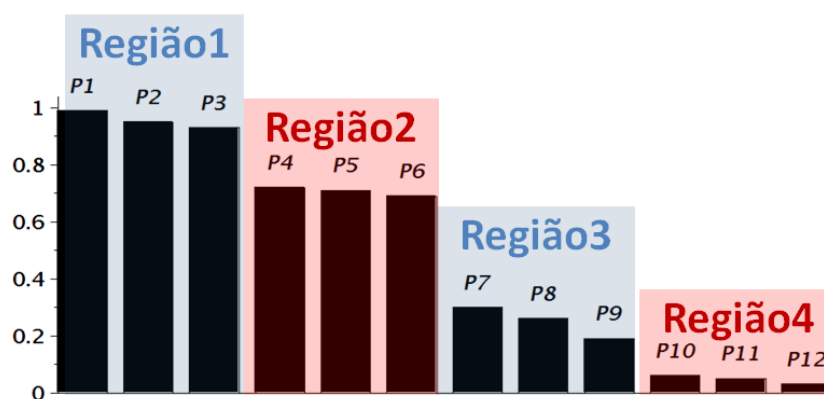


Figura 3.1: Somatório das Colunas da Matriz de NSRGA de um Modelo Hipotético.

A partir da Figura 3.1 verifica-se que, em geral, ocorre a formação de algumas regiões de parâmetros. Dessa forma, fica estabelecido que os parâmetros a serem estimados devam estar inseridos na primeira e na segunda região.

Embora a heurística previamente descrita possa ser considerada um ponto de partida para a seleção dos parâmetros, é necessário que uma análise mais refinada seja realizada. Isso porque, caso um número demasiadamente elevado de parâmetros seja selecionado, o erro obtido para o conjunto de dados utilizados na estimação dos parâmetros será

pequeno, entretanto, a incerteza é elevada (ver Figura 2.2) de modo que o erro obtido sob condições experimentais diferentes tenda a ser maior. Sendo assim, pode-se dizer que este problema se enquadra em um caso do denominado dilema bias-variância. De acordo com este dilema, modelos excessivamente ajustados aos padrões irão apresentar bias reduzido, porém elevada variância em virtude do grau de complexidade fornecido, ou, em outras palavras, modelos com elevado número de variáveis de decisão apesar de aderirem satisfatoriamente aos dados de ajuste, apresentam reduzida capacidade de generalização (Ferreira *et al.*,2010). Dessa forma o problema de otimização associado deve representar um compromisso entre a minimização dos níveis de bias (ou erro nos dados de ajuste) e variância (ou variância dos erros utilizando diferentes conjuntos de dados), levantando a seguinte questão: Qual o conjunto de parâmetros que deve ser selecionado a fim de garantir o melhor compromisso entre o bias e a variância?

Ainda que a seleção dos parâmetros estimáveis seja um assunto discutível, conforme mencionado acima, a principal riqueza da técnica proposta encontra-se na sua capacidade e fornecer diretamente a ordenação dos parâmetros quanto ao seu potencial de identificabilidade, levando em conta a sua influência no modelo bem como sua dependência frente aos demais parâmetros. Outra importante vantagem desta técnica frente as demais é que a matriz de NSRGA é computada apenas uma vez, permitindo que a seleção do melhor conjunto de parâmetros ocorra em uma única etapa, evitando problemas combinatórios.

Capítulo 4 – Metodologia

Este trabalho aborda a identificação de modelos dinâmicos fenomenológicos, com foco nas etapas de *Análise de Identificabilidade* e *Estimação de parâmetros* (Figura 2.1). Todas as sub-rotinas desenvolvidas foram implementadas na linguagem *Python*, uma vez que, além das vantagens associadas à utilização de um software livre, o *Python* comporta uma vasta gama de ferramentas numéricas e de otimização.

Uma dessas ferramentas utilizadas neste trabalho foi a plataforma livre *Jmodelica*, desenvolvida por Åkesson *et al.* (2010), sendo esta uma extensão da linguagem *Modelica* para a otimização, simulação e análise de sistemas dinâmicos complexos. Sendo assim, os principais *solvers*, úteis na análise deste tipo de sistema são disponibilizados pela ferramenta. Este recurso foi desenvolvido para ser incorporado ao ambiente *Python*, fazendo uso dos tradicionais pacotes *Numpy* e *Scipy*, os quais viabilizam o tratamento matemático das variáveis.

4.1 Análise de Identificabilidade Prática

Nesta etapa implementou-se o que foi descrito na seção 2.4.2 e Capítulo 3 sobre análise de identificabilidade prática.

A análise de sensibilidade, a qual consiste a base para toda a análise de identificabilidade prática, foi viabilizada através do solver IDAS, disponível na plataforma *Jmodelica*. Este é uma das subrotinas do pacote SUNDIALS (*SU*ite of *N*onlinear and *D*ifferential/*A*lgebraic equation *S*olvers) para a solução de problemas de valor inicial de sistemas algébrico-diferenciais. Sua funcionalidade principal é a capacidade de fornecer automaticamente a sensibilidade do sistema em relação aos parâmetros ao longo do tempo.

Com as sensibilidades provenientes do solver IDA, realiza-se o escalonamento do sistema de duas maneiras distintas: considerando a equação (2.5), onde são definidos fatores de escalonamento e através da metodologia desenvolvida neste trabalho, a qual é baseada no condicionamento mínimo da matriz de sensibilidade, conforme descrito no item Capítulo 3 Capítulo 3 –. Os fatores de escalonamento foram definidos segundo uma das sugestões apresentadas por Brun *et al.* (2001), de modo que $\Delta\theta_j$ foi considerado igual

à própria estimativa inicial do parâmetro (θ_0), e ys_i igual à média das saídas simuladas. Para o escalonamento através do condicionamento mínimo, o problema de otimização definido pela equação (3.2) foi solucionado através de uma sub-rotina em *Matlab* desenvolvida por Trierweiler (1997). Nesta, o problema de otimização original é convertido em problema de autovalor generalizado (GEVP), cujo objetivo é minimizar o máximo autovalor de um par de matrizes que dependem de uma variável, sujeito a uma restrição de desigualdade matricial linear (LMI), conforme a formulação apresentada na equação (4.1) (Boyd *et al.*, 1994). Com isso, o problema pode ser solucionado utilizando o solver GEVP do *Matlab*.

$$\begin{aligned} \min_{L,R} \quad & \Omega^2 \\ \text{s. t.} \quad & L^T L \in \mathfrak{R}^{p \times p} \text{ e diagonal, } L^T L > 0 \\ & (RR^T)^{-1} \in \mathfrak{R}^{q \times q} \text{ e diagonal, } (RR^T)^{-1} > 0 \\ & (RR^T)^{-1} \leq S^T (L^T L) S \leq \Omega^2 (RR^T)^{-1} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Após a determinação da matriz de sensibilidade, pode-se realizar a análise de identificabilidade. Todos os métodos apresentados nos itens 2.4.2 bem como a nova metodologia proposta no Capítulo 3 – foram implementados, para fins comparativos, com exceção do algoritmo SELEST.

O critério para a seleção do melhor subconjunto de parâmetros para o método de Brun *et al.* (2001) se deu de acordo com a metodologia descrita na Figura 4.1, adaptada de Freni *et al.* (2009).

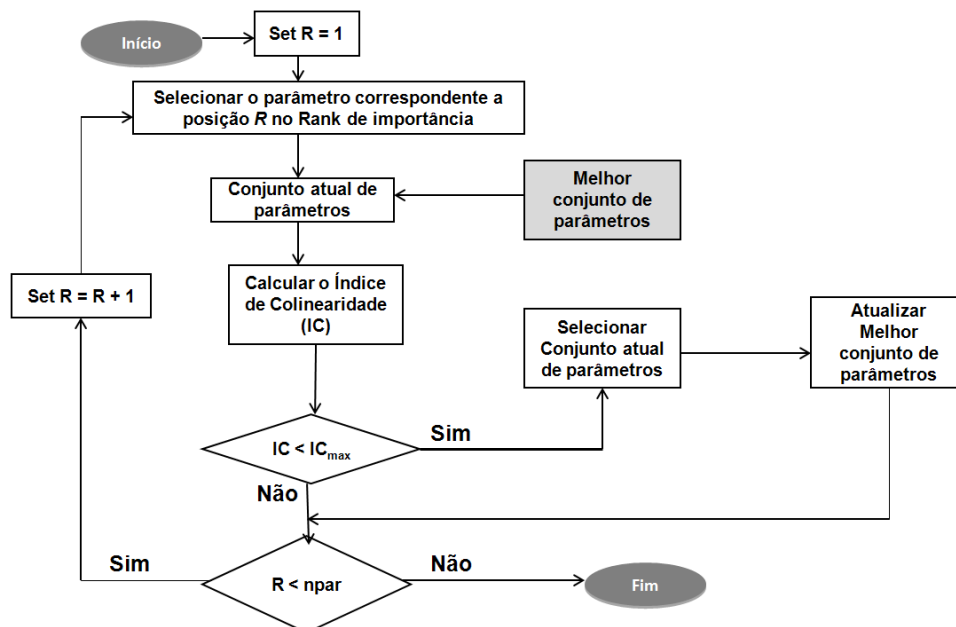


Figura 4.1: Critério para a seleção dos parâmetros estimáveis para o Método de (Brun, Reichert *et al.*, 2001).

O índice de colinearidade máxima (IC_{max}) apresentado na Figura 4.1 representa o maior valor de colinearidade admitido para um conjunto de parâmetros. Brun *et al.* (2001) sugere que este valor seja menor ou igual a 5. Valores superiores a 20 já são considerados críticos. Nas demais metodologias, quando viável, a seleção dos parâmetros se deu de acordo com o critério estabelecido em suas definições.

4.2 Estimação dos Parâmetros

Após da seleção do melhor conjunto de parâmetros, procede-se com a estimação dos mesmos. Neste trabalho, foram implementados os métodos *Single-Shooting* e Método da Discretização Total, descritos no item 2.5.2.

A sub-rotina desenvolvida para o Método *Single-Shooting*, baseou-se na utilização do pacote *NLopt*, desenvolvido por Johnson (2000). *NLopt* é uma biblioteca livre para problemas de otimização não-linear, compatível com diversas linguagens de programação (*C*, *C++*, *Fortran*, *Matlab* or *GNU Octave*, *Python*, *GNU Guile*, e *GNU R*.), capaz de trabalhar com problemas de otimização de larga escala, contendo uma variedade de algoritmos NLP. Dentre estes algoritmos, destaca-se o *BOBYQA* (*Bound Optimization BY Quadratic Approximation*), desenvolvido por Powell (2009) devido a sua elevada confiabilidade, eficiência e capacidade de convergência com a vantagem principal de não exigir o cálculo da derivada da função objetivo e das restrições, o que evita problemas numéricos e reduz a demanda computacional. A simulação do sistema algébrico-diferencial requerida pelo método *single-shooting* foi realizada através do solver *IDA*, semelhante ao solver *IDAS* já descrito no item anterior, porém sem a o cálculo das sensibilidades, visto que, conforme já mencionado, o algoritmo de otimização não exige a informação dos gradientes.

O Método da Discretização Total utilizando colocação ortogonal em elementos finitos foi aplicado através da ferramenta disponível na plataforma *Jmodelica*. Nela o usuário insere o modelo dinâmico e a função objetivo desejada bem como o número de elementos finitos e pontos de colocação e a ferramenta realiza a discretização do modelo e otimização através do método simultâneo. O algoritmo de otimização utilizado é o *IPOPT* (*Interior Point Optimizer*) desenvolvido por Wächter e Biegler (2006), sendo atualmente o mais indicado para a solução de problemas de otimização de larga escala.

Para a formulação das funções-objetivo, os critérios do erro quadrático (*SE*) e do quadrado da derivada do erro (*SDE*), descritos no item 2.5.1, foram adotados e comparados, conforme as equações (4.2) e (4.3).

$$SE(\theta) = \sum_{i=1}^{ns} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4.2)$$

$$SDE(\theta) = \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(y_i - \hat{y}_i)}{dt} \right]^2 \quad (4.3)$$

As derivadas foram consideradas como sendo a diferença do erro entre dois instantes consecutivos (isto é, $de/dt \approx \Delta e/\Delta t = (e_n - e_{n-1})/(t_n - t_{n-1})$). Sendo assim, fica evidente a dependência da qualidade dos resultados com o tempo de amostragem do sistema. Esta deve ser suficiente elevado para garantir que nenhuma informação acerca da dinâmica do sistema seja perdida.

Capítulo 5 – Estudos de Caso

5.1 Fermentação Alcoólica Contínua

O problema em estudo trata de um processo fermentativo contínuo para a produção de etanol a partir da levedura *Saccharomyces cerevisiae* em um reator CSTR. O balanço material do reator, baseado no trabalho de Porto (2005), é descrito abaixo.

$$\frac{dCs}{dt} = (Cs_0 - Cs).Df - \frac{Cx.\mu}{Y_{X/S}} \quad (5.1)$$

$$\frac{dCp}{dt} = (Cp_0 - Cp).Df + \frac{Y_{P/S}}{Y_{X/S}}.X.\mu \quad (5.2)$$

$$\frac{dCx}{dt} = (Cx_0 - Cx).Df + Cx.\mu \quad (5.3)$$

onde Df representa a taxa de diluição, isto é, a razão entre o volume do reator e a vazão de total de alimentação, Cp , Cs e Cx representam respectivamente as concentrações de produto, substrato e biomassa na saída do reator, Cp_0 , Cs_0 e Cx_0 representam as concentrações de produto, substrato e biomassa na entrada do reator, $Y_{P/S}$ e $Y_{X/S}$ são os rendimentos teóricos em etanol e em células e μ é a velocidade específica da reação.

A cinética da fermentação alcoólica é, frequentemente, objeto de estudo e pesquisa, estando em constante desenvolvimento, visto a ampla aplicabilidade industrial deste tipo de processo. Isso motivou que, ao longo do tempo, muitos modelos fossem desenvolvidos para representar a velocidade específica da reação, cada um deles levando os efeitos inibitórios de uma maneira distinta. Borges (2008) reuniu 36 destes modelos, os quais se encontram na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Modelos Cinéticos para a Fermentação Alcolólica Contínua
Fonte: Borges(2008)

Autor	Modelo
Monod	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s}$
Aiba et al. (1968)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \exp(-K_1 C_p)$
	$v = v_{max} \frac{C_s}{K'_s + C_s} \exp(-K_2 C_p)$
Aiba et al. (1969)	$\mu = \frac{\mu_{max}}{1 + C_p/K_p} \frac{C_s}{K_s + C_s}$
	$v = \frac{v_{max}}{1 + C_p/K'_p} \frac{C_s}{K'_s + C_s}$
Ghose e Thyagi (1979)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s + C_s^2/K_i} \left(1 - \frac{C_p}{C_{p_{max}}}\right)$
Levenspiel (1980)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \left(1 - \frac{C_p}{C_{p_{max}}}\right)^n$
Hope e Hansford (1982)	$\mu = \mu_{max} \frac{K_p}{K_p + C_p} \frac{C_s}{K_s + C_s}$
	$v = v_{max} \frac{K'_p}{K'_p + C_p} \frac{C_s}{K'_s + C_s}$
Lee (1983)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \left(1 - \frac{C_p}{C_{p_{max}}}\right)^n \left(1 - \frac{C_x}{C_{x_{max}}}\right)^m$
Sevely et al. (1980)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} \left(1 - \frac{K_p}{C_p + K_p}\right) \left(1 - \frac{C_p}{C_{p_{max}}}\right)$
Jin et al. (1987)	$\mu = \mu_{max} \exp(-K_1 C_p - K_2 C_s) \left(1 - \frac{C_s}{K_s + C_s}\right)$
Han e Levenspiel (1988)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s + (I/I_{max})^m} \left(1 - \frac{I}{I_{max}}\right)^n$
Andrews e Noack	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{1 + K_s/C_s + C_s/K_i}$
Webb	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s(1 + K_s/K'_s)}{K_s + C_s + C_s^2/K_i}$
Yano et al.	$\mu = \mu_{max} \frac{1}{1 + K_s/C_s + \sum_j (C_s/K_i)^j}$
Tessier-type	$\mu = \mu_{max} [\exp(-C_s/K_i) - \exp(-C_s/K_s)]$
Wayman e Tseng (1976)	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s}, C_s < C_s'$
	$\mu = \mu_{max} \frac{C_s}{K_s + C_s} - K_i(C_s - C_s'), C_s > C_s'$

Daglwy e Hinshelwood	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs} (1 - K_P)$
Holzberg et al.	$\mu = \mu_{max} - K(Cp - K_i)$
Jerusalimsky e Neronova	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs} \frac{K_i}{K_i + Cp}$
Bazua e Wilke (1977)	$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^{0,5} \frac{Cs}{K_S + Cs}$
Aboutoul (1988)	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i} - \exp(-K_P Cp)$
	$v = v_{max} \frac{Cs}{K'_S + Cs + Cs^2/K'_i} - \exp(-K'_P Cp)$
Thatipamala et al. (1992)	$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^n$
	$\mu = \mu_{max} \left(1 - \frac{Cs_{max} - Cs}{Cs_{max} - Cs_{min}}\right)$
Andrews (1968)	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i}$
Stephanova e Romanovskii (1965)	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i} \left(\frac{K_P}{K_P + Cs}\right)$
Han e Levenspiel (1987)	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs} \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^n \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^m$
Aiba et al. (1968) acoplado ao de Edwards (1987)	$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs} \exp[-(K_1 Cs + K_2 Cp)]$
Wang e Sheu (2000)	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i}\right) \left(\frac{K_P}{K_P + Cp + Cp^2/K_1}\right)$
	$v = v_{max} \left(\frac{Cs}{K'_S + Cs + Cs^2/K'_i}\right) \left(\frac{K'_P}{K'_P + Cp + Cp^2/K'_1}\right)$
Tosetto (2002)	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i}\right) \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^n$
Andrietta (2003)	$\mu = \mu_{max} \left(\frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i}\right) \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^n \left(1 - \frac{Cx}{Cx_{max}}\right)^m$

Dois deles foram selecionados neste trabalho, sendo: o modelo de Aiba acoplado ao modelo de Edward (5.4), o qual será referido aqui, e modelo de Andrietta (5.5).

$$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs} e^{-(K_1 Cs + K_2 Cp)} \quad (5.4)$$

$$\mu = \mu_{max} \frac{Cs}{K_S + Cs + Cs^2/K_i} \left(1 - \frac{Cp}{Cp_{max}}\right)^n \left(1 - \frac{Cx}{Cx_{max}}\right)^m \quad (5.5)$$

Tabela 5.2: Parâmetros Originais dos Modelos de Fermentação Alcoólica Contínua Utilizados Neste Trabalho.

Parâmetro	Modelo de Aiba	Modelo de Andrietta
μ_{max}	0,3052 h ⁻¹	0,45 h ⁻¹
K_2	2,316 L/g	---
K_1	0,008 L/g	---
K_S	2,3156 g/L	5 g/L
Cp_{max}	---	93 g/L
Cx_{max}	---	90 g/L
n	---	2
m	--	1,4
K_i	---	42 g/L
$Y_{P/S}$	0,445	0,431
$Y_{X/S}$	0,026	0,029

De posse dos modelos dinâmicos fenomenológicos e dos valores originais dos parâmetros procedeu-se com o estudo de identificação. Neste caso, duas abordagens distintas foram consideradas para analisar as técnicas propostas.

Na primeira abordagem, denominada caso A, dados foram gerados a partir da simulação do modelo de Aiba sob determinadas condições operacionais utilizando-se os valores originais apresentados na Tabela 5.2. Posteriormente, uma variação de $\pm 10\%$ (alternadamente) nos valores originais dos parâmetros foi realizada e estes valores foram utilizados como estimativa inicial (θ_0) nas análises posteriores. O principal objetivo desta abordagem é verificar o comportamento das técnicas, sem a influência de efeitos externos (ruídos, distúrbios, etc.).

A segunda abordagem, denominada caso B, consiste em gerar uma série de dados com os valores originais do modelo de Andrietta e identificar o modelo de Aiba com estes dados. O objetivo desta abordagem é simular uma situação onde o ajuste não é perfeito, tendo em vista que os modelos são diferentes, sendo comparável, por exemplo a casos onde ocorrem distúrbios não medidos. Em ambas as abordagens, as variáveis Cp_0 e Cx_0 foram mantidas nulas. Todos os estados foram considerados medidos com as seguintes condições iniciais: $Cs(0) \approx 54,5$ g/L, $Cp(0) \approx 22,3$ g/L e $Cx(0) \approx 1,30$ g/L.

5.1.1 Avaliação Preliminar das Condições Operacionais

Neste trabalho, as técnicas de projeto ótimo de experimentos não foram exploradas. Porém foi realizada uma avaliação preliminar do comportamento do sistema frente a diferentes condições operacionais, com o objetivo de avaliar a influência destas variáveis nas análises posteriores. Conforme mencionado na seção 2.2, o projeto ótimo de experimentos está fortemente associado com a sensibilidade do sistema, de modo que é desejável que as condições operacionais viabilizem que esta relação seja intensificada. Baseado nisso, foram realizadas diversas variações aleatórias em Df e Cs_0 , seguidas da análise de sensibilidade. Ressalta-se que, nesta etapa do estudo o sistema foi escalonado de acordo com a equação (2.5). A Figura 5.1 ilustra alguns resultados.

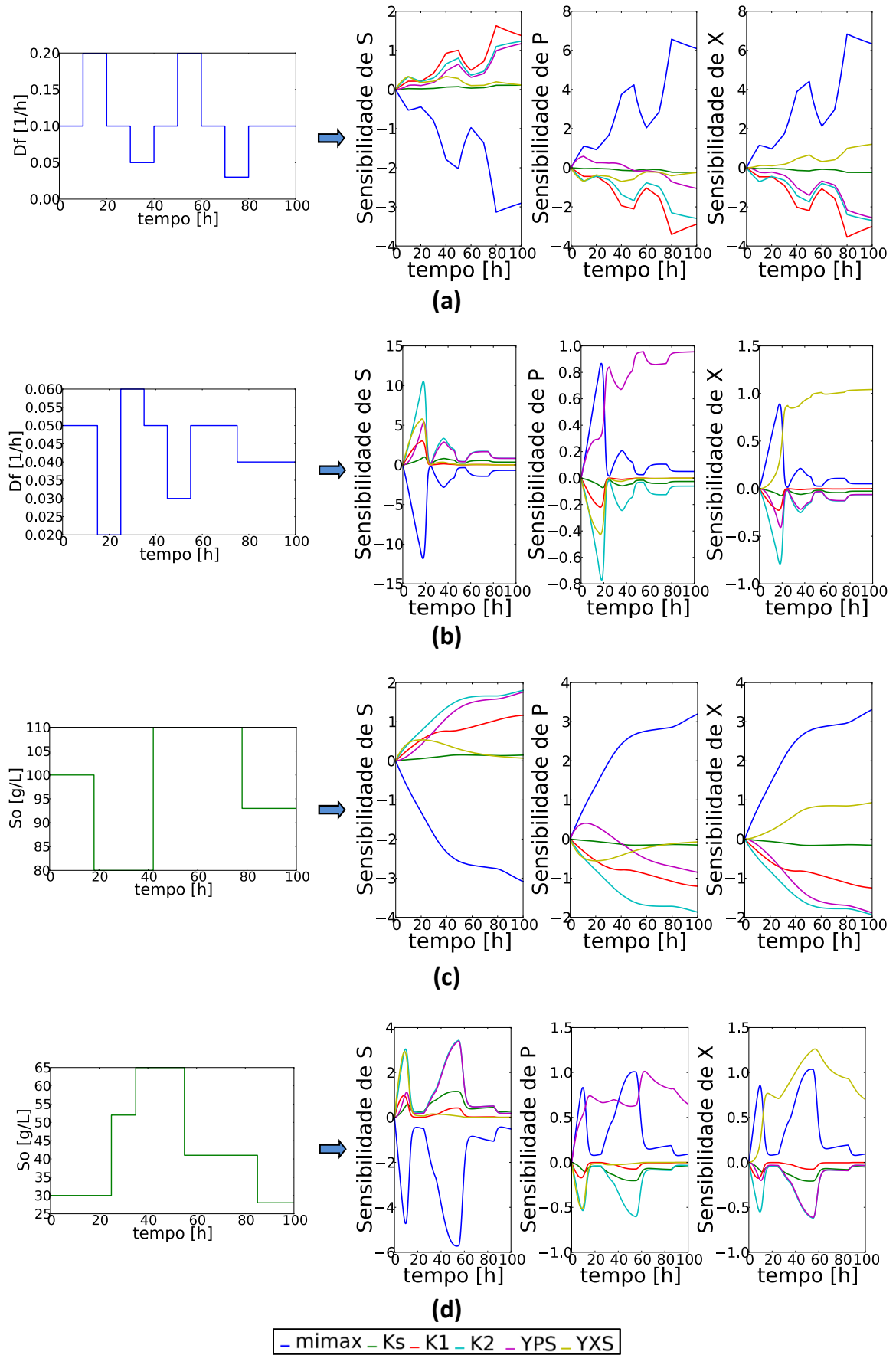


Figura 5.1: Sensibilidade do Modelo de Aiba Quando Submetido a Diferentes Perturbação em Df (a e b) com $C_{S_0}=100$ g/L e em C_{S_0} (c e d) com $Df=0,1$ h⁻¹.

A Figura 5.1 permite verificar a forte dependência entre as condições operacionais empregadas e a sensibilidade do sistema frente aos parâmetros, enfatizando a importância que possui a seleção adequada destas na análise de identificabilidade prática. Levando em conta que o mesmo critério de escalonamento foi utilizado em todos os experimentos simulados, verifica-se que a alteração da sensibilidade foi maior no caso descrito pela Figura 5.1(a). Sendo assim, estas foram as condições operacionais selecionadas para dar continuidade ao estudo. A Figura 5.2 apresenta a comparação entre os dados experimentais gerados sob estas condições e os modelos a serem identificados antes da sua estimação.

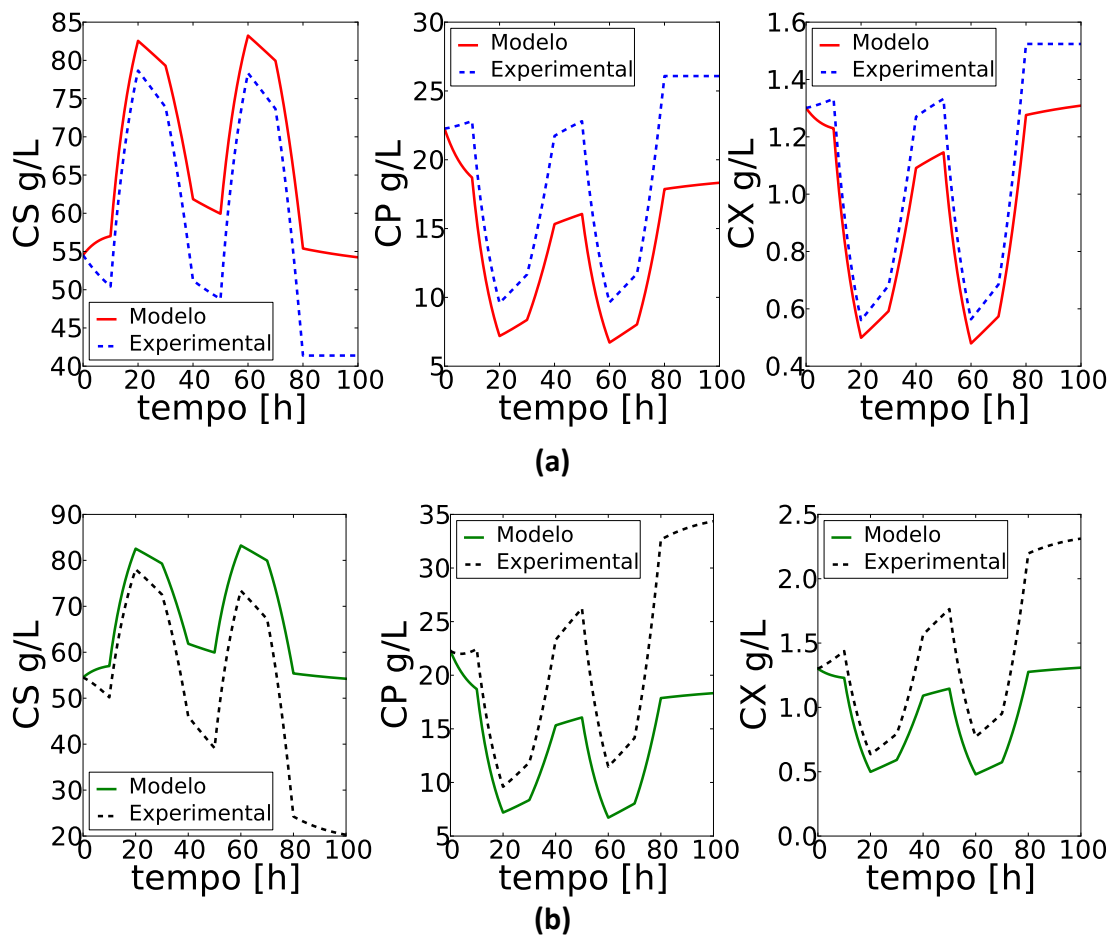


Figura 5.2: Comparação Entre os Modelos e os Dados Experimentais Antes da Estimação dos Parâmetros para o (a) Caso A e (b) Caso B.

Verifica-se que em ambas as situações descritas, o comportamento dos modelos e dados é relativamente semelhante, porém ainda passível de ajustes. Observa-se ainda que, no caso B, os dados experimentais possuem uma tendência diferente do modelo, pois na Figura 5.2 (b) verifica-se que a curva representativa dos dados experimentais apresenta maior inclinação quando comparada a curva representativa do modelo.

5.1.2 Análise de Identificabilidade Prática

Após a seleção da condição operacional, prossegue-se com a Análise de Identificabilidade. Primeiramente, faz-se necessária a determinação da sensibilidade do sistema. A Figura 5.3 ilustra o resultado desta análise quando nenhum escalonamento é

utilizado, quando o sistema é escalonado segundo o Método sugerido por Brun et al. (2001) e quanto o escalonamento é determinado através do condicionamento mínimo.

Através da comparação da Figura 5.3(a) e Figura 5.3 (b) é possível verificar uma considerável redução no intervalo de variação das sensibilidades após o escalonamento, que, para o caso mais extremo, passou de $[-2000, 16000]$ para $[-4, 2]$. Isso reflete a importância deste procedimento, o qual permite a captura da real influência que cada parâmetro possui sobre o modelo. Já comparando as Figuras 5.3(b) e 5.3(c) a alteração no intervalo de variação pode ser verificado, porém é menos intenso, denotando que, neste caso, o escalonamento através do condicionamento mínimo é ligeiramente mais eficiente, embora ambos os escalonamentos conduzam a um resultado satisfatório.

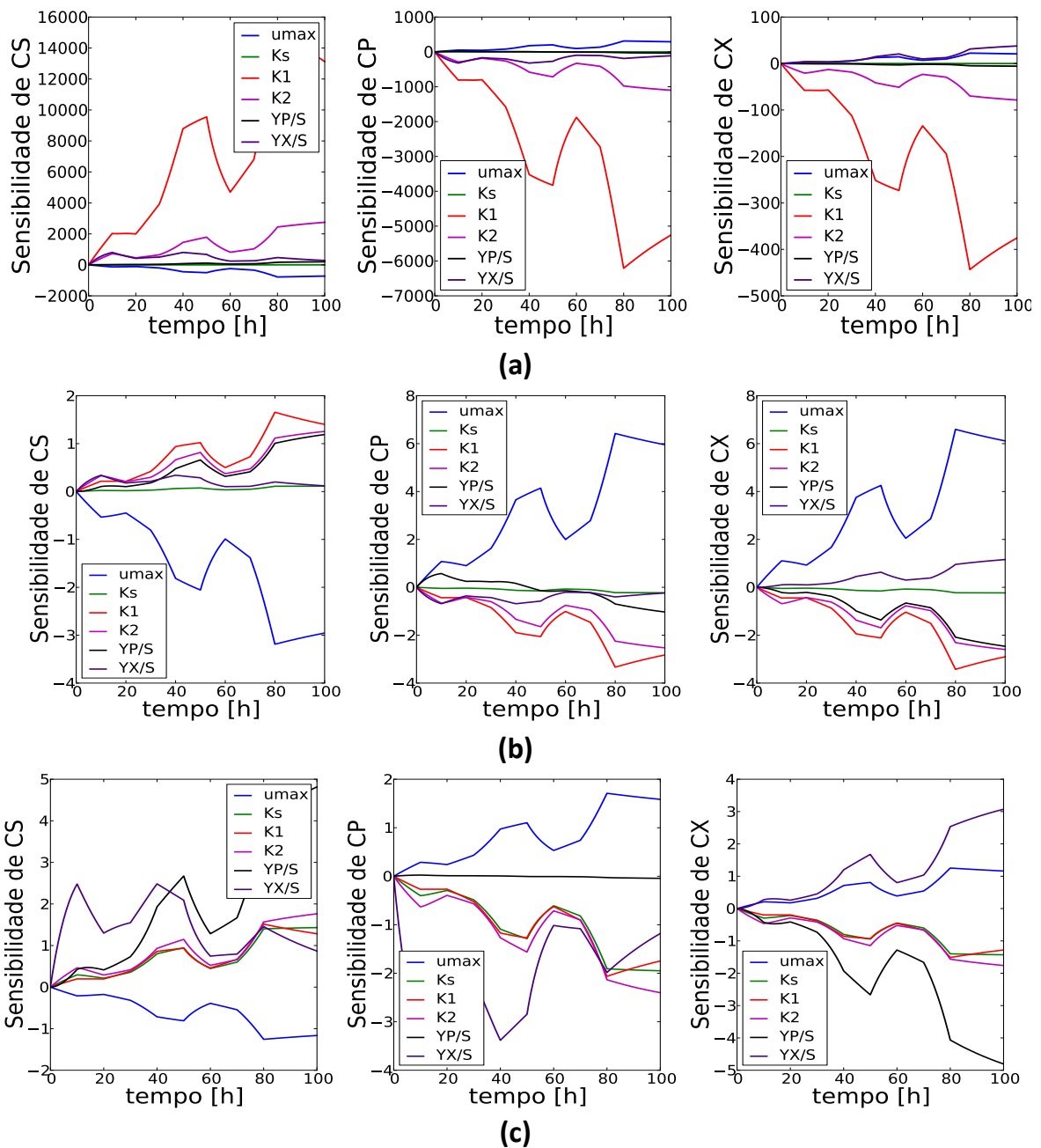


Figura 5.3: Análise de Sensibilidade para o Modelo de Aiba: (a) Sem Escalonamento (b) Escalonamento Sugerido por Brun et al. (2001) (c) Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo

De posse das matrizes de sensibilidade do sistema, realiza-se a análise de identificabilidade prática. Inicialmente realizou-se este procedimento segundo o método de Brun *et al.* (2001). A Tabela 5.3 ilustra os índices de importância dos parâmetros, calculados pela equação (2.14). Com estes índices, selecionam-se os parâmetros a serem estimados, ressaltando que, conforme definido na metodologia, o índice de colinearidade deve ser inferior a 5. A Tabela 5.4 ilustra os resultados

Tabela 5.3: Índices de Importância para o Modelo de Aiba

Sem Escalonamento		Escalonamento Sugerido por Brun <i>et al.</i> (2001)		Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo	
Parâmetro	Importância (δ)	Parâmetro	Importância (δ)	Parâmetro	Importância (δ)
K_1	3827	μ_{max}	2,355	$Y_{P/S}$	1,614
K_2	683,8	K_1	1,188	$Y_{X/S}$	1,585
$Y_{X/S}$	301,9	K_2	0,9081	K_2	0,9589
μ_{max}	198,8	$Y_{P/S}$	0,5217	K_1	0,8106
$Y_{P/S}$	37,25	$Y_{X/S}$	0,3484	K_S	0,8057
K_S	0,7664	K_S	0,08418	μ_{max}	0,6950

Tabela 5.4: Parâmetros Selecionados pelo Método de Brun *et al.* (2001) – Modelo de Aiba

Escalonamento	Parâmetros Selecionados	Colinearidade (γ_{θ_i})
Sem Escalonamento	$K_1, Y_{P/S}$	3,744
Escalonamento Sugerido por Brun <i>et al.</i> (2001)	$\mu_{max}, Y_{P/S}, Y_{X/S}$	3,829
Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo	$Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$	2,815

Os resultados para o método da matriz de NSRGA são apresentados na Figura 5.4. As colunas em destaque representam os parâmetros selecionados para a estimação levando em conta a heurística definida no Capítulo 3.

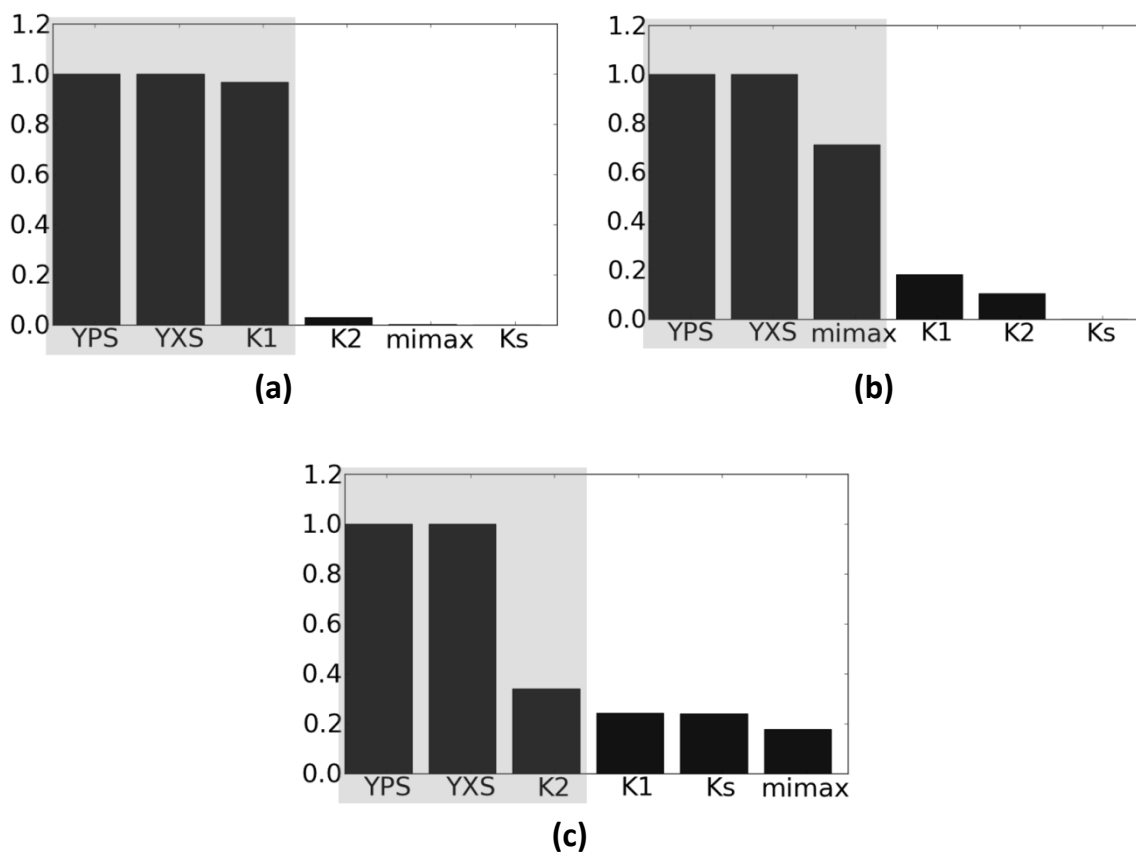


Figura 5.4: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Aiba: (a) Sem escalonamento, (b) Escalonamento sugerido por Brun et al. (2001) e (c) Escalonamento através do Condicionamento Mínimo.

Observa-se que, exceto para o caso em que nenhum escalonamento foi utilizado, ambos os métodos conduziram ao mesmo resultado. O método da matriz de NSRGA possui a vantagem de ser realizado em uma única etapa, reduzindo a demanda computacional.

Os resultados da análise da matriz de correlação e o método de Weijers e Vanrolleghem (1997) são apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.6, respectivamente. Ressalta-se que estas análises foram realizadas para fins comparativos, uma vez que nenhum destes métodos é capaz de fornecer de maneira sistemática um conjunto de parâmetros para a estimação.

A matriz de correlação não é o método mais adequado para análise de identificabilidade, uma vez que permite apenas que pares de parâmetros sejam analisados. Porém, desta análise é possível constatar que apenas os pares que contêm os parâmetros $Y_{P/S}$ e $Y_{X/S}$ são pouco correlacionados, sendo qualquer outra combinação inviável de ser estimada. Tal constatação é coerente com os resultados obtidos para os métodos anteriormente apresentados.

Tabela 5.5: Correlação Entre os Parâmetros: Matriz de Sensibilidade Sem Escalonamento (Vermelho), Escalonamento de Brun et al. (2001) (Verde) e Escalonamento através do Condicionamento Mínimo (Azul).

μ_{max}	K_s	K_1	K_2	$Y_{P/S}$	$Y_{X/S}$		
1	-1	-1	-1	-0,9602	-0,9902	μ_{max}	
	-1	-1	-1	-0,7583	-0,2863		
	-1	-1	-1	-0,7869	-0,6605		
1	1	1	1	0,9602	0,9902	K_s	
		1	1	0,7583	0,2863		
		1	1	0,7869	0,6605		
1	1	1	1	0,9602	0,9902	K_1	
			1	0,7583	0,2863		
			1	0,7869	0,6605		
1	1	1	1	0,9602	0,9902	K_2	
				0,7583	0,2863		
				0,7869	0,6605		
1	1	1	1	1	0,9479	$Y_{P/S}$	
					0,4074		
					0,05659		
1	1	1	1	1	1	$Y_{X/S}$	

O método Weijers e Vanrolleghem (1997) permite que conjuntos de parâmetros com qualquer dimensão sejam analisados. Porém, ele não estabelece um critério para a seleção do melhor conjunto, devendo este ser “manualmente” selecionado. Neste estudo, a seleção dos parâmetros analisados se deu de acordo com os resultados obtidos pelos métodos anteriores. Dessa forma, da Tabela 5.6, verifica-se que as combinações caracterizadas como estimáveis pelos métodos anteriores, tendem a apresentar valores menores de número de condicionamento (CN) e determinantes (DET) elevados, quando comparados com conjuntos não estimáveis. Por exemplo, o conjunto $Y_{P/S}, Y_{P/S}$ e K_2 , caracterizado como estimável pelos métodos anteriores, apresenta $CN = 55,51$ e $DET = 8,109E - 3$, já no caso de um conjunto não estimável, como K_s, K_1 e K_2 possui $CN = 6,75E8$ e $DET = 4,63E - 11$.

Tabela 5.6:Método de Weijers e Vanrolleghem (1997) – Modelo de Aiba

Parâmetros Selecionados	Sem escalonamento		Escalonamento de Brun et al. (2001)		Escalonamento através do Condicionamento Mínimo	
	<i>CN</i>	<i>DET</i>	<i>CN</i>	<i>DET</i>	<i>CN</i>	<i>DET</i>
Todos	4,87E8	1,47E-4	3,60E8	4,99E-10	1,24E8	2,59E-8
K_s, K_1, K_2	6,75E8	4,63E-11	2,59E5	1,95E-11	2,58E5	6,11E-11
$Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$	55,51	8,109E-3	7,271	0,467	4,545	3,345
$Y_{P/S}, Y_{X/S}, \mu_{max}$	36,61	4,615E-3	17,26	1,111	5,629	2,699
$Y_{P/S}, Y_{X/S}, \mu_{max}, K_2$	1,724E8	2,143E-4	1,391E8	1,571E-4	4,993E8	3,27-4

5.1.3 Estimação dos Parâmetros

Nesta etapa, os parâmetros indicados pelos métodos de Brun et al. (2001) e matriz de NSRGA foram estimados. Considerando os métodos de otimização dinâmica abordados neste trabalho, constatou-se que, para este modelo, ambos os métodos conduziram aos mesmos resultados. O método da discretização total apresentou maior velocidade de convergência (média de 40 segundos) quando comparado ao método *single-shooting*, que levou em torno de 2 minutos para convergir na maioria dos casos. Em contrapartida, o método simultâneo levou a ocorrência de erros numéricos em alguns casos. Para a formulação da função objetivo, foram utilizados os critérios do erro e da derivada do erro, resultando nas funções representadas pelas equações (5.6) e (5.7), respectivamente. Neste caso, o número de amostra (n_s) foi igual a 200.

$$SE = \min_{\theta'} \left[\sum_{i=1}^{n_s} (C_s - \widehat{C}_s)^2 + \sum_{i=1}^n (C_p - \widehat{C}_p)^2 + \sum_{i=1}^n (C_x - \widehat{C}_x)^2 \right] \quad (5.6)$$

$$SDE = \min_{\theta'} \left\{ \sum_{i=1}^{n_s} \left[\frac{d(C_s - \widehat{C}_s)}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^n \left[\frac{d(C_p - \widehat{C}_p)}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^n \left[\frac{d(C_x - \widehat{C}_x)}{dt} \right]^2 \right\} \quad (5.7)$$

Assim, os parâmetros sugeridos pela análise de identificabilidade foram estimados de acordo com as funções descritas e considerando o conjunto de dados experimentais gerados a partir do Modelo de Aiba com os parâmetros originais e do Modelo de Andrietta, conforme já mencionado. As Tabelas 5.7 e 5.8 ilustram os resultados da estimação. As unidades dos parâmetros não foram apresentadas nestas tabelas, mas são correspondentes aquelas ilustradas na Tabela 5.2. Ressalta-se que antes das estimação o valor do erro quadrático e do quadrado da derivada do erro eram respectivamente iguais a 2,189E4 e 12,96 para o caso A e 8,729E4 e 40,71 para o Caso B.

Tabela 5.7: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Aiba.

IA	ESC	Parâmetros Estimados pelo Critério SE	Funções Objetivos pelo Critério SE	Parâmetros Estimados pelo Critério SDE	Funções Objetivos pelo Critério SDE
--	---	$\mu_{max} = 0,271$ $K_s = 2,57$ $K_1 = 0,00518$ $K_2 = 0,0324$ $Y_{P/S} = 0,416$ $Y_{X/S} = 0,0286$	$SE = 1345$ $SDE = 5,139$	$\mu_{max} = 0,271$ $K_s = 2,52$ $K_1 = 0,0071$ $K_2 = 0,0306$ $Y_{P/S} = 0,416$ $Y_{X/S} = 0,0228$	$SE = 857,2$ $SDE = 0,7061$
Brun	Nenhum	$K_1 = 0,00558$ $Y_{P/S} = 0,433$	$SE = 831,4$ $SDE = 3,5389$	$K_1 = 0,00605$ $Y_{P/S} = 0,407$	$SE = 1233$ $SDE = 3,047$
NSRGA	Nenhum	$K_1 = 0,00587$ $Y_{P/S} = 0,422$ $Y_{X/S} = 0,0253$	$SE = 574,8$ $SDE = 1,803$	$K_1 = 0,00660$ $Y_{P/S} = 0,388$ $Y_{X/S} = 0,0231$	$SE = 1103$ $SDE = 0,8471$
Brun e NSRGA	Brun	$\mu_{max} = 0,303$ $Y_{P/S} = 0,435$ $Y_{X/S} = 0,0256$	$SE = 217,8$ $SDE = 0,8171$	$\mu_{max} = 0,292$ $Y_{P/S} = 0,408$ $Y_{X/S} = 0,0240$	$SE = 491,7$ $SDE = 0,4904$
Brun e NSRGA	Cond. Mínimo	$K_2 = 0,0244$ $Y_{P/S} = 0,445$ $Y_{X/S} = 0,0258$	$SE = 33,31$ $SDE = 0,1442$	$K_2 = 0,0246$ $Y_{P/S} = 0,443$ $Y_{X/S} = 0,0261$	$SE = 35,60$ $SDE = 0,1236$

Tabela 5.8: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Andrietta.

IA	ESC	Parâmetros Estimados pelo Critério SE	Funções Objetivos pelo Critério SE	Parâmetros Estimados pelo Critério SDE	Funções Objetivos pelo Critério SDE
--	---	$\mu_{max} = 0,278$ $K_s = 2,55$ $K_1 = 0,00722$ $K_2 = 0,0216$ $Y_{P/S} = 0,446$ $Y_{X/S} = 0,0294$	$SE = 340,6$ $SDE = 5,053$	$\mu_{max} = 0,265$ $K_s = 2,32$ $K_1 = 0,00694$ $K_2 = 0,0208$ $Y_{P/S} = 0,429$ $Y_{X/S} = 0,0295$	$SE = 2346$ $SDE = 0,3730$
Brun	Nenhum	$K_1 = 0,0057$ $Y_{X/S} = 0,357$	$SE = 4927$ $SDE = 9,112$	$K_1 = 0,00653$ $Y_{P/S} = 0,325$	$SE = 6869$ $SDE = 6,193$
NSRGA	Nenhum	$K_1 = 0,00566$ $Y_{P/S} = 0,357$ $Y_{X/S} = 0,0289$	$SE = 4623$ $SDE = 9,404$	$K_1 = 0,00700$ $Y_{P/S} = 0,314$ $Y_{X/S} = 0,0236$	$SE = 7069$ $SDE = 0,8471$
Brun e NSRGA	Brun	$\mu_{max} = 0,315$ $Y_{P/S} = 0,396$ $Y_{X/S} = 0,0311$	$SE = 2472$ $SDE = 7,195$	$\mu_{max} = 0,287$ $Y_{P/S} = 0,337$ $Y_{X/S} = 0,0248$	$SE = 4996$ $SDE = 3,541$
Brun e NSRGA	Cond. Mínimo	$K_2 = 0,0215$ $Y_{P/S} = 0,431$ $Y_{X/S} = 0,0298$	$SE = 9,2260$ $SDE = 0,03733$	$K_2 = 0,0216$ $Y_{P/S} = 0,433$ $Y_{X/S} = 0,0298$	$SE = 14,76$ $SDE = 0,03411$

Através das Tabelas 5.7 e 5.8 é possível verificar a qualidade da análise de identificabilidade previamente realizada, especialmente em relação aos diferentes escalonamentos da matriz de sensibilidade, tendo em vista que o método da matriz de NSRGA e o método de Brun *et al.* (2001) conduziram aos mesmos resultados. Verifica-se que os piores resultados são obtidos pelo subconjunto $(K_1, Y_{P/S}, Y_{X/S})$, o qual foi indicado quando nenhum escalonamento é utilizado, enfatizando a importância que tal etapa representa na identificação do sistema. Os demais subconjuntos foram capazes de melhorar significativamente a qualidade do modelo identificado, porém o método de escalonamento através do condicionamento mínimo indicou um subconjunto $(K_2, Y_{P/S}, Y_{X/S})$ com maior capacidade de aderência aos dados experimentais, o que confirma a eficiência do método proposto neste trabalho.

Outra constatação importante está relacionada a tentativa de se estimar todos os parâmetros. Verifica-se que, ao contrário do que se espera intuitivamente, esta hipótese não foi capaz de conduzir o problema ao melhor resultado nem mesmo na etapa de otimização (isto é, antes da validação). Isso pode ser atribuído à existência de mínimos locais. Sendo assim, esta pode ser uma justificativa adicional para a utilização dos métodos de análise de identificabilidade, pois a redução do número de variáveis de decisão tendem a reduzir a complexidade do problema de otimização, reduzindo a possibilidade da ocorrência de problemas não convexos.

Os resultados das análises após a estimação podem ser visualizados através da Figura 5.5 e da Figura 5.6. Verifica-se através das figuras que, conforme a proposta da formulação, quando utilizado o quadrado da derivada do erro, o modelo tende a capturar melhor a tendência do sistema (conforme destacado em na Figura 5.6). Especialmente para o caso onde os dados foram gerados a partir do modelo de Andrietta, é possível verificar que a inclinação das curvas geradas, em alguns trechos, acompanha melhor os dados experimentais quando este critério é utilizado.

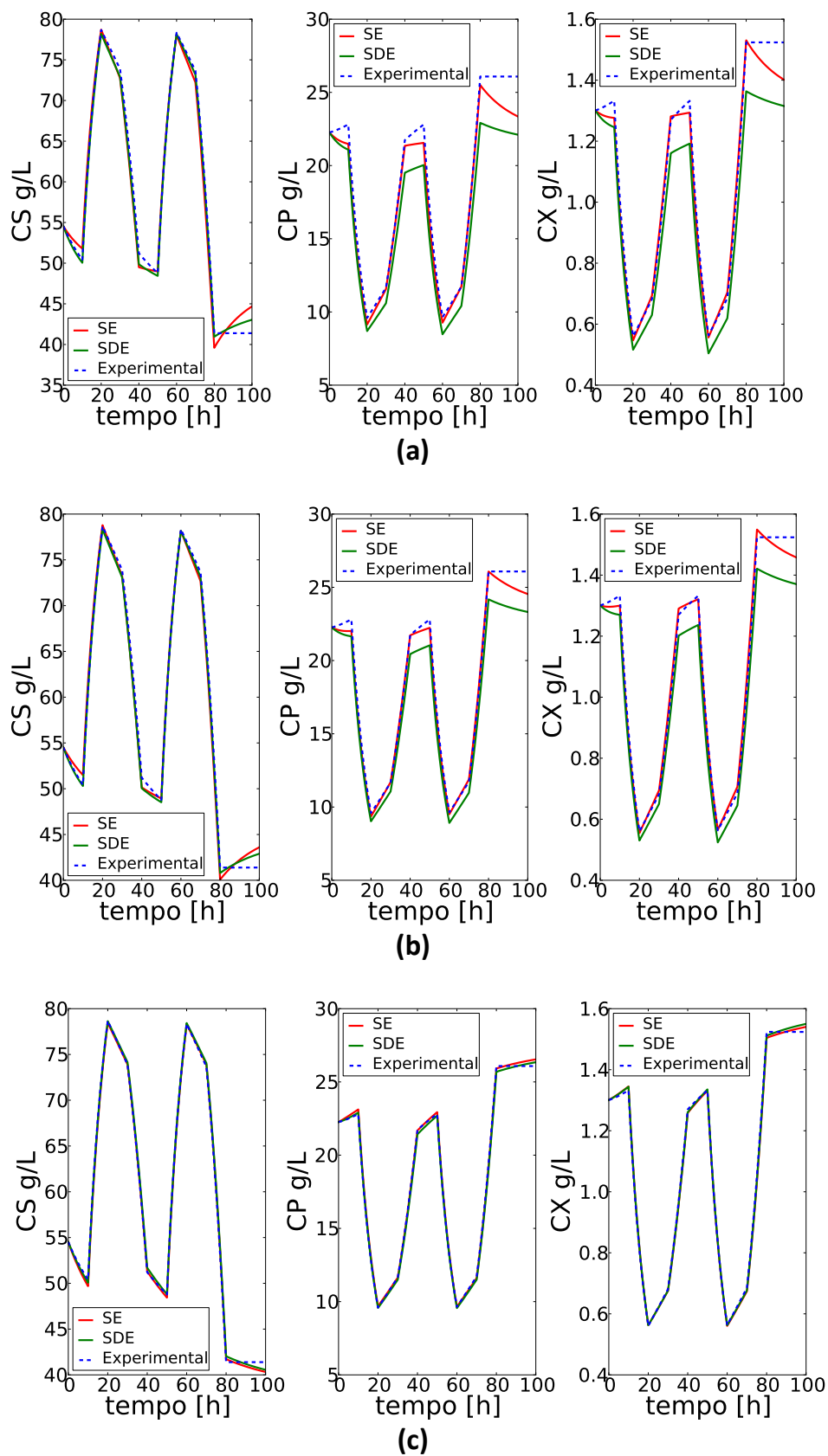


Figura 5.5: Estimação dos parâmetros (a) $K_1, Y_{P/S}, Y_{X/S}$, (b) $\mu_{max}, Y_{P/S}, Y_{X/S}$ e (c) $K_2, Y_{P/S}, Y_{X/S}$, utilizando os dados experimentais gerados a partir do modelo de Aiba.

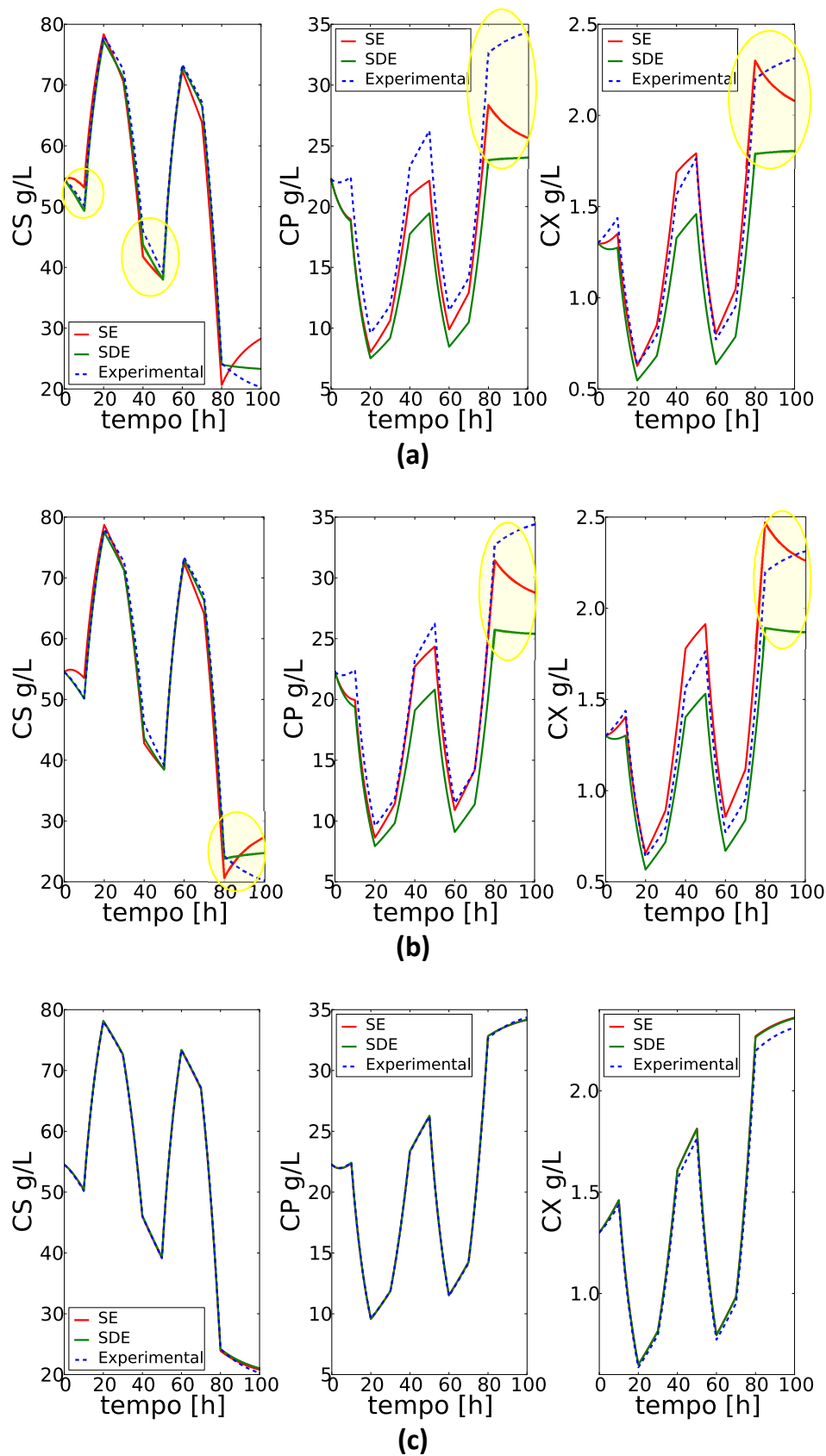


Figura 5.6: Estimação dos parâmetros (a) $K_1, Y_{P/S}, Y_{X/S}$, (b) $\mu_{max}, Y_{P/S}, Y_{X/S}$ e (c) $K_2, Y_{P/S}, Y_{X/S}$, utilizando os dados experimentais gerados a partir do modelo de Andrietta.

Com o objetivo de verificar a confiabilidade dos resultados obtidos, a estimação de todos os possíveis subconjuntos formados por três parâmetros foi realizada, conforme

demonstra a Figura 5.7 Foram considerados subconjuntos de três parâmetros, tendo em vista que, de uma forma geral, todas as metodologias analisadas indicaram subconjuntos dessa dimensão.

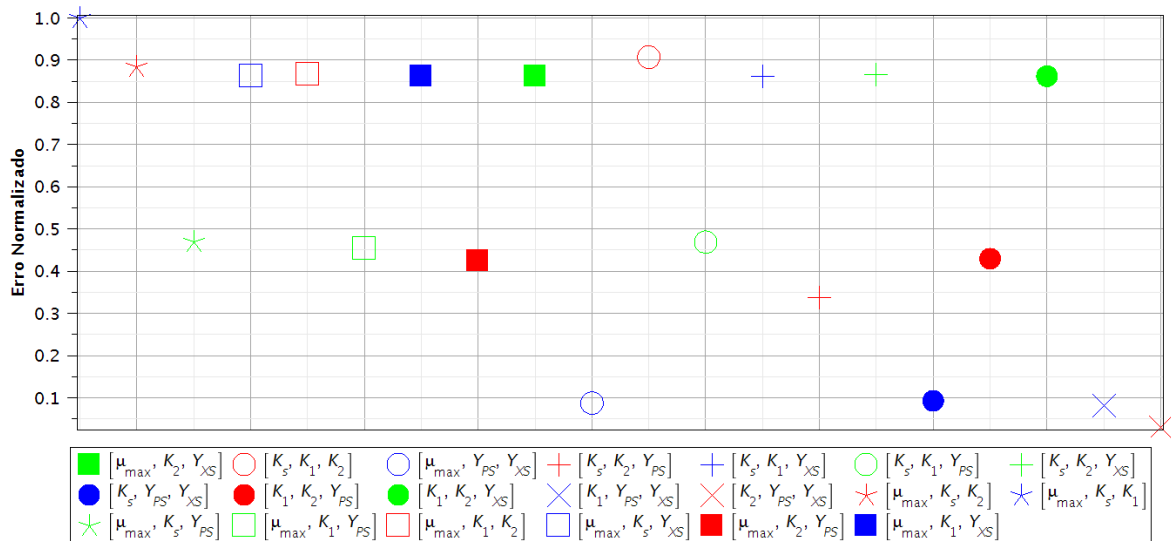


Figura 5.7: Mapa das soluções para subconjuntos de 3 parâmetros – dados gerados pelo Modelo de Aiba.

A Figura 5.7 permite constatar que o subconjunto que leva ao menor erro foi $K_2, Y_{P/S}, Y_{X/S}$, sendo o mesmo proposto pelos método de Brun *et al.* (2001) e pelo método da matriz de NSRGA, quando utilizado o escalonamento através do condicionamento mínimo. Observa-se ainda que os subconjuntos que contém os pares $Y_{P/S}, Y_{X/S}$, de uma forma geral são os que apresentam o menor erro, o que denota a influência que tais parâmetros possuem no modelo. Tal constatação é coerente com os índices de importância obtidos para o escalonamento através do condicionamento mínimo (Tabela 5.3). Verifica-se ainda que o conjunto μ_{max}, K_s, K_1 foi o que levou ao maior erro, sendo correspondente aos parâmetros menos importantes indicados nesta mesma tabela.

5.1.4 Validação

Neste estudo não foram utilizados critérios estatísticos de validação. A validade dos modelos foi analisada através de sua simulação com os parâmetros estimados em uma faixa operacional diferente daquela utilizada na estimação, comparando com dados experimentais gerados sob as mesmas condições.

Os modelos foram simulados para uma taxa de diluição (Df) constante igual 0,06 e a vazão Cs_0 foi perturbada conforme a Figura 5.8. As Tabelas 5.9 e 5.10 apresentam os resultados destas simulações para cada subconjunto de parâmetros estimados na etapa anterior.

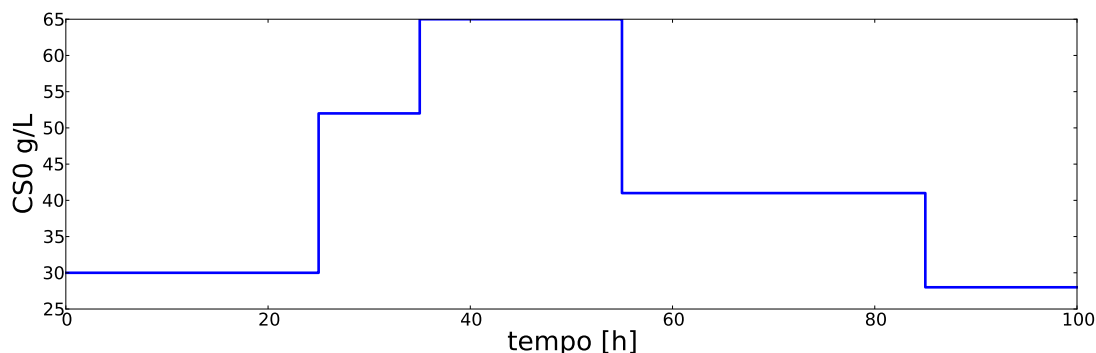


Figura 5.8: Perturbações em CS₀ realizadas para a etapa de validação do Modelo de Aiba.

Tabela 5.9: Validação dos Modelos Identificados a partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Aiba.

Parâmetros Estimados	Estimação pelo Critério SE	Estimação pelo Critério SDE
Nenhum	$SE = 1692$	$SDE = 15,02$
Todos	$SE = 1256$ $SDE = 13,95$	$SE = 1433$ $SDE = 1,399$
$K_1, Y_{P/S}$	$SE = 658,8$ $SDE = 10,58$	$SE = 1219$ $SDE = 11,08$
$K_1, Y_{P/S}, Y_{X/S}$	$SE = 45,11$ $SDE = 4,031$	$SE = 1359$ $SDE = 1,163$
$\mu_{max}, Y_{P/S}, Y_{X/S}$	$SE = 122,3$ $SDE = 1,649$	$SE = 584,3$ $SDE = 0,6686$
$Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$	$SE = 8,847$ $SDE = 0,06867$	$SE = 10,85$ $SDE = 0,02783$

Tabela 5.10: Validação dos Modelos Identificados a partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Andrietta.

Parâmetros Estimados	Estimação pelo Critério SE	Estimação pelo Critério SDE
Nenhum	$SE = 1494$	$SDE = 24,82$
Todos	$SE = 1166$ $SDE = 16,89$	$SE = 4391$ $SDE = 15,58$
$K_1, Y_{P/S}$	$SE = 2715$ $SDE = 16,62$	$SE = 4929$ $SDE = 18,95$
$K_1, Y_{P/S}, Y_{X/S}$	$SE = 2723$ $SDE = 17,64$	$SE = 5202$ $SDE = 5,602$
$\mu_{max}, Y_{P/S}, Y_{X/S}$	$SE = 699,8$ $SDE = 9,031$	$SE = 3357$ $SDE = 5,981$
$Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$	$SE = 51,43$ $SDE = 2,928$	$SE = 54,46$ $SDE = 2,980$

A Figura 5.9 e a Figura 5.10 permitem verificar a qualidade do modelo estimado, comparando os resultados quando nenhum parâmetro é estimado com aqueles que levaram a melhor resposta.

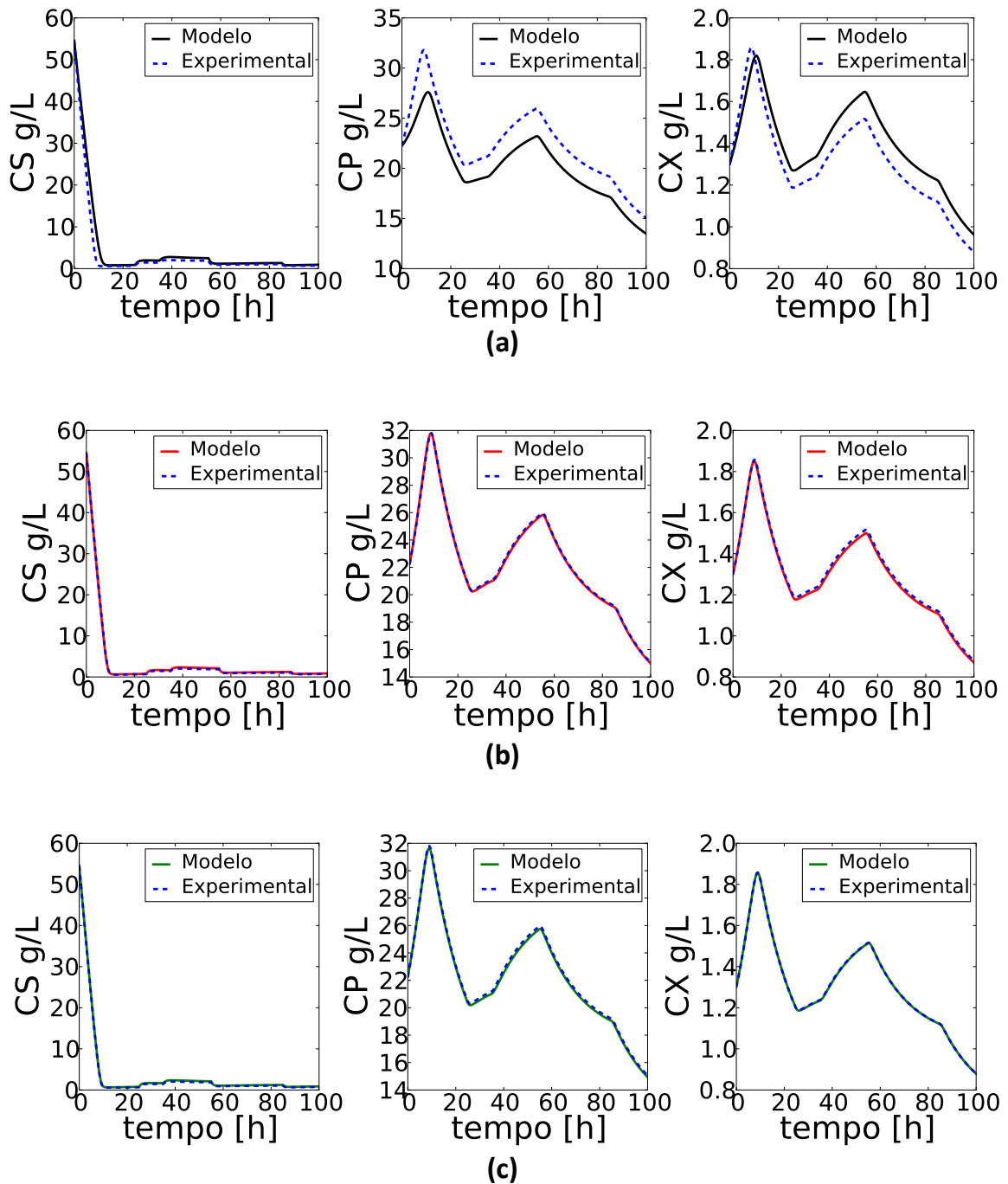


Figura 5.9: Validação do Modelo Identificado a Partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Aiba: (a) Nenhum parâmetro estimados (b) $Y_{P/S}$, $Y_{X/S}$, K_2 utilizando o critério do Erro Quadrático e (c) $Y_{P/S}$, $Y_{X/S}$, K_2 utilizando o critério do quadrado da derivada do erro.

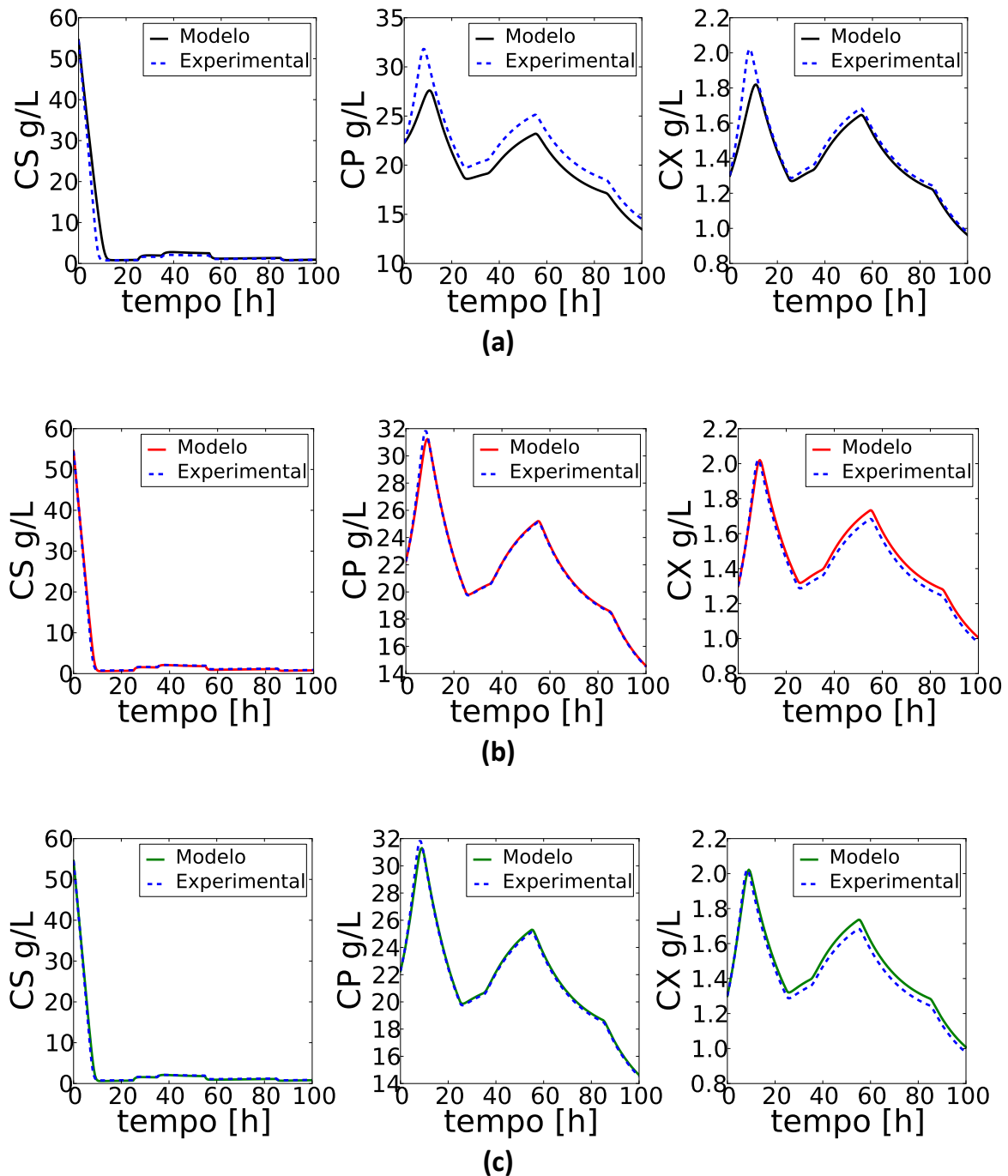
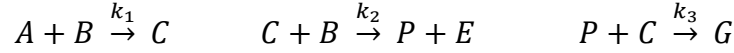


Figura 5.10: Validação do Modelo Identificado a Partir dos Dados Gerados pelo Modelo de Andrietta: (a) Nenhum parâmetro estimado (b) $Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$ utilizando o critério do Erro Quadrático e (c) $Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$ utilizando o critério do quadrado da derivada do erro.

Constata-se primeiramente que, a tentativa de estimar todos os parâmetros não é capaz de conduzir a resultados satisfatórios levando, em alguns casos, a piora na qualidade do modelo quando levados em conta os resultados antes da estimação. Isso denota a importância da análise de identificabilidade no processo de identificação de modelos fenomenológicos. Quanto aos subconjuntos estimados, de uma forma geral, o padrão de qualidade dos resultados se manteve em relação à etapa de estimação, de modo que, o subconjunto indicado quando utilizado o escalonamento através do condicionamento mínimo ($Y_{P/S}, Y_{X/S}, K_2$) mostrou-se o mais adequado em qualquer circunstância analisada. Ambas as formulações de função objetivo mostraram-se adequadas para a identificação do modelo.

5.2 Reator Semi-Batelada de Williams-Otto

Este problema foi originalmente proposto por Williams e Otto em 1960, como ferramenta para o estudo de estratégias de controle. Desde então, vem sendo amplamente utilizado em trabalhos relacionados a controle e otimização, considerando as mais diversificadas alterações no modelo e no processo (Forbes, 1994). Trata-se de um reator semi-batelada, onde ocorrem as seguintes reações:



O reagente B é continuamente alimentado ao reator, e reage com A, já presente no mesmo. Formam-se os produtos P e E bem como o subproduto G. As reações são exotérmicas, onde o calor gerado é removido através de uma camisa de resfriamento. As equações (5.8) - (5.20) descrevem o processo:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{FB}{\rho} \quad (5.8)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -r_1 V \quad (5.9)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = FB - \frac{MB r_1 V}{MA} + r_2 V \quad (5.10)$$

$$\frac{dn_C}{dt} = \frac{MC r_1 V}{MA} - \frac{MC r_2 V}{MB} - r_3 V \quad (5.11)$$

$$\frac{dn_E}{dt} = \frac{ME r_2 V}{MB} \quad (5.12)$$

$$\frac{dn_G}{dt} = \frac{MG r_3 V}{MC} \quad (5.13)$$

$$\frac{dn_P}{dt} = \frac{MP r_2 V}{MB} - \frac{MP r_3 V}{MC} \quad (5.14)$$

$$\frac{dTR}{dt} = \frac{H}{\rho V c_p} - \frac{FB TR}{\rho V} \quad (5.15)$$

$$r_1 = \frac{k_1 n_A n_B}{V^2} \quad (5.16)$$

$$r_2 = \frac{k_2 n_B n_C}{V^2} \quad (5.17)$$

$$r_3 = \frac{k_3 n_C n_P}{V^2} \quad (5.18)$$

$$k_i = a_i \exp\left(-\frac{b_i}{TR + T_{ref}}\right), \quad i = 1, 2, 3 \quad (5.19)$$

$$H = FB c_p T_{in} - (\Delta H_1 r_1 + \Delta H_2 r_2 + \Delta H_3 r_3) V - V \frac{A_0}{V_0} U (TR - TW) \quad (5.20)$$

onde V é volume do reator, nA , nB , nE , nP e nG são as massas das espécies no reator, TR é temperatura do reator, TW é temperatura da água de resfriamento, T_{in} é a temperatura de entrada no reator e FB é vazão de entrada do reagente B.

Na Tabela 5.11, os valores originais dos parâmetros do modelo são listados.

Tabela 5.11: Valores Originais dos Parâmetros do Modelo de Otto.

MA	100	kg/kmol	b₂	8333,3	K
MB	200	kg/kmol	b₃	11111,1	K
MC	200	kg/kmol	cp	4,184	kJ/kg.°C
MP	100	kg/kmol	ρ	1000	kg/m ³
ME	200	kg/kmol	ΔH₁	-263,8	kJ/kg
MG	300	kg/kmol	ΔH₂	-158,3	kJ/kg
a₁	1,6599E3	m ³ /kg.s	ΔH₃	-226,3	kJ/kg
a₂	7,2117E5	m ³ /kg.s	A₀	9,2903	m ²
a₃	2,6745E9	m ³ /kg.s	V₀	2,1052	m ³
b₁	6666,7	K	U	0,23082	kJ/(m ² .s.°C)

FONTE: Würth *et al.* (2009)

Dados foram gerados a partir da simulação do modelo utilizando-se os valores originais apresentados na Tabela 5.11. Posteriormente, uma variação de -5% nos valores originais dos parâmetros foi realizada, e estes valores foram utilizados como estimativa inicial (θ_0) nas análises posteriores.

Para a geração dos dados experimentais, a vazão FB foi perturbada considerando-se duas hipóteses, conforme a Figura 5.11. Na primeira, foram realizadas apenas perturbações do tipo degrau. Na segunda, um distúrbio foi adicionado a estas perturbações, representado pela equação (5.21) qual foi negligenciado nos cálculos subsequentes, representando um distúrbio não medido. As demais entradas foram mantidas constantes, sendo $T_{in} = 35$ °C e $TW = 50$ °C. Ressalta-se que se optou pela inserção do distúrbio em FB pois, a partir de testes preliminares, verificou-se que os estados deste sistema eram menos sensíveis a variações em T_{in} e TW , de modo que a inserção de um distúrbio nestas entradas acarretaria em pouca alteração no perfil das saídas.

$$FB_{dist} = Fb + 0,002t \quad (5.21)$$

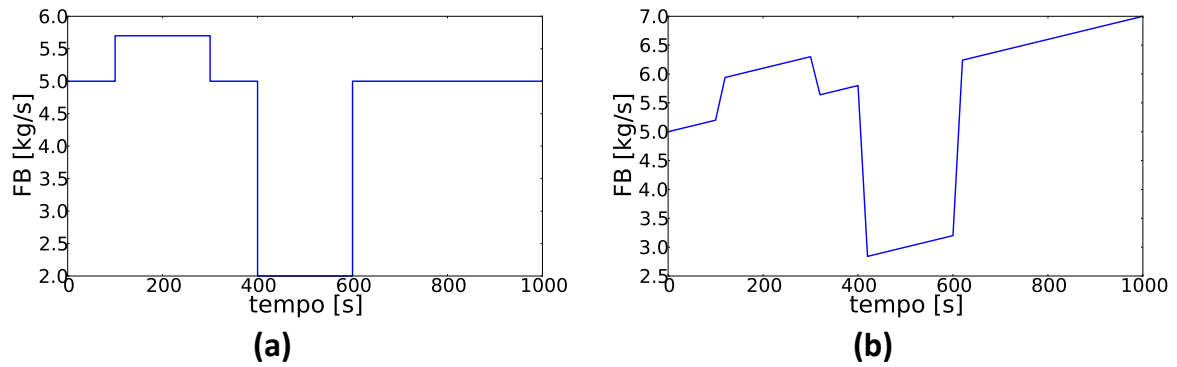


Figura 5.11: Vazão FB: (a) apenas perturbação e (b) perturbação + distúrbio.

Todos os estados foram considerados medidos, as condições iniciais correspondentes são apresentadas na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Condições Iniciais – Reator de Williams-Otto

$nA(0) = 2000 \text{ kg}$	$nB(0) = 0$	$nC(0) = 0$	$nP(0) = 0$
$nE(0) = 0$	$nG(0) = 0$	$V(0) = 2m^3$	$TR(0) = 65^\circ C$

A Figura 5.12 apresenta a comparação entre os dados experimentais gerados sob as condições anteriormente descritas e o modelo a ser identificado antes da sua estimação, isto é, com os valores dos parâmetros iguais a θ_0 , conforme a Tabela 5.11. Foram ilustrados apenas os resultados para os estados nP e TR , devido ao elevado volume de informações. A análise gráfica completa pode ser encontrada no Apêndice A.

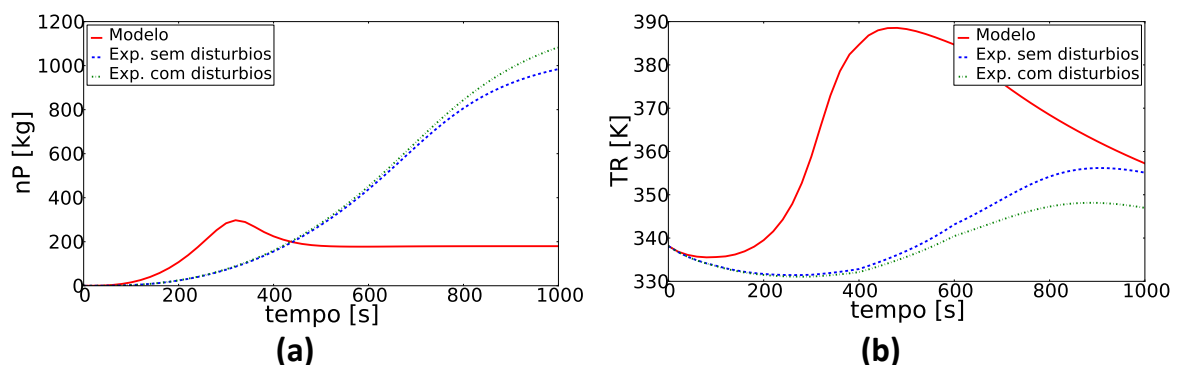


Figura 5.12: Comparação Entre os Modelos e os Dados Experimentais Antes da Estimação dos Parâmetros para o estado (a) nP , (b) TR e (c) nC .

Através da Figura 5.12 observa-se que a capacidade preditiva do modelo é insatisfatória, quando utilizado os valores dos parâmetros alterados. A inserção do distúrbio na vazão FB (Figura 5.11 b) confere ao modelo uma pequena alteração no seu comportamento original.

5.2.1 Análise de Identificabilidade

A partir das condições operacionais definidas na Figura 5.11(a), procedeu-se com a análise de identificabilidade levando em conta todos os parâmetros apresentados Tabela 5.11. Com o objetivo de elevar o número de parâmetros analisados e consequentemente a complexidade do problema, os pesos moleculares (MA, MB, MC, ME, MG, MP) também fizeram parte da análise de identificabilidade, embora tradicionalmente não teriam sido considerados como candidatos a parâmetros a serem estimados, já que pesos moleculares normalmente são grandezas conhecidas, proveniente de informações externas ou da estequiometria das reações.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam os resultados da análise de sensibilidade para os estados nP e TR , respectivamente, considerando todas as hipóteses de escalonamento descritas neste trabalho. A análise gráfica completa é apresentada no Apêndice A. Dos 8 estados que compõe o modelo em estudo, foram selecionados nP e TR para a ilustração dos resultados com o objetivo de exemplificar cada tipo de estado mais importantes presente no sistema, isto é, variáveis mássicas e de temperatura.

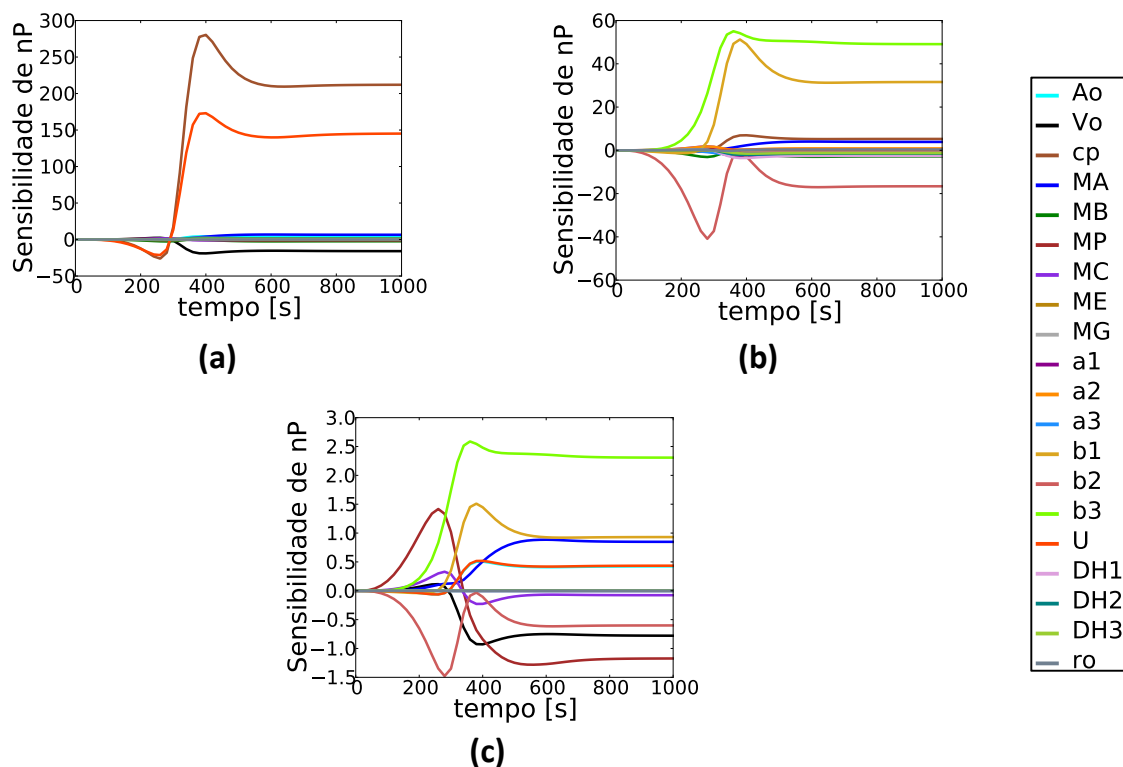


Figura 5.13: Análise de Sensibilidade para o estado nP - Modelo de Williams-Otto: (a) Sem Escalonamento (b) Escalonamento Sugerido por Brun *et al.* (2001) e (c) Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo.

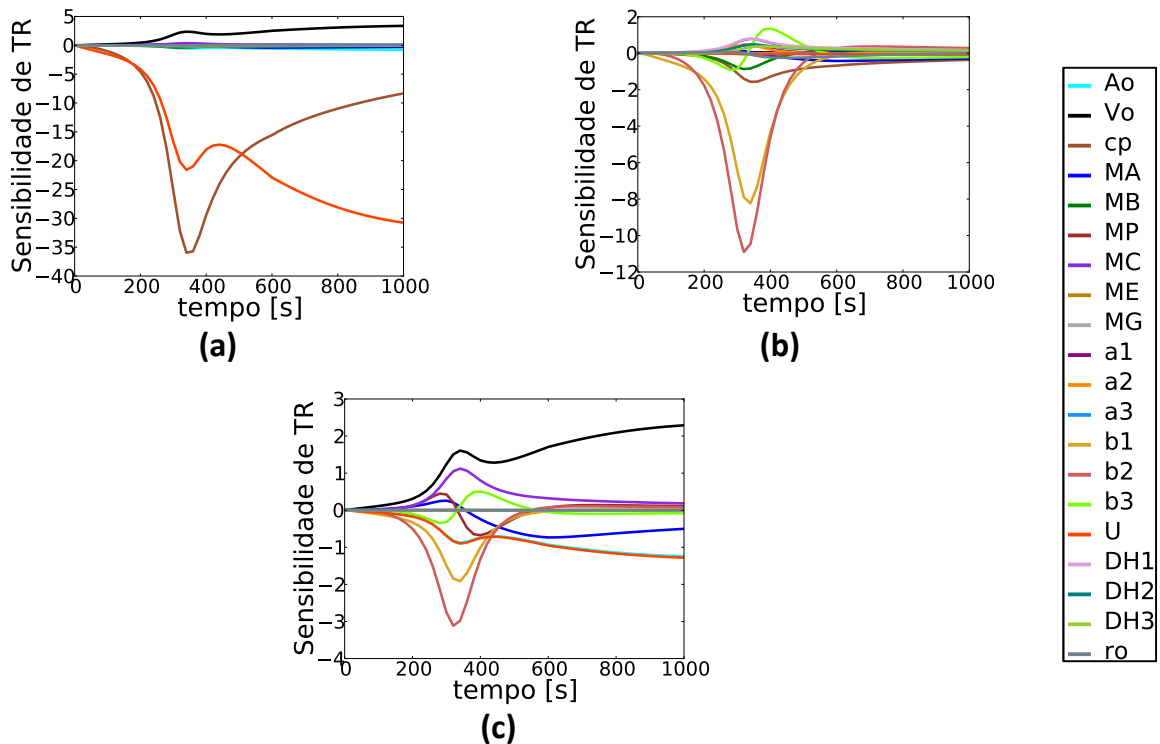


Figura 5.14: Análise de Sensibilidade para o estado TR - Modelo de Williams-Otto: (a) Sem Escalonamento (b) Escalonamento Sugerido por Brun *et al.* (2001) e (c) Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo.

A Figura 5.13 e a Figura 5.14 permitem, mais uma vez, a constatação da importância do escalonamento das funções de sensibilidade, uma vez que a faixa de variação destas foi significativamente reduzida. Através deste estudo de caso fica evidente a eficiência do método de escalonamento desenvolvido neste trabalho que foi capaz de promover uma redução na faixa de variação ainda mais intensa, quando comparado ao método de Brun *et al.* (2001).

As matrizes de correlação do sistema foram obtidas de acordo com a Figura 5.15, Figura 5.16 e Figura 5.17. Embora esta metodologia não seja suficiente para indicar quais parâmetros devem ser estimados, neste sistema, ela permitiu a visualização do progresso da minimização da indicação de correlação errônea entre os parâmetros com o escalonamento da sensibilidade do sistema. A Figura 5.15 indica a existência de uma forte correlação entre a maioria dos parâmetros (predominância das cores vermelha e azul). Entretanto, na Figura 5.16, observa-se uma redução significativa no grau de correlação. Já na Figura 5.17, a redução na correlação é ainda mais intensa (predominância da cor verde), mais uma vez, denotando a eficiência da metodologia proposta. Conforme já mencionado, sistemas mal escalonados conduzem a uma interpretação enganosa do comportamento dos parâmetros. Sendo assim, o escalonamento através do condicionamento mínimo foi o que apresentou a maior capacidade de capturar a influência individual de cada parâmetro. Com isso o número de parâmetros estimáveis tende a ser maior, elevando a capacidade preditiva do modelo identificado.

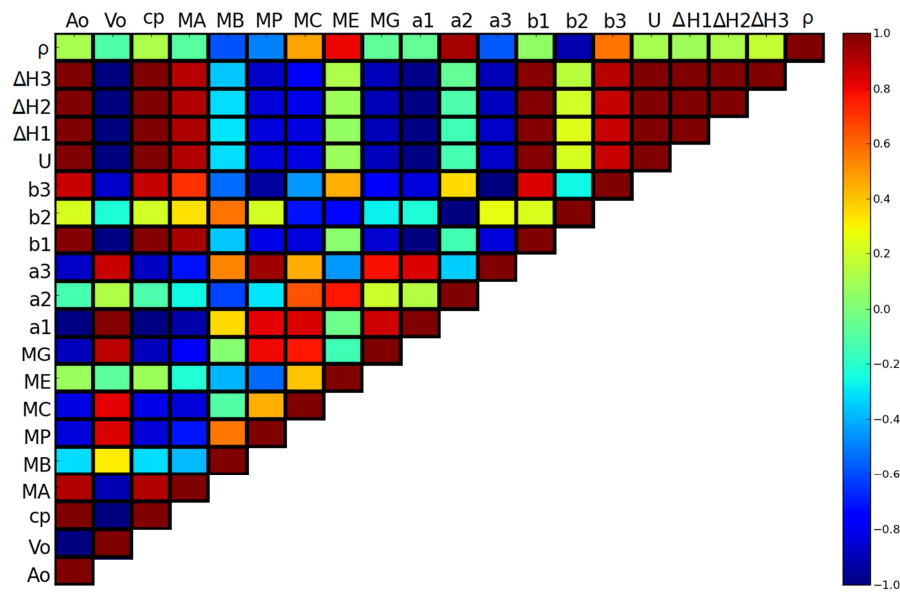


Figura 5.15: Representação Gráfica da Matriz de Correlação para o Modelo de Williams-Otto – Sem Escalonamento da Matriz de Sensibilidade.

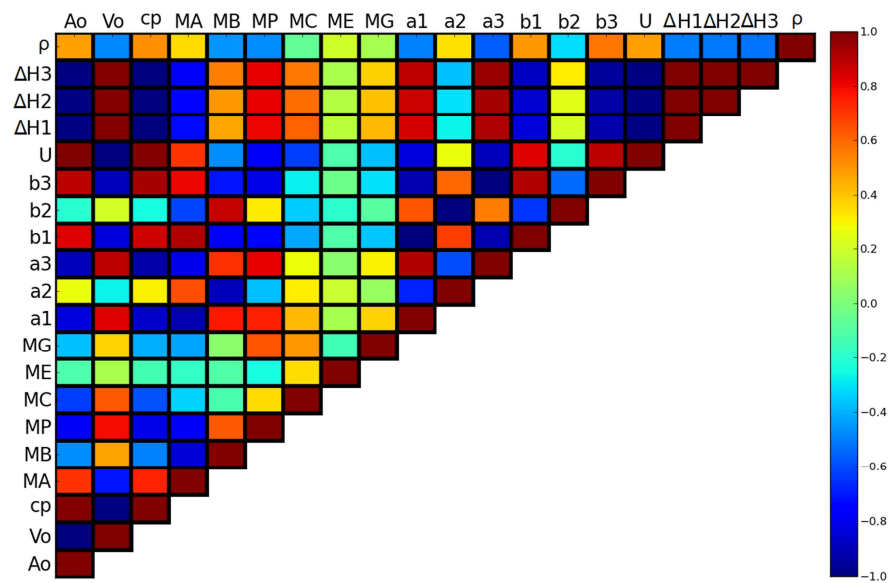


Figura 5.16: Representação Gráfica da Matriz de Correlação para o Modelo de Williams-Otto – Escalonamento da Matriz de Sensibilidade pelo Método de Brun *et al.* (2001).

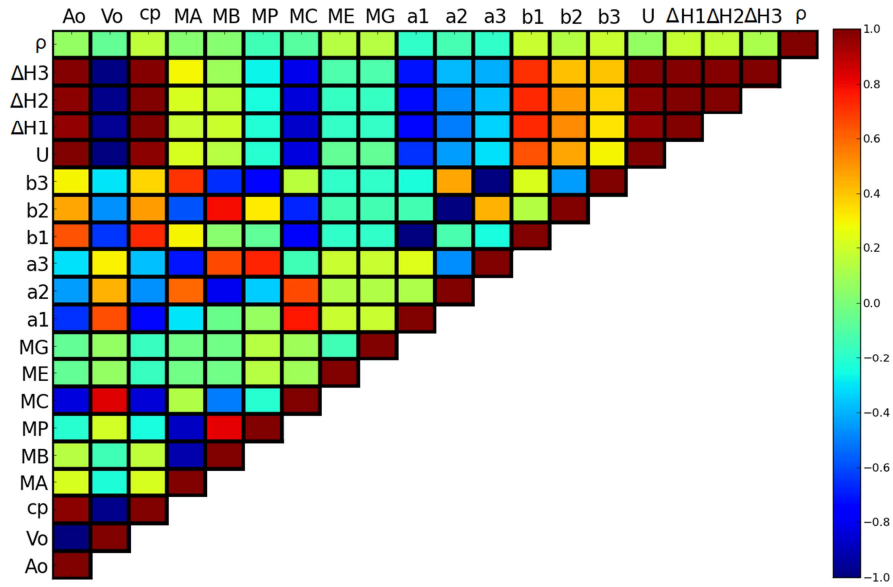


Figura 5.17: Representação Gráfica da Matriz de Correlação para o Modelo de Williams-Otto – Escalonamento da Matriz de Sensibilidade Através do Condicionamento Mínimo.

A análise de identificabilidade segundo o método de Brun *et al.* (2001) foi realizada, e os resultados são apresentados na Tabela 5.13 e Tabela 5.14.

Tabela 5.13: Índices de Importância para o Modelo de Williams-Otto

Sem Escalonamento		Escalonamento Sugerido por Brun et al. (2001)		Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo	
Parâmetro	Importância (δ)	Parâmetro	Importância (δ)	Parâmetro	Importância (δ)
cp	161,6	b_3	13,27	MG	0,9568
U	108,7	b_2	9,908	ME	0,9365
V_0	11,92	b_1	9,391	b_2	0,9064
MA	10,95	cp	1,445	ρ	0,7237
MB	3,013	MA	1,216	b_3	0,7110
ME	2,814	MB	1,0198	b_1	0,6232
A_0	2,701	ΔH_1	0,7229	MA	0,6153
MG	2,218	a_1	0,5275	V_0	0,6045
MP	1,520	a_2	0,4686	MP	0,5486
ΔH_1	1,304	a_3	0,4521	U	0,3375
ΔH_2	1,285	ΔH_2	0,4364	A_0	0,3290
MC	1,041	MG	0,3536	MC	0,2232
b_1	0,7427	ME	0,3535	a_1	2,304E-3
ΔH_3	0,6809	ΔH_3	0,3411	a_2	8,847E-4
b_3	0,4317	ρ	0,2181	a_3	7,143E-4
b_2	0,3856	MC	0,2070	MB	4,334E-4
a_1	0,1673	MP	0,1468	ΔH_3	2,219E-4
ρ	0,03736	V_0	0,05449	ΔH_2	1,877E-4
a_2	2,001E-4	A_0	0,05449	cp	1,872E-4
a_3	6,641E-11	U	0,05449	ΔH_1	1,866E-4

Tabela 5.14: Parâmetros Seleccionados pelo Método de Brun et al. (2001) – Modelo de Williams-Otto

Escalonamento	Parâmetros Seleccionados	Colinearidade (γ_{θ_i})
Sem Escalonamento	cp, MA, MB, ME, b_2	4,954
Escalonamento Sugerido por Brun et al. (2001)	$b_2, b_3, b_2, MA, MG, ME, \rho$	4,493
Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo	$MG, ME, b_2, \rho, b_3, b_1, MA, V0$	2,512

Os resultados para o método da matriz de NSRGA são apresentados na Figura 5.18, Figura 5.19 e Figura 5.20. As colunas em destaque representam os parâmetros seleccionados para a estimação.

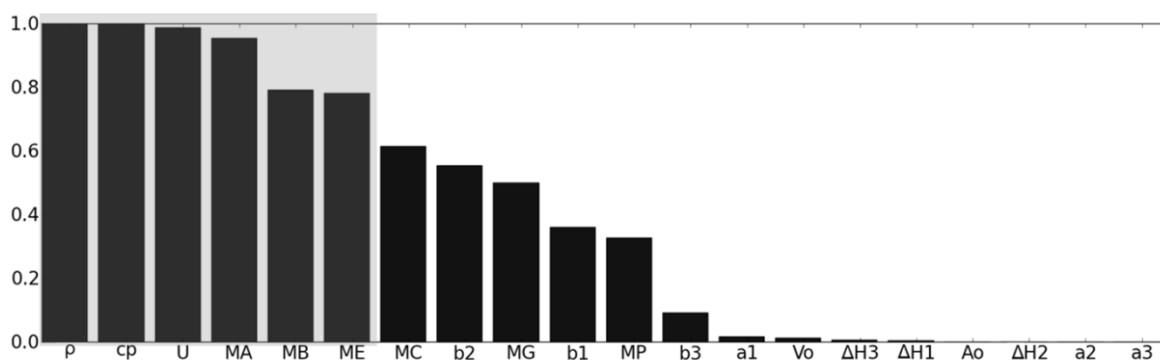


Figura 5.18: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Williams-Otto: Sem escalonamento da Matriz de Sensibilidade

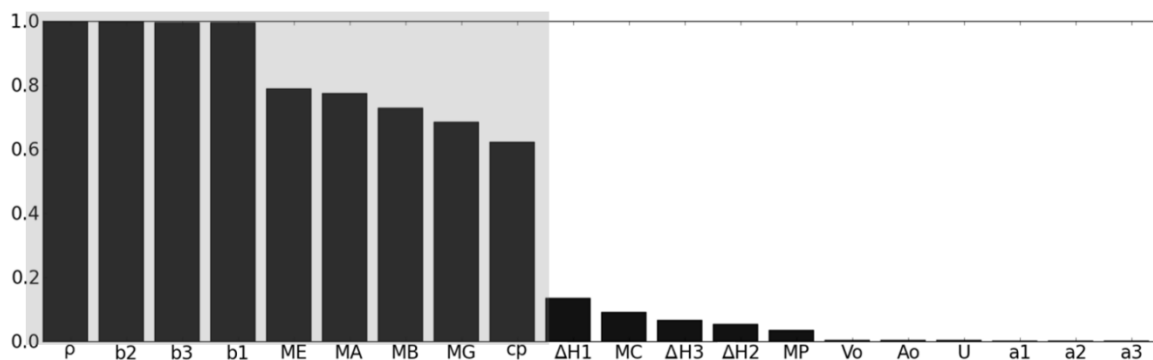


Figura 5.19: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Williams-Otto: Escalonamento da Matriz de Sensibilidade pelo Método de Brun et al. (2001)

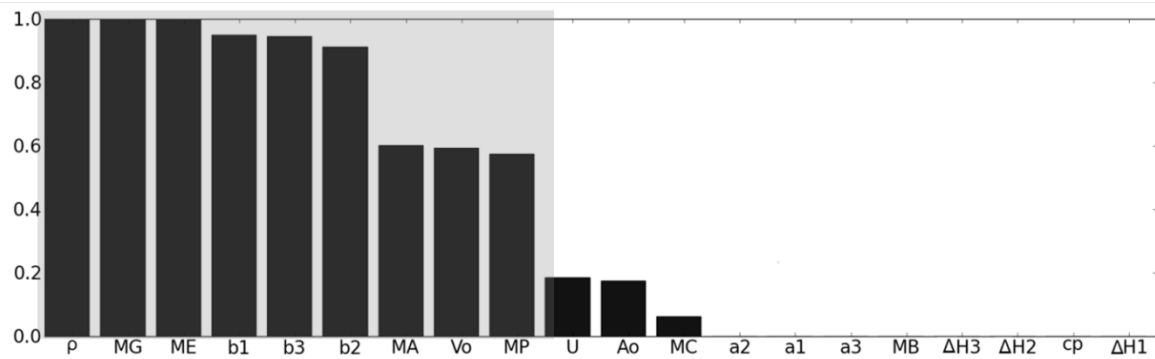


Figura 5.20: Resultado do Método da Matriz de NSRGA para o Modelo de Williams- Otto: Escalonamento da Matriz de Sensibilidade através do condicionamento mínimo.

Verifica-se que, ao contrário do estudo de caso anteriormente apresentado, os subconjuntos indicados pela metodologia NSRGA e pelo método de Brun *et al.* (2001) foram diferentes, mesmo quando utilizado o mesmo critério de escalonamento. Também é possível constatar a influência do escalonamento no número de parâmetros estimáveis, que tende a ser maior à medida que esta é realizada.

5.2.2 Estimação dos Parâmetros

Nesta etapa, os parâmetros indicados pelos métodos de Brun *et al.* (2001) e matriz de NSRGA foram estimados.

Considerando os métodos de otimização dinâmica abordados neste trabalho, constatou-se que, o método *single-shooting*, embora tenha sido capaz de convergir em todas as análises, mostrou um tempo de execução significativamente elevado (de 7 a 10 minutos), quando comparado ao método simultâneo, que levou em média 2 minutos para convergir. Além disso, em alguns casos o método *single-shooting* não foi capaz de levar o problema de otimização a melhor resposta. Sendo assim, o método simultâneo foi o mais adequado para este estudo de caso. Um ponto crucial referente a este método consiste no ajuste do número de elementos finitos (NE) e pontos de colocação (NP). Caso estes valores sejam muito pequenos, o nível de discretização do problema é baixo e este se torna incapaz de representar o sistema algébrico-diferencial adequadamente. Entretanto, se os valores de NE e NP são elevados, o número de equações algébricas do sistema se torna muito elevado, e conseqüentemente a complexidade do problema aumenta, dificultando ou até mesmo inviabilizando a solução numérica do sistema. Neste trabalho, o ajuste destes foi realizado manualmente, ponderando entre a qualidade do sistema discretizado e a eficiência e velocidade da solução.

Para a formulação da função objetivo, foram utilizados os critérios do erro e da derivada do erro, resultando nas funções representadas pelas equações (5.22) e (5.23), respectivamente. Neste caso, o número de amostra (ns) foi igual a 50. Observa-se que todos os estados foram levados em conta na estimação, não havendo distinção da influência dos mesmos na função objetivo do problema de otimização.

$$SE = \min_{\theta'} \left[\sum_{i=1}^{ns} (V - \hat{V})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (nA - \hat{nA})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (nB - \hat{nB})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (nC - \hat{nC})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (nE - \hat{nE})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (nG - \hat{nG})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (nP - \hat{nP})^2 + \sum_{i=1}^{ns} (TR - \hat{TR})^2 \right] \quad (5.22)$$

$$SDE = \min_{\theta'} \left\{ \begin{array}{l} \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(V-\hat{V})}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(nA-\hat{nA})}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(nB-\hat{nB})}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(nC-\hat{nC})}{dt} \right]^2 \\ \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(nE-\hat{nE})}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(nG-\hat{nG})}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(nP-\hat{nP})}{dt} \right]^2 + \sum_{i=1}^{ns} \left[\frac{d(TR-\hat{TR})}{dt} \right]^2 \end{array} \right\} \quad (5.23)$$

Assim, os parâmetros sugeridos pela análise de identificabilidade foram estimados de acordo com as funções descritas acima e considerando o conjunto de dados experimentais gerados a partir do Modelo de Williams-Otto com os parâmetros originais, considerando a entra *FB* com e sem distúrbios. As Tabelas 5.15 e 5.16 ilustram os resultados da estimação. Ressalta-se que as unidades dos parâmetros foram suprimidas, entretanto são análogas as unidades apresentadas na Tabela 5.11

Tabela 5.15: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em *FB*.

IA	ESC	Parâmetros Estimados pelo Critério SE	Funções Objetivos pelo Critério SE	Parâmetros Estimados pelo Critério SDE	Funções Objetivos pelo Critério SDE
Brun	Nenhum	$cp = 7,949$ $MA = 158,6$ $MB = 232,0$ $ME = 335,4$ $b_2 = 8205$	$SE = 1,39E7$ $SDE = 8,52E4$	$cp = 6,298$ $MA = 140,3$ $MB = 311,71$ $ME = 365,6$ $b_2 = 8091$	$SE = 2,81E7$ $SDE = 5,69E4$
Brun	Brun	$b_3 = 1,109E4$ $b_2 = 8314$ $b_1 = 6647$ $MA = 94,98$ $MG = 285,0$ $ME = 190,1$ $\rho = 989,3$	$SE = 9,62$ $SDE = 0,194$	$b_3 = 1,1091E4$ $b_2 = 8313$ $b_1 = 6647$ $MA = 94,99$ $MG = 285,0$ $ME = 190,0$ $\rho = 988,7$	$SE = 19,8$ $SDE = 0,133$
Brun	Cond. Mínimo	$MG = 285,0$ $ME = 190,0$ $b_2 = 8316$ $\rho = 998,4$ $b_3 = 1,109E4$ $b_1 = 6649$ $MA = 94,99$ $Vo = 2,061$	$SE = 1,07$ $SDE = 0,27$	$MG = 285,1$ $ME = 190,2$ $b_2 = 8314$ $\rho = 988,8$ $b_3 = 1,109E4$ $b_1 = 6647$ $MA = 95,05$ $Vo = 2,033$	$SE = 66,7$ $SDE = 0,0344$
NSRGA	Nenhum	$\rho = 270,1$ $cp = 4,889$ $U = 2,308E - 2$ $MA = 92,54$ $MB = 186,9$ $ME = 206,8$	$SE = 9,77E5$ $SDE = 8,62E4$	$\rho = 233,8$ $cp = 3,859$ $U = 0,2430$ $MA = 94,60$ $MB = 196,25$ $ME = 221,95$	$SE = 1,37E6$ $SDE = 6,82E4$

NSRGA	Brun	$\rho = 999,1$ $b_2 = 6649$ $b_3 = 8316$ $b_1 = 1,109E4$ $ME = 190,0$ $MA = 95$ $MB = 190,0$ $MG = 285,0$ $cp = 3,968$	$SE = 1,19$ $SDE = 0,703$	$\rho = 986,9$ $b_2 = 6647$ $b_3 = 8316$ $b_1 = 1,109E4$ $ME = 190,0$ $MA = 94,90$ $MB = 189,1$ $MG = 284,4$ $cp = 3.966$	$SE = 365,9$ $SDE = 0,0364$
NSRGA	Cond. Mínimo	$\rho = 997,5$ $MG = 284,9$ $ME = 190,1$ $b_1 = 6649$ $b_2 = 8316$ $b_3 = 1,109E4$ $MA = 95,03$ $V_0 = 2,062$ $MP = 95,06$	$SE = 0,874$ $SDE = 0,552$	$\rho = 984,1$ $MG = 284,8$ $ME = 191,1$ $b_1 = 6647$ $b_2 = 8314$ $b_3 = 1,109E4$ $MA = 95,39$ $V_0 = 2,073$ $MP = 95,87$	$SE = 65,9$ $SDE = 0,028$

Tabela 5.16: Resultado da Estimação dos Parâmetros utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em *FB*.

IA	ESC	Parâmetros Estimados pelo Critério SE	Funções Objetivos pelo Critério SE	Parâmetros Estimados pelo Critério SDE	Funções Objetivos pelo Critério SDE
Brun	Nenhum	$cp = 7,949$ $MA = 190,0$ $MB = 135,8$ $ME = 380,0$ $b_2 = 8526$	$SE = 2,57E7$ $SDE = 1,26E5$	$cp = 7,949$ $MA = 152,9$ $MB = 242,9$ $ME = 380,0$ $b_2 = 8226$	$SE = 4,17E7$ $SDE = 8,34E4$
Brun	Brun	$b_3 = 1,121E4$ $b_2 = 8125$ $b_1 = 6501$ $MA = 119,5$ $MG = 570,0$ $ME = 206,5$ $\rho = 490,4$	$SE = 3,51E6$ $SDE = 1,83E4$	$b_3 = 1,152E4$ $b_2 = 8420$ $b_1 = 6671$ $MA = 119,5$ $MG = 568,3$ $ME = 203,0$ $\rho = 1425$	$SE = 4,75E6$ $SDE = 1,26E4$
Brun	Cond. Mínimo	$MG = 570,0$ $ME = 208,2$ $b_2 = 8022$ $\rho = 913,8$ $b_3 = 1,11E4$ $b_1 = 6395$ $MA = 121,2$ $V_0 = 3,999$	$SE = 3,44E6$ $SDE = 1,93E4$	$MG = 568,2$ $ME = 202,1$ $b_2 = 8353$ $\rho = 1092$ $b_3 = 1,145E4$ $b_1 = 6610$ $MA = 116,6$ $V_0 = 0,8775$	$SE = 5,11E6$ $SDE = 1,24E4$

NSRGA	Nenhum	$\rho = 189,2$ $cp = 4,016$ $U = 0,02382$ $MA = 90,11$ $MB = 122,8$ $ME = 191,9$	$SE = 5,56E7$ $SDE = 4,75E4$	$\rho = 228,4$ $cp = 4,395$ $U = 0,08121$ $MA = 100,7$ $MB = 168,7$ $ME = 238,7$	$SE = 7,99E7$ $SDE = 4,23E4$
NSRGA	Brun	$\rho = 393,8$ $b_2 = 6503$ $b_3 = 8423$ $b_1 = 1,243E4$ $ME = 204,5$ $MA = 110,7$ $MB = 101,8$ $MG = 570,0$ $cp = 3,072$	$SE = 3,94E6$ $SDE = 2,11E4$	$\rho = 846,5$ $b_2 = 6548$ $b_3 = 8286$ $b_1 = 1,139E4$ $ME = 201,9$ $MA = 158,9$ $MB = 191,83$ $MG = 562,1$ $cp = 4,511$	$SE = 4,73E7$ $SDE = 1,21E4$
NSRGA	Cond. Mínimo	$\rho = 1419$ $MG = 569,7$ $ME = 128,6$ $b_1 = 6754$ $b_2 = 8238$ $b_3 = 1,503E4$ $MA = 81,37$ $V0 = 1,351$ $MP = 54,53$	$SE = 3,21E6$ $SDE = 1,73E4$	$\rho = 1600$ $MG = 570,0$ $ME = 150,8$ $b_1 = 6691$ $b_2 = 8318$ $b_3 = 1,149E4$ $MA = 89,39$ $V0 = 0,4970$ $MP = 62,06$	$SE = 4,83E6$ $SDE = 1,09E4$

Através das Tabelas 5.15 e 5.16 é possível verificar a qualidade da análise de identificabilidade previamente realizada. Verifica-se primeiramente que, conforme já esperado, os piores resultados são obtidos quando nenhum escalonamento é utilizado. Os demais subconjuntos foram capazes de elevar significativamente a qualidade preditiva do modelo identificado, porém, quando utilizado os métodos de escalonamento e identificabilidade propostos neste trabalho, os resultados tendem a ser ligeiramente melhores. Ressalta-se que a tentativa de se estimar todos os parâmetros foi incapaz de ser realizada, ocasionando problemas numéricos e não convergindo a nenhuma resposta, independente do método utilizado.

Os resultados das análises após a estimação podem ser visualizados através da Figura 5.21 e da Figura 5.22, onde são ilustrados os estados nP e TR simulados com os parâmetros estimados que conduziram aos menores erros nas Tabelas 5.15 e 5.16.

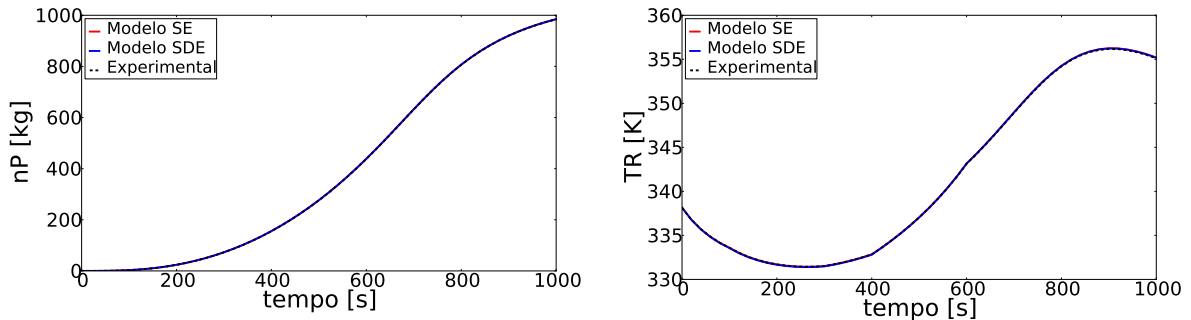


Figura 5.21: Estimação dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , $V0$ e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em FB .

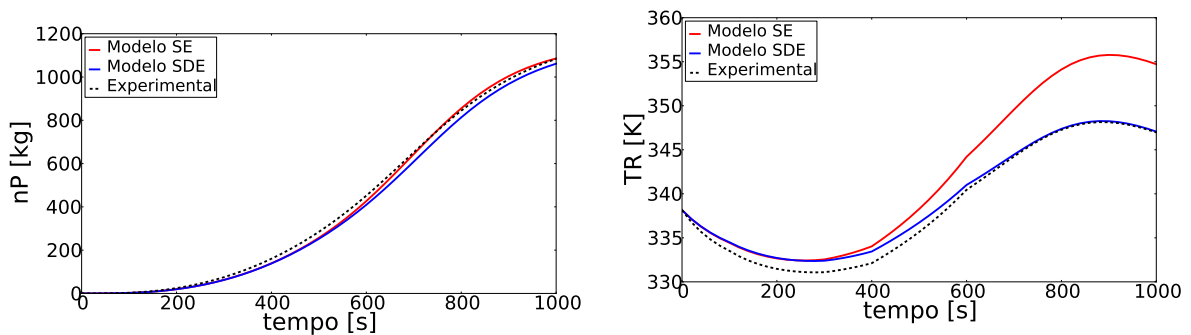


Figura 5.22: Estimação dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , $V0$ e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em FB .

A Figura 5.21 permite verificar a elevada qualidade dos ajustes obtidos, independentemente da função objetivo considerada. Entretanto, a Figura 5.22, a qual representa o caso onde há a ocorrência de distúrbios não medidos, demonstra que quando utilizado o quadrado da derivada do erro, especialmente para TR, o modelo é capaz de promover uma maior rejeição a estes distúrbios, capturando mais adequadamente a tendência do sistema, estando de acordo com a proposta desta abordagem.

5.2.3 Validação

Da mesma maneira que no estudo de caso anterior, a validade dos modelos foi analisada através de sua simulação com os parâmetros estimados em uma faixa operacional diferente daquela utilizada na estimação, comparando com dados experimentais gerados sob as mesmas condições.

Os modelos foram simulados para uma temperatura $TW = 50\text{ }^\circ\text{C}$, e a temperatura T_{in} foi perturbada conforme a Figura 5.23(a). Para fins comparativos, os mesmos critérios de distúrbios foram considerados para a vazão FB de modo que, em um primeiro caso ela foi considerada constante e igual a 7 kg/s e, posteriormente, foi incluído o distúrbio representado pela equação (5.21) conferindo a esta entrada a forma ilustrada na Figura 5.23(b).

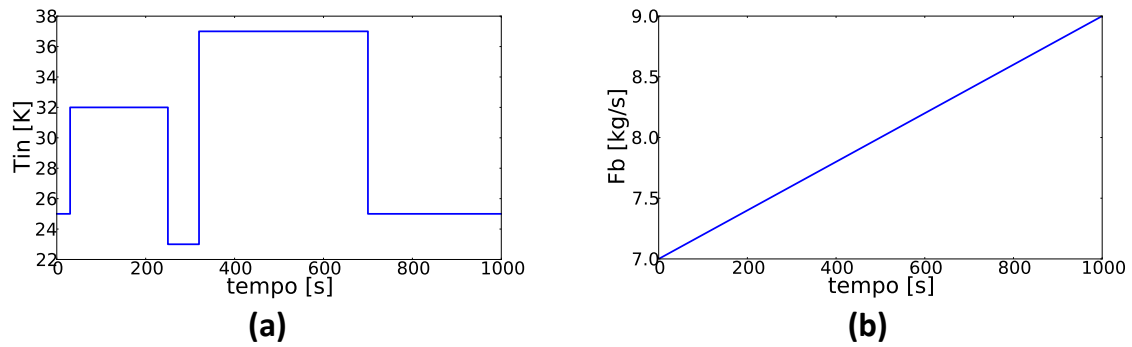


Figura 5.23: Condições Operacionais de Validação: (a) perturbações em T_{in} e (b) distúrbio em FB .

Tabela 5.17: Validação dos Modelos Identificados utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em FB .

IA	ESC	Parâmetros Estimados	Estimação pelo Critério SE	Estimação pelo Critério SDE
Brun	Nenhum	cp, MA, MB, ME, b_2	SE=1,99E7 SDE=8,24E4	SE=5,02E7 SDE=4,27E4
Brun	Brun	$b_3, b_2, b_1, MA, MG, ME, \rho$	SE=8,43E2 SDE=2,30	SE=9,56E2 SDE=2,62
Brun	Cond. Mínimo	$MG, ME, b_2, \rho, b_3, b_1, MA, V_0$	SE=16,4 SDE=4,96	SE=1,81E3 SDE=0,435
NSRGA	Nenhum	ρ, cp, U, MA, MB, ME	SE=1,38E7 SDE=4,27E4	SE=1,46E7 SDE=3,46E4
NSRGA	Brun	$\rho, b_2, b_3, b_1, ME, MA, MB, MG, cp$	SE=179 SDE=10,0	SE=3,734E3 SDE=0,6
NSRGA	Cond. Mínimo	$\rho, MG, ME, b_1, b_2, b_3, MA, V_0, MP$	SE= 7,56 SDE=15,04	SE=4,87E3 SDE=0,0441

Tabela 5.18: Validação dos Modelos Identificados utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em FB.

IA	ESC	Parâmetros Estimados	Estimação pelo Critério SE	Estimação pelo Critério SDE
Brun	Nenhum	cp, MA, MB, ME, b_2	SE=2,48E7 SDE=7,16E4	SE=4,85E7 SDE=7,06E4
Brun	Brun	$b_3, b_2, b_1, MA, MG, ME, \rho$	SE=1,26E7 SDE=4,69E4	SE=8,46E7 SDE=2,02E4
Brun	Cond. Mínimo	$MG, ME, b_2, \rho, b_3, b_1, MA, V_0$	SE=2,16E7 SDE=7,31E4	SE=7,98E7 SDE=1,90E4
NSRGA	Nenhum	ρ, cp, U, MA, MB, ME	SE=2,66E7 SDE=9,45E4	SE=2,05E7 SDE=7,54E4
NSRGA	Brun	$\rho, b_2, b_3, b_1, ME, MA, MB, MG, cp$	SE=1,99E7 SDE=9,58E4	SE=6,79E7 SDE=7,54E4
NSRGA	Cond. Mínimo	$\rho, MG, ME, b_1, b_2, b_3, MA, V_0, MP$	SE=5,74E6 SDE=3,04E4	SE=6,93E6 SDE=2,97E4

Comparando as Tabelas 5.19 e 5.18 com as Tabelas 5.15 e 5.16, verifica-se que, de uma forma geral, o padrão dos resultados se manteve em relação à etapa de estimação, garantindo a validade dos modelos identificados, já que estes se mostraram capazes de representar o sistema sob diferentes condições operacionais com qualidade muito semelhante à obtida na estimação. A Figura 5.24 e a Figura 5.25 permitem verificar o resultado da validação dos melhores ajustes provenientes da etapa de estimação dos parâmetros.

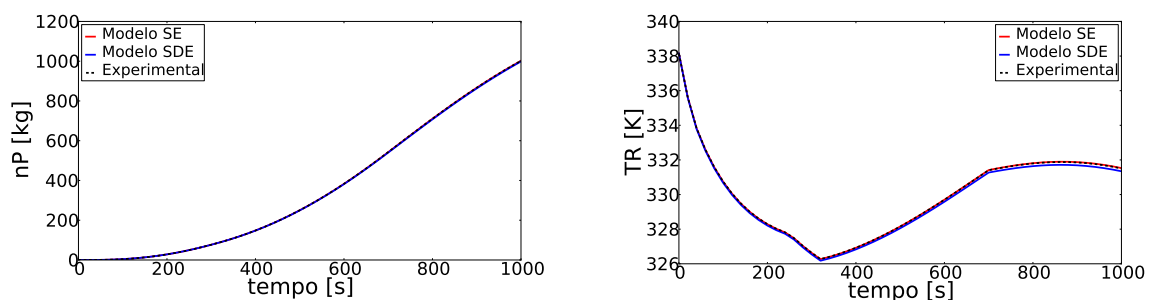


Figura 5.24: Validação da Estimação dos parâmetros $\rho, MG, ME, b_1, b_2, b_3, MA, V_0$ e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Sem distúrbios em FB.

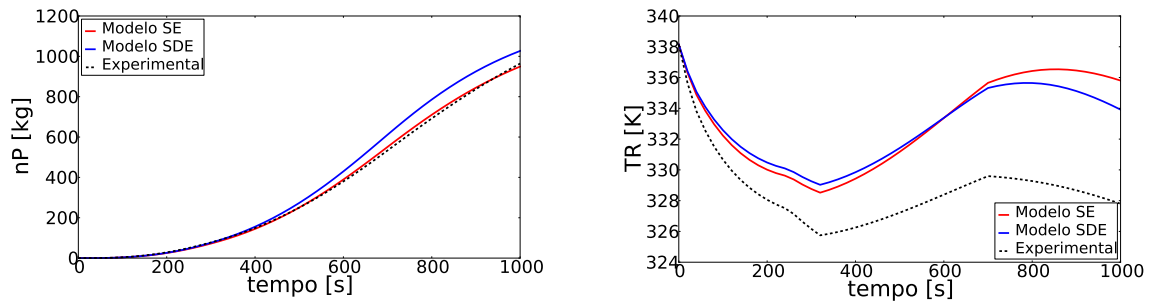


Figura 5.25: Validação da Estimação dos parâmetros ρ , MG , ME , b_1 , b_2 , b_3 , MA , V_0 e MP utilizando os dados gerados pelo Modelo de Williams-Otto – Com distúrbios em FB .

As figuras permitem verificar que, ambos os modelos foram capazes de representar satisfatoriamente os dados experimentais em uma faixa operacional diferente daquela na qual foi promovida a identificação.

Considerando agora a hipótese de uma alteração muito brusca nas condições operacionais do processo, isto é, TW é reduzido de $50\text{ }^\circ\text{C}$ para $5\text{ }^\circ\text{C}$ e T_{in} é elevada na ordem de $120\text{ }^\circ\text{C}$, é possível verificar a qualidade do modelo predito nestas condições para os estados nP e TR , conforme a Figura 5.26.

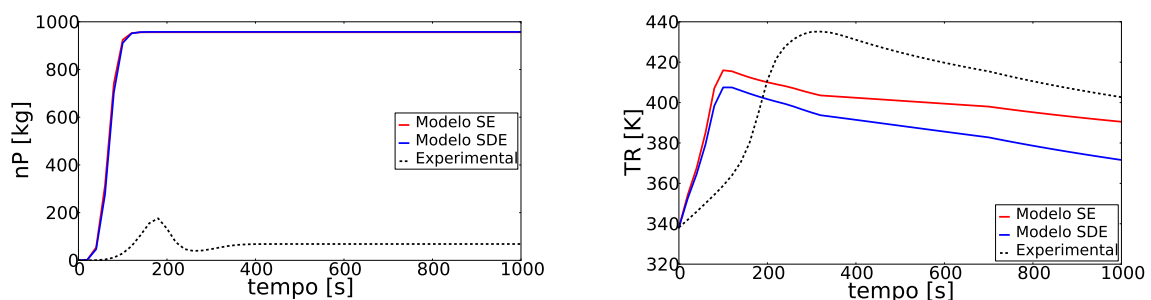


Figura 5.26: Extrapolação do Modelo Identificado.

Observa-se que, nestas condições, o modelo identificado não é capaz de prever adequadamente o comportamento do sistema. Sabe-se que, na prática, qualquer modelo possui uma capacidade de extrapolação limitada, independentemente da eficiência da etapa de estimação dos parâmetros. A busca por modelos capazes de prever o comportamento do sistema em uma ampla faixa operacional é altamente desejável, o que, de uma forma geral, transcende a etapa de estimação de parâmetros, indo na direção da etapa de análise, comparação e distinção entre modelos bem como no projeto ótimo de experimentos.

Capítulo 6 – Aplicação Real

A fim de consolidar os conceitos e a aplicabilidade das metodologias estudadas, foi realizada a identificação de um modelo fenomenológico utilizando dados de uma planta industrial. A maioria dos estudos disponíveis na literatura referentes à identificação de modelos dinâmicos fenomenológicos leva em conta apenas dados de simulação ou dados obtidos em experimentos laboratoriais. Entretanto, uma vez que o objetivo deste trabalho se concentra no aprimoramento de ferramentas destinadas a manutenção e elaboração de modelos dinâmicos fenomenológicos a serem utilizados em sistemas de controle avançado e otimização de processos, o estudo destas ferramentas sob condições reais de aplicação é uma etapa fundamental, levando a conclusão sobre a viabilidade de sua utilização bem como de suas reais limitações.

6.1 Descrição do Modelo

O modelo em estudo faz parte do trabalho de mestrado que está sendo desenvolvido pela Mestranda Isadora Moreira, a qual já apresentou parte destes desenvolvimentos em Moreira *et al.* (2011). Trata-se de um reator CSTR para a produção de polietileno de alta densidade, o qual será empregado em um controlador preditivo não linear a ser testado em uma planta industrial. Dessa forma, alguns dados dessa planta foram cedidos pela empresa e utilizados neste trabalho para o processo de identificação e validação.

A área de polimerização da planta é composta por dois reatores do tipo CSTR em série, e por um vaso de flash. Após sair do segundo reator o polímero é encaminhado para um vaso de pós-reação e por fim para as etapas de separação de armazenamento e extrusão. A Figura 6.1 ilustra as etapas do processo.

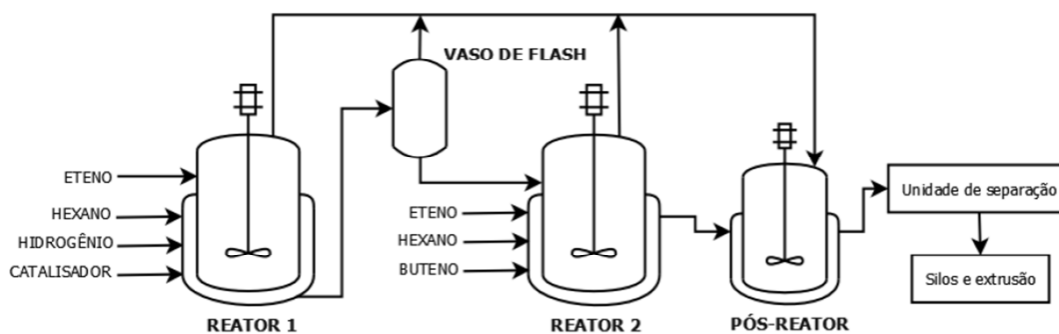


Figura 6.1: Fluxograma do Processo de Polimerização.

Fonte: Moreira *et al.* (2011)

O modelo a ser identificado refere-se ao primeiro reator, o qual é alimentado pelo fundo com o solvente hexano. Além disso, ele recebe o eteno, que é o monômero da reação, alimentado na forma gasosa. O catalisador é injetado na forma de um sólido em suspensão, também pelo fundo do reator. A fim de regular o tamanho das cadeias de polímero, ocorre a injeção de hidrogênio, atuando como controlador do índice de Fluidez da resina (IF). Também ocorre a injeção de alquil-alumina cuja função é manter o catalisador ativo. O controle de temperatura é realizado através da camisa de resfriamento. Já o controle da pressão se dá pela injeção de eteno e catalisador. O produto deste reator é constituído por um polímero com alto índice de fluidez.

O polietileno é formado através de quatro conjuntos de reações: iniciação de cadeia, propagação, transferência de cadeia e desativação. Considera-se que as reações de iniciação e propagação de cadeia têm a mesma constante cinética, K_{pee} . As constantes cinéticas das reações de transferência de cadeia para monômero e para hidrogênio são, respectivamente, K_{tme} e K_{th} . Ocorrem também reações de transferência espontânea e para cocatalisador, sendo suas constantes K_{ts} e K_{tcc} . Por fim, a constante de desativação do catalisador é representada por K_d . O catalisador é do tipo Ziegler-Natta e considerou-se a existência de apenas um tipo de sítio.

O método dos momentos estatísticos de Poisson foi utilizado para realizar a modelagem matemática dos balanços de massa para o polímero. Para realizar os balanços de massa no reator é necessário estabelecer a distribuição de fases. O processo de polimerização em estudo é composto por uma fase gasosa e por uma fase que contém o polímero e o solvente hexano. Foi considerada a existência de uma fase gasosa e uma fase homogênea líquida + sólida. Na fase gasosa são alimentados eteno e hidrogênio e na fase líquida + sólida são injetados hexano, catalisador e cocatalisador.

Na fase líquida + sólida foram realizados balanços de massa para os momentos de polímero vivo e morto e para os reagentes. A forma geral deste é apresentada em (6.1).

$$d\lambda^{ik}/dt = \frac{R_{\lambda^{ik}} \cdot V_l - F_{out} \cdot \lambda^{ik}}{V_l} \quad (6.1)$$

onde V_l é o volume de lama, λ^{ik} momento de ordem ik relativo às cadeias vivas, $R_{\lambda^{ik}}$ corresponde a taxa de reação e F_{out} é a vazão de saída de lama. Para os reagentes, um balanço de massa global para os reagentes é apresentado por:

$$dn_i/dt = Feed_i \cdot mc_i - C_i \cdot F_{out} - R_i \cdot V_l \quad (6.2)$$

onde n_i é o número total de mols da espécie i dentro do reator. $Feed_i$ e mc_i são a vazão volumétrica e a concentração molar da espécie i na corrente de alimentação, respectivamente e C_i é a concentração molar da espécie dentro da fase líquida+sólida.

Tendo em vista que as concentrações de reagentes são medidas apenas na fase gasosa, foi necessário estabelecer uma relação entre as duas fases, a fim de se obter a concentração de reagentes na superfície de partículas de catalisador. Nesse processo, a ley de Henry foi utilizada para o etileno e o hidrogênio, conforme a equação (6.3).

$$P \cdot y_i = x_i \cdot h_i \quad (6.3)$$

onde P é a pressão do reator, y_i é a fração molar da espécie i na fase gasosa e x_i é a fração molar da espécie i na fase líquida+sólida, h_i é a constante de Henry.

A Lei de Raoult é utilizada para o hexano, conforme a equação (6.4), onde $Pvap_{C_6}$ corresponde a pressão de vapor de hexano.

$$P \cdot y_{C_6} = x_{C_6} \cdot P_{vap_{C_6}} \quad (6.4)$$

Além dos balanços de massa para os produtos e reagentes, os cálculos da pressão total e balanço de massa global foram desenvolvidos. O balanço de massa global considera um controle de nível perfeito, correspondendo a um balanço de massa estacionário, conforme a equação (6.5)

$$Feed_{C_6} \cdot mc_{C_6} \cdot MM_{C_6} + R_{pol} \cdot V_l \cdot MM_{pol} = [C_{C_6} \cdot MM_{C_6} + C_{pol} \cdot MM_{pol}] \cdot F_{out} \quad (6.5)$$

onde MM_{C_6} e MM_{pol} são as massas molares de hexano e polímero, respectivamente. C_{C_6} e C_{pol} são as concentrações molares de hexano e polímero na fase líquida+sólida.

A taxa de rendimento é obtida a partir da taxa de reação de etileno, conforme a equação (6.6), onde MM_{C_2} é a massa molar de etileno e R_{C_2} é a sua taxa de reação.

$$\text{Rendimento} = MM_{C_2} \cdot R_{C_2} \cdot V_l \quad (6.6)$$

A relação H_2/C_2 é dada por (6.7), onde C_{H_2} e C_{C_2} correspondem as concentrações de hidrogênio e etileno na fase gasosa, respectivamente.

$$H_2/C_2 = \frac{C_{H_2}}{C_{C_2}} \quad (6.7)$$

O modelo genérico descrito acima foi identificado de acordo com as metodologias propostas neste trabalho. Ao todo, o sistema algébrico-diferencial formado é composto por 58 equações, sendo que 23 destas são equações diferenciais. O equacionamento completo deste sistema pode ser encontrado no Anexo A.

6.2 Identificação do Modelo

De posse do modelo dinâmico fenomenológico e dos dados experimentais procedeu-se com o processo identificação. Um volume extenso de dados de planta foi disponibilizado, correspondendo a aproximadamente 75 dias de informações coletadas a cada 10 minutos. Estes dados foram fracionados e algumas das janelas foram utilizadas para as análises. Um pré-tratamento prévio foi realizado nestes dados com a finalidade de remover possíveis ruídos de medição, os quais podem comprometer a qualidade e a eficiência da identificação. Para isso foi utilizado um filtro *Butterworth* de 3ª ordem e frequência de corte 0,05. Cabe salientar que neste trabalho não foram abordados critérios específicos de tratamento de modo que este filtro foi selecionado a partir da análise de uma série de filtros sendo escolhido aquele que forneceu visualmente o melhor resultado.

Foram utilizadas como estimativas iniciais para os parâmetros (θ_0) os valores sugeridos por Fontes (2001), os quais são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Estimativas Iniciais Para os Parâmetros do Modelo do Reator de Polimerização

K_{pee} (s.l/mol)	K_{ts} (1/s)	K_{th} (s.l/mol)	K_{tme} (s.l/mol)	K_{tcc} (s.l/mol)	K_d (1/s)
1,78E6	2,55E3	2,26E6	5,60E4	6,39E5	4,992-3

As saídas medidas disponíveis para processo são a taxa de rendimento e a relação H_2/C_2 , conforme as equações (6.6) e (6.7), respectivamente. Já, as entradas do processo

correspondem as vazões volumétricas de monômero (F_m), hidrogênio (F_h), solvente (F_{so}), catalisador (F_{ca}) e co-catalisador (F_{co}). A Figura 6.2 apresenta o perfil dos dados de entrada nestas condições.

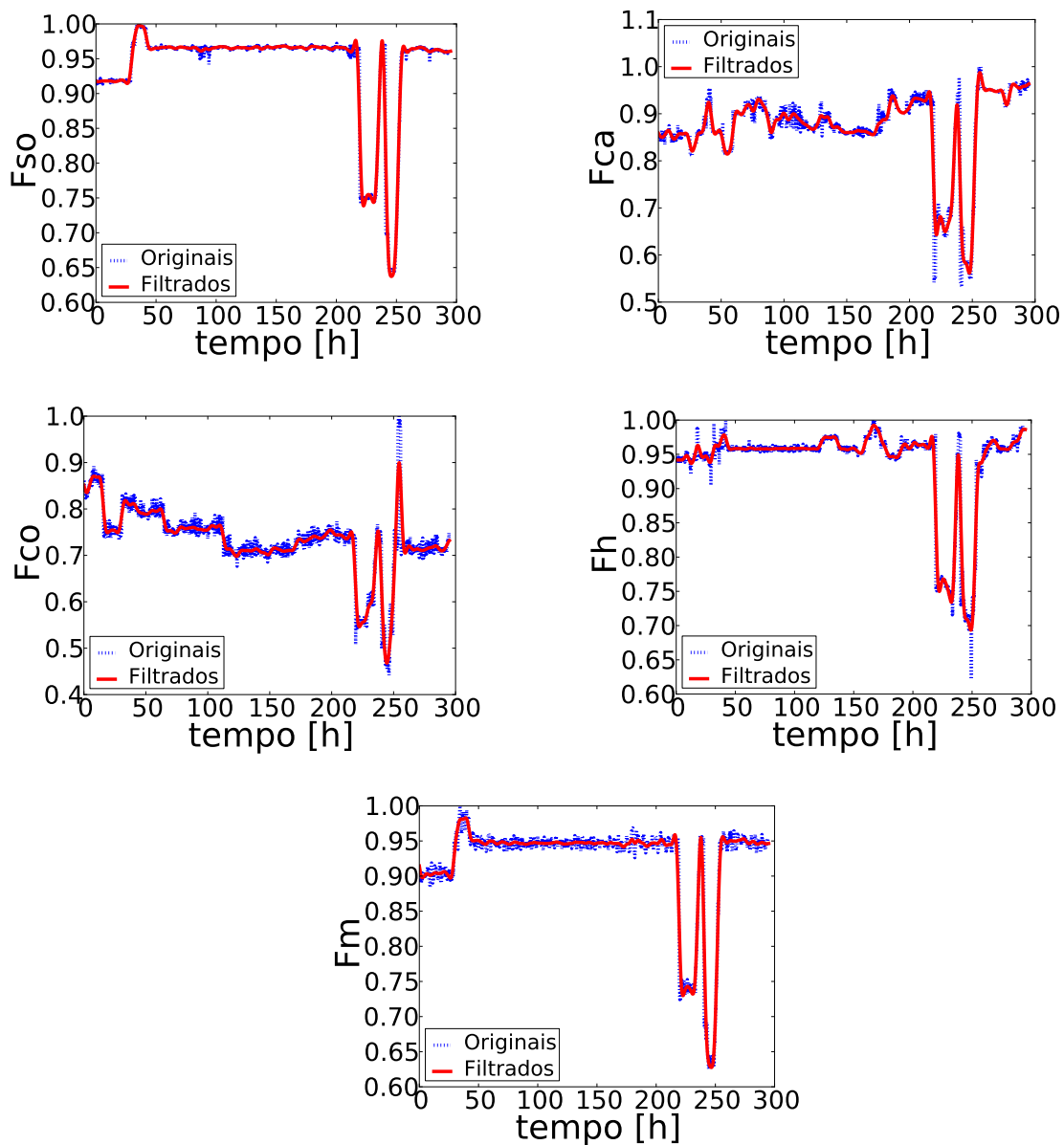


Figura 6.2: Dados de Entrada Normalizados para a Identificação do Modelo.

O modelo dinâmico do processo foi simulado considerando os valores iniciais dos parâmetros (Tabela 6.1) e as entradas apresentadas na Figura 6.2. A Figura 6.3 permite a comparação entre os resultados das saídas desta simulação e os dados experimentais previamente tratados.

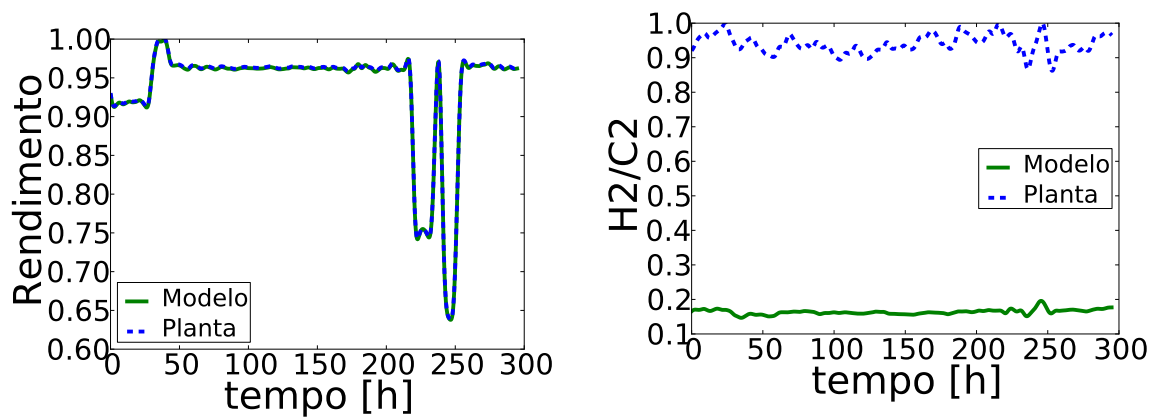


Figura 6.3: Comparação Entre o Modelo e os Dados Experimentais Normalizados Antes da Estimação dos Parâmetros.

Constata-se que os valores dos parâmetros cinéticos sugeridos por (Fontes, 2001) permitem um excelente ajuste da taxa de rendimento, porém são incapazes de descrever adequadamente a relação H_2/C_2 . Dessa forma, faz-se necessário proceder com a estimação destes parâmetros.

Inicialmente, foi realizada a análise de identificabilidade. Neste estudo foram utilizados os métodos de Brun *et al.* (2001) bem como o método baseado no NSRGA, uma vez que os estudos de caso realizados anteriormente mostraram que estes são os métodos mais eficientes. As matrizes de sensibilidade foram escalonadas considerando o escalonamento sugerido por Brun *et al.* (2001) e o escalonamento através do condicionamento mínimo. A hipótese do não escalonamento da matriz de sensibilidade não foi levada em conta uma vez que os estudos realizados previamente já demonstraram a relevância desta etapa. A Figura 6.4 ilustra os resultados obtidos para o Método do NSRGA.

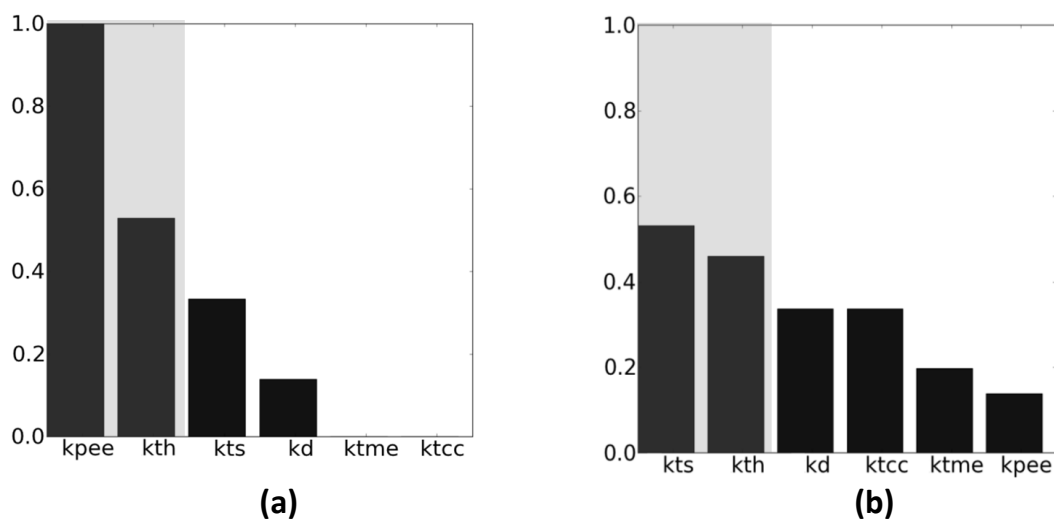


Figura 6.4: Resultado do Método do NSRGA para o Reator de Polimerização : (a) Escalonamento da Matriz de Sensibilidade pelo Método de Brun *et al.* (2001) e (b) Escalonamento da Matriz de Sensibilidade através do Condicionamento Mínimo.

Observa-se que em ambas as hipóteses de escalonamento, o Método NSRGA indicou conjuntos compostos por dois parâmetros estimáveis, sendo um deles o parâmetro K_{th} . Os resultados da análise de Identificabilidade pelo Método de Brun et al. (2001) são apresentados na Tabela 6.2 e na Tabela 6.3.

Tabela 6.2: Índices de Importância dos Parâmetros do Reator de Polimerização.

Escalonamento Sugerido por Brun et al. (2001)		Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo	
Parâmetro	Importância (δ)	Parâmetro	Importância (δ)
K_{pee}	0,6616	K_{ts}	0,5155
K_{th}	0,6402	K_{th}	0,4793
K_{ts}	0,5055	K_d	0,4105
K_d	0,3018	K_{tcc}	0,4100
K_{tme}	7,295E-3	K_{tme}	0,3142
K_{tcc}	5,799E-8	K_{pee}	0,2691

Tabela 6.3: Parâmetros Seleccionados pelo Método de Brun et al. (2001) – Reator de Polimerização

Escalonamento	Parâmetros Seleccionados	Colinearidade (γ_k)
Escalonamento Sugerido por Brun et al. (2001)	---	---
Escalonamento Através do Condicionamento Mínimo	K_{ts}, K_{th}	5,24

Observa-se que o Método de Brun et al. (2001) foi incapaz de indicar um conjunto de parâmetros estimáveis quando utilizado o escalonamento sugerido pelo mesmo autor. O menor índice de colinearidade obtido neste caso foi superior a 35 e, conforme mencionado no item 2.4.2, o valor ideal para este indicador deve ser inferior a 5 e valores superiores a 20 já são considerados críticos.

A partir dos subconjuntos seleccionados procede-se com a estimação dos parâmetros. O método simultâneo não foi capaz de convergir, independentemente do ajuste realizado no número de elementos finitos e pontos de colocação. Tal resultado pode ser atribuído ao grau de não linearidade do sistema, bem como as suas elevadas dimensões, uma vez que, o modelo algébrico-diferencial do reator é composto por 23 equações diferenciais e 35 equações algébricas, levando a instabilidade numérica do sistema. O método *single-shooting* mostrou-se estável na maioria dos casos analisados, sendo o mais indicado para o caso em estudo. A Tabela 6.4 apresenta os resultados da estimação pelo método *single-shooting*. Ressalta-se que as unidades dos parâmetros foram suprimidas nesta tabela, porém correspondem as unidades apresentadas na Tabela 6.1 e que antes da estimação os valores de SE e SDE eram respectivamente iguais a 35330 e 32,61.

Tabela 6.4: Estimação dos Parâmetros do Reator de Polimerização.

IA	ESC	Parâmetros Estimados pelo Critério SE	Funções Objetivos - SE	Parâmetros Estimados pelo Critério SDE	Funções Objetivos - SDE
---	---	$K_{pee} = 1,77E6$ $K_{th} = 2,261E5$ $K_{ts} = 7,022E3$ $K_d = 5,296E-4$ $K_{tme} = 1,026E4$ $K_{tcc} = 2,014E5$	SE=316,3 SDE=1,19	$K_{pee} = 2,269E6$ $K_{th} = 2,261E5$ $K_{ts} = 3,327E3$ $K_d = 2,593E-3$ $K_{tme} = 4,469E5$ $K_{tcc} = 5,594E5$	SE=190,1 SDE=1,245
NSRGA	Brun	$K_{pee} = 1,420E6$ $K_{th} = 3,091E5$	SE=76,26 SDE=0,1716	$K_{pee} = 7,961E5$ $K_{th} = 1,579E5$	SE= 357,2 SDE= 0,1492
Brun e NSRGA	Cond. Mínimo	$K_{ts} = 1912$ $K_{th} = 3,105E5$	SE= 68,88 SDE= 0,1671	$K_{ts} = 2118$ $K_{th} = 3,457E5$	SE= 118,9 SDE=0,1563

Verifica-se que a estimação de todos os parâmetros não foi capaz de levar a melhor resposta, demonstrando mais uma vez, a relevância da análise de identificabilidade. Quando utilizado o critério do erro quadrático, o subconjunto indicado pelo escalonamento através do condicionamento mínimo (K_{ts} , K_{th}) mostrou-se ligeiramente mais eficiente. Entretanto, no caso da utilização da derivada o resultado foi o oposto, embora ambas as formulação tenham sido capazes de melhorar significativamente a qualidade preditiva do modelo.

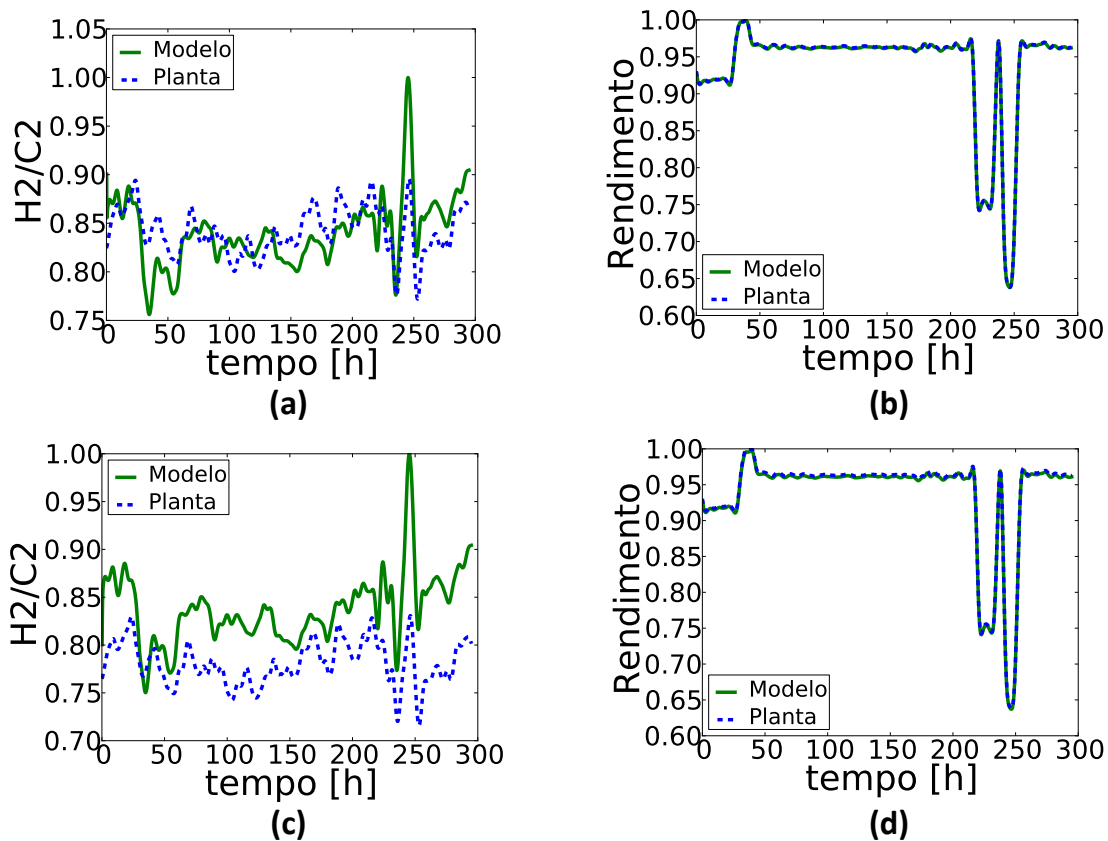


Figura 6.5: Comparação Entre o Modelo e os Dados Experimentais Normalizados após a Estimação de K_{pee} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.

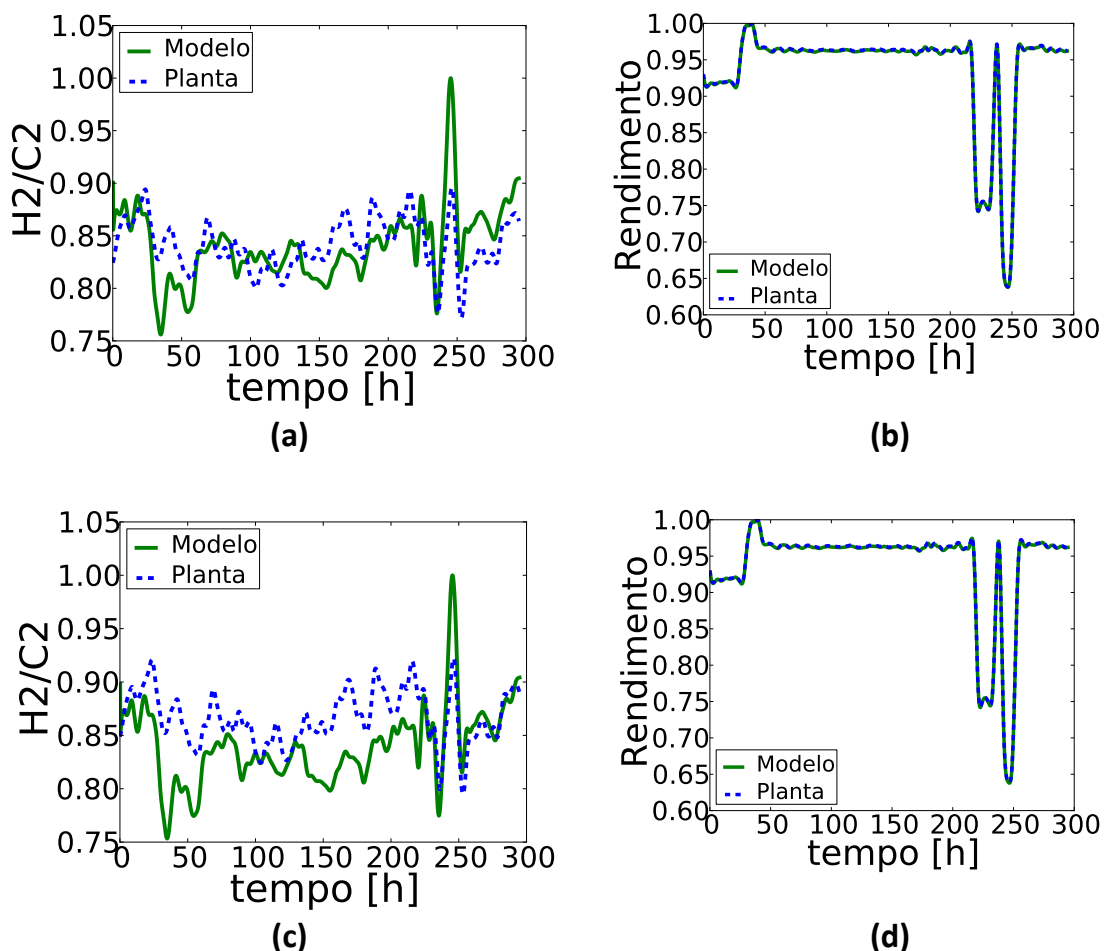


Figura 6.6: Comparação Entre o Modelo e os Dados Experimentais Normalizados após a Estimação de K_{ts} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.

Verifica-se que ambos os conjuntos de parâmetros foram capazes de representar satisfatoriamente os dados experimentais, de modo que a diferença da qualidade da predição de cada um deles é imperceptível visualmente. A alteração dos parâmetros cinéticos não prejudicou a predição da taxa de rendimento, denotando a independência desta saída frente aos parâmetros. A relação H_2/C_2 foi representada mais adequadamente, em ambos os conjuntos, quando utilizado o critério do quadrado da derivada do erro, uma vez que permitiu um melhor acompanhamento do perfil oscilatório dos dados experimentais.

Tendo em vista que, conforme mencionado no item 2.4, o processo de identificação é iterativo, uma nova etapa de análise de identificabilidade seguida da estimação dos parâmetros foi realizada, utilizando como estimativa inicial (θ_0) os valores dos parâmetros obtidos na estimação anterior. Contudo, foi constatada uma redução inferior a 1% nos valores do erro e derivada do erro, sendo assim, conclui-se que neste caso, apenas uma etapa de ajuste é suficiente.

Para validar a estimação realizada, um novo conjunto de dados foi selecionado e o modelo com os parâmetros estimados na etapa anterior foi simulado sob as condições consideradas. A Figura 6.7 apresenta os dados de entrada utilizados para a validação.

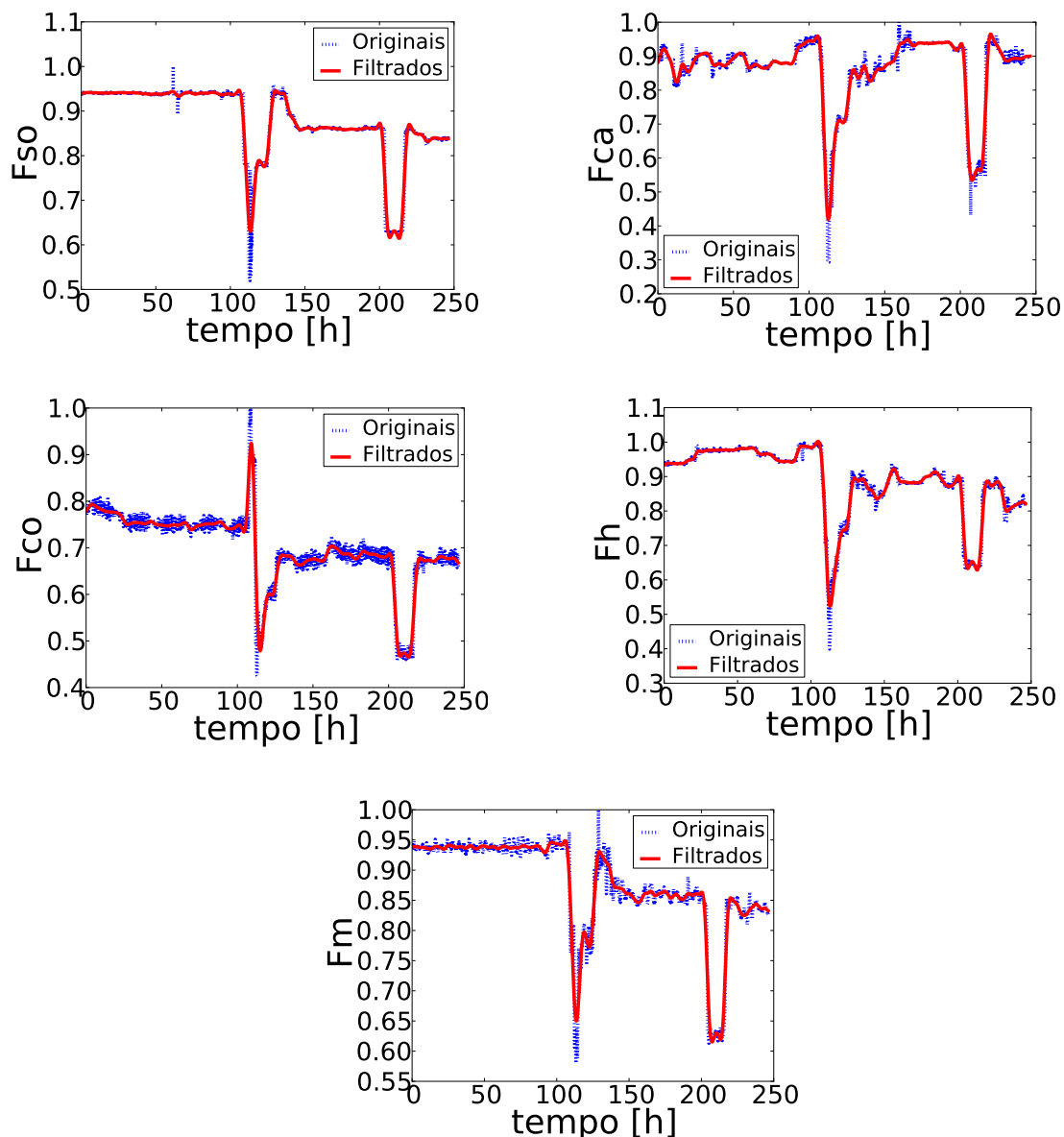


Figura 6.7: Dados de Entrada Normalizados para a Validação do Modelo.

A Tabela 6.5, a Figura 6.8 e a Figura 6.9 ilustram os resultados obtidos na etapa de validação.

Tabela 6.5: Validação do Modelo do Reator de Polimerização

IA	ESC	Parâmetros Estimados pelo Critério SE	Funções Objetivos - SE	Funções Objetivos - SDE
---	---	Nenhum	SE = 2,859E4	SDE = 32,34
---	---	Todos	SE= 1025 SDE=7,603	SE= 900,3 SDE= 6,921
NSRGA	Brun	K_{pee}, K_{th}	SE=530,2 SDE= 4,772	SE= 1210 SDE=0,704
Brun e NSRGA	Cond. Mínimo	K_{ts}, K_{th}	SE= 500,1 SDE= 0,6351	SE=418,46 SDE=0,6154

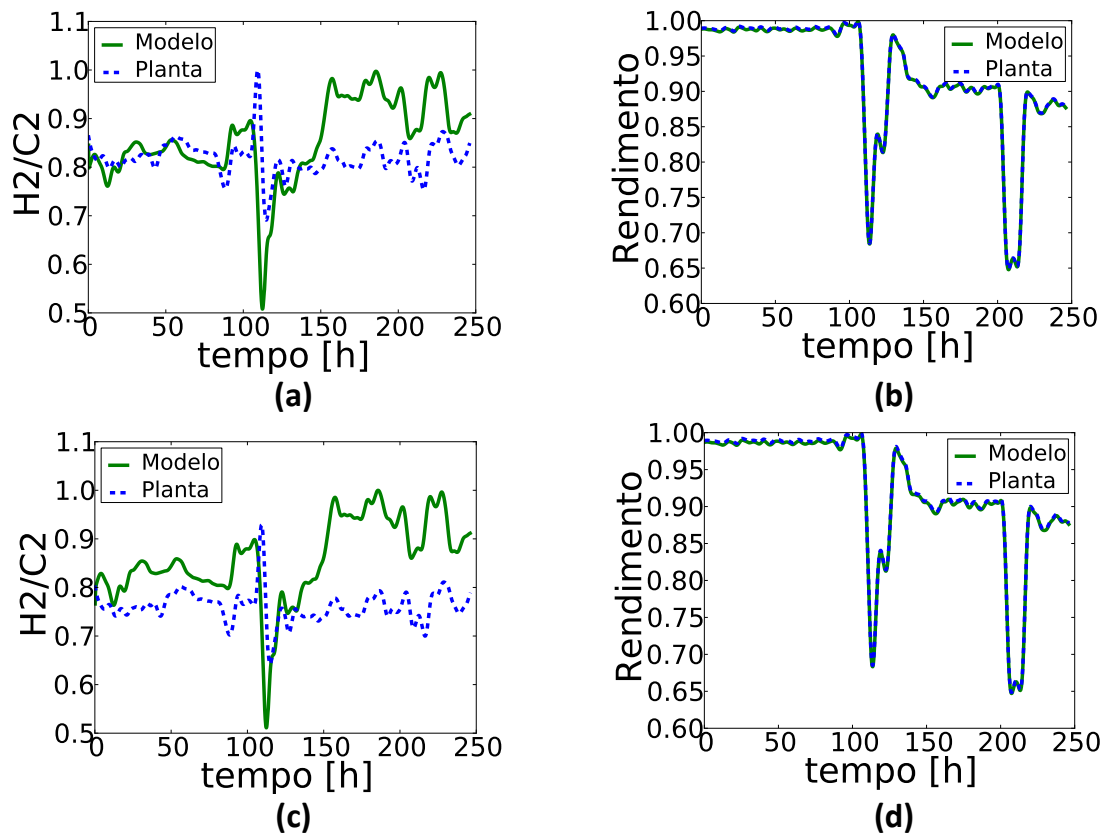


Figura 6.8: Validação da Estimação dos parâmetros K_{pee} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.

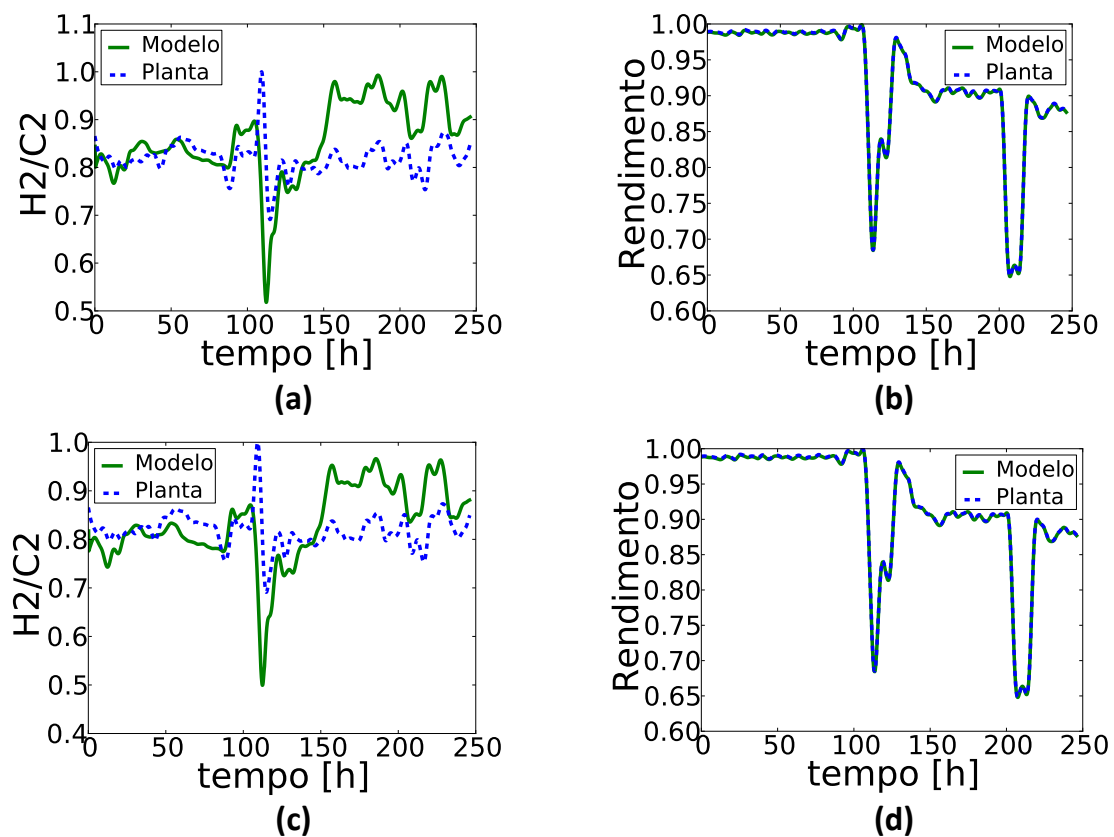


Figura 6.9: Validação da Estimação dos parâmetros K_{ts} e K_{th} : (a) e (b) Erro Quadrático, (c) e (d) Quadrado da Derivada do Erro.

Observa-se que o modelo identificado representou satisfatoriamente o comportamento da planta mesmo quando utilizado um conjunto de dados diferente daquele utilizado para a estimação, de modo que o padrão de valores para o erro e para a derivada se manteve semelhante aos valores obtidos na estimação, demonstrando que o modelo identificado é adequado para representar o sistema real proposto.

Capítulo 7 – Considerações Finais

7.1 Conclusões

Levando em conta a elevada aplicabilidade dos modelos dinâmicos fenomenológicos nos mais diversos campos da ciência e tecnologia, o desenvolvimento de técnicas auxiliares na modelagem destes sistemas é de extrema importância, sendo essa a principal motivação deste trabalho, que representa apenas o primeiro passo no desenvolvimento de uma ferramenta, que deve ser complementada e aprimorada.

A análise de identificabilidade prática é uma etapa essencial na identificação de modelos dinâmicos de alta complexidade, visto que fornece um panorama das possíveis combinações de parâmetros passíveis de serem estimados, evitando a ocorrência de incertezas no modelo identificado. A base desta etapa é a análise de sensibilidade local do sistema. Uma etapa imprescindível é o escalonamento da matriz de sensibilidade resultante, uma vez que as variáveis dos modelos possuem ordem de grandezas distintas. Os estudos realizados mostraram a baixa qualidade dos modelos identificados caso a matriz de sensibilidade não seja escalonada. Sendo assim, duas hipóteses de escalonamento foram consideradas. Uma delas foi proposta por Brun *et al.* (2001) e está baseada no conhecimento da variabilidade dos parâmetros e das saídas. A outra, foi uma das contribuições mais relevantes desenvolvida neste trabalho, consiste em escalonar o sistema através da determinação do condicionamento mínimo da matriz de sensibilidade. Ambas metodologias se mostraram eficientes, porém na maioria dos casos o escalonamento através do condicionamento mínimo mostrou resultados superiores.

A partir da matriz de sensibilidade previamente determinada, foi realizada a análise de identificabilidade propriamente dita. As principais técnicas existentes foram testadas sendo estas: Análise da Matriz de Correlação, Método de Weijers e Vanrolleghem (1997) e método de Brun *et al.* (2001). As duas primeiras possuem a principal adversidade de não serem capazes de fornecer de maneira sistemática qual o melhor conjunto de parâmetros a serem estimados, sendo úteis apenas para análises comparativas. O método de Brun *et al.* (2001) mostrou-se eficiente, contudo este método exige que sejam realizadas várias etapas de avaliação a fim de se determinar o conjunto de parâmetros a serem estimados. Um novo método para a análise de identificabilidade foi desenvolvido neste trabalho, o qual faz uso do NSRGA da matriz de sensibilidade. A principal vantagem deste é o fato de permitir que a determinação dos parâmetros estimáveis seja realizada em uma única etapa, reduzindo o esforço computacional. Os estudos realizados

mostraram que esta técnica foi capaz de propor adequadamente um conjunto de parâmetros estimáveis, sendo equivalente ou, em alguns casos, superior aos resultados do método de Brun *et al.* (2001) com a vantagem previamente mencionada.

Os parâmetros selecionados através da análise de identificabilidade foram estimados. Para isso, duas técnicas de otimização dinâmica foram consideradas: O método *single-shooting* e o método simultâneo. Nos casos do Reator de Fermentação Alcólica e Reator de Williams-Otto o método simultâneo mostrou-se mais eficiente, com maior estabilidade, capacidade de convergência e menor esforço computacional. Entretanto, quando no caso de aplicação real, referente ao reator de polimerização, este método não foi capaz de convergir, tornando o método *single-shooting* o mais adequado para esta circunstância. Isso denota a complexidade associada a problemas de otimização dinâmica, ficando inviável definir qual é a melhor técnica, uma vez que o sucesso destas é fortemente vinculado às particularidades de cada tipo de sistema. A utilização de algoritmos de otimização que não utilizam a derivada no método *single-shooting* se mostrou uma alternativa interessante, já que foi capaz de solucionar o problema de otimização adequadamente sem a necessidade da determinação das funções de sensibilidade a cada iteração, reduzindo significativamente o esforço computacional, uma vez que esta tende a ser a etapa mais custosa numericamente.

A formulação da função objetivo baseada na derivada do erro quadrático mostrou maior capacidade de acompanhar o perfil dos dados experimentais, apresentando maior representatividade do comportamento do sistema, quando comparada a formulação que leva em conta a utilização do erro quadrático, embora ambas as formulações tenham sido capazes de conduzir os problemas a resultados satisfatórios. O ideal é que se estabeleçam formulações que ponderem entre estas duas grandezas, a fim de permitir que as curvas fiquem próximas e com comportamento semelhante.

Por fim, pode-se concluir que as técnicas de identificação propostas possuem um elevado potencial de utilização prática com sucesso.

7.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Quando se trabalha com identificação de modelos caixa cinza, muito ainda há para ser desenvolvido. A seguir, uma breve descrição de sugestões para cada uma das etapas descritas na Figura 2.1 é apresentada.

Pré-tratamento e seleção dos dados experimentais: Sugere-se a incorporação de técnicas de compressão de dados a essa etapa. Este tipo de ferramenta tem o objetivo principal de minimizar o volume de dados armazenados sem distorção significativa das suas principais características, transformando o conteúdo desses dados em informação útil. Dessa forma, além de reduzir o espaço necessário para o armazenamento das informações, a utilização destas técnicas permite que os ruídos de medição sejam removidos. Outro ponto importante é justamente a disponibilização desses dados no histórico da planta, de tal forma que quando for necessária a atualização do modelo, se poderá, em um primeiro momento, verificar se os dados armazenados no sistema são suficientes para aprimorar o modelo e, somente em caso negativo, se projetar uma perturbação para ser aplicada na planta. A forma tradicional de trabalhar com estes

dados consiste na reconstrução do sinal, visando devolver ao sinal comprimido sua forma original. Porém, sugere-se a utilização do sinal comprimido. Isso fará com que a carga computacional seja reduzida, uma vez que o número de pontos a serem analisados ao longo da identificação será menor.

Estimação dos parâmetros: Conforme visto neste trabalho, o sucesso dos métodos de otimização dinâmica utilizados na etapa de estimação dos parâmetros depende do tipo e da complexidade do modelo em estudo. Sendo assim, sugere-se que uma técnica seja desenvolvida, a qual deve ser eficiente, rápida e flexível. Sendo capaz de lidar com sistemas de elevada dimensão, altamente não lineares e com multiplicidade de equilíbrios, uma vez que estas são características da maioria dos sistemas reais. Isso pode ser feito analisando os problemas em estudo e verificando qual o tipo de algoritmo de otimização existente é o mais apropriado para a sua solução. Uma vasta gama de solvers estão disponíveis hoje, a adequação dos problemas existentes a este também é uma questão que deve ser melhor abordada.

Ainda referente ao problema de otimização dinâmica, sugere-se a utilização de estimadores de estado, com o objetivo de reduzir o efeito dos distúrbios desconhecidos, uma vez que estes comprometem a qualidade da estimação. O ideal é que se estabeleçam estruturas para eles sejam identificados simultaneamente com o modelo. Entretanto, na prática, eles acabam sendo negligenciados, devido ao desconhecimento de sua natureza. Para estes casos, uma alternativa plausível é o emprego de um estimador de estados durante a estimação dos parâmetros, a qual já foi preliminarmente desenvolvida com sucesso no trabalho de Schweinberger (2009).

Validação: Neste trabalho, não foram abordados critérios estatísticos de validação. Sendo assim, sugere-se que uma série de testes estatísticos capazes de verificar a consistência e capacidade de extrapolação dos modelos identificados sejam testados e desenvolvidos.

No caso dos sistemas que disponham de mais de um modelo representativos, devem-se propor estratégias para a comparação dos modelos validados, verificando qual deles apresenta a maior representatividade do processo. Devem ser identificadas quais as características de maior relevância (isto é, maior aderência em determinada região ou maior região de validade, por exemplo), as quais devem ser ponderadas. Indo além, almeja-se que esta etapa seja capaz de fornecer possíveis melhorias nos modelos, de modo a torná-los ainda mais adequados ao processo em estudo, garantindo a confiabilidade no modelo final identificado.

Referências

AGUIRRE, L.; RODRIGUES, G.; JÁCOME, C. Identificação de Sistemas Não-Lineares Utilizando Modelos Narmax Polinomiais - Uma Revisão e Novos Resultados. **SBA Controle & Automação**, v. 9, 1998.

ÅKESSON, J. et al. Modeling and Optimization with Optimica and JModelica.org- Languages and Tools for Solving Large-Scale Dynamic Optimization Problem. **Computers and Chemical Engineering**, 2010.

BARD, Y. **Nonlinear Parameter Estimation**. Nova York e Londres, 1974.

BELLMAN, R.; ÅSTRÖM, K. J. On structural identifiability. **Mathematical Biosciences**, v. 7, n. 3-4, p. 329-339, 1970.

BIEGLER, L. T.; CERVANTES, A. M.; WACHTER, A. Advances in Simultaneous Strategies for Dynamic Process Optimization. **Computer and Chemical Engineering**, v. 28, 2004.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I.E. Retrospective on Optimization. **Computer and Chemical Engineering Science**. Nova Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I.E.; WESTERBERGS, A.W. **Systematic methods of chemical process design**. Nova Jersey: Prentice Hall PTR, 1997.

BORGES, P. **Otimização dinâmica da fermentação alcoólica no processo em batelada alimentada**. 2008. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Brasil.

BOYD, S., EL GHAOUI, L., FERON, E. & BALAKRISHNAN, V. **Linear Matrix Inequalities in System and Control Theory**. SIAM, 1994.

BRUN, R.; REICHERT, P.; KUNSCH, H. R. Practical identifiability analysis of large environmental simulation models. **Water Resources Research**, v. 37, n. 4, p. 1015-1030, 2001.

CAO, Y.; ROSSITER, D. An input pre-screening technique for control structure selection. **Computers and Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 563-569, 1997.

CHANG, J.-W.; YU, C.-C. The relative gain for non-square multivariable systems. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 5, p. 1309-1323.

CORRÊA, M. V.; AGUIRRE, L. A. Identificação não-linear caixa-cinza: uma revisão e novos resultados. **Sba: Controle & Automação Sociedade Brasileira de Automatica**, v. 15, p. 109-126, 2004.

DOCHAIN, D.; VANROLLEGHEM, P. **Dynamical modelling and estimation in wastewater treatment processes**. Londres: WA Publishing, 2001.

DURAIKI, R. G. **Otimização dinâmica em tempo real utilizando modelos não-lineares simplificados**. 2009. (Tese de Doutorado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FERREIRA, V.H.; LAZZARETTI, A.; VIEIRA, H.N.; RIELLA, R.; OMORI, J. Classificação de eventos em redes de distribuição de energia utilizando transformada wavelet e modelos neurais autônomos. **Journal of the Brazilian Neural Networks Society**, v. 8, p. 93-99, 2010.

FINLAYSON, B. A.; BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E. **Mathematics in Chemical Engineering - Ullmann's Modeling and Simulation**. WILEY, V. C. H. 2007.

FONTES, C. H. O. **Análise e controle de um reator de copolimerização**. 2001. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil.

FORBES, J. **Model Structure and Adjustable Parameter Selection for Operations Optimizations**. 1994. Tese (Doutorado). McMasterUniversity. Hamilton, Canadá.

FRENI, G.; MANNINA, G.; VIVIANI, G. Identifiability analysis for receiving water body quality modelling. **Environmental Modelling & Software**, v. 24, n. 1, p. 54-62, 2009.

ISUKAPALLI, S. S. **Uncertainty Analysis of Transport-Transformation Models**. 1999. Tese (Doutorado). Chemical and Biochemical Engineering, Graduate School—New Brunswick Rutgers, Nova Jersey.

JOHNSON, S. G. **The NLOpt nonlinear-optimization package**, 2000.

LI, M. R.; HENSON, A.; KURTZ, M.J. Selection of Model Parameters for Off-Line Parameter Estimation. **IEEE Transactions on Control Systems Technology**. v. 12, n. 3, 2004.

LJUNG, L. Perspectives on System Identification. **17th World Congress of The International Federation of Automatic Control**, 2008. Coreia.

LUYBEN, M. L.; LUYBEN, W. L. **Essentials of process control**. Nova York: McGraw-Hill, 1997.

MAGALHÃES, O. I. D. B. **Desenvolvimento de um Sistema de Otimização Dinâmica em Tempo Real**. 2010. (Tese de Doutorado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil.

- MARQUARDT, W. 2011. Model-Based Experimental Analysis- Advanced Dynamic Parameter Estimation Methods. **DAAD Summer School 2011** . Salvador, Brasil.
- MOREIRA, I., TRIERWEILER, J., FARENZENA, M. & NEUMAN, G. Modelagem, Simulação e Estimação dos Parâmetros Cinéticos de Modelos de Reatores de Produção de PEAD. **X Oktoberforum - PPGEQ**, 2001 Porto Alegre, Brasil.
- PETERSEN, B. et al. A simplified method to assess structurally identifiable parameters in Monod-based activated sludge models. **Water Research**, v. 37, n. 12, p. 2893-2904, 2003.
- PORTO, L. D. M. **Modelagem de Processos Industriais de Fermentação Alcoólica Contínua com Reatores de Mistura Ligados em Série**. 2005. Tese (Doutorado). Departamento de Processos Biotecnológicos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, Brasil.
- POWELL, M. J. D. **The BOBYQA algorithm for bound constrained optimization without derivatives**, 2009.
- RANTIL, J. et al. Multiple-Shooting Optimization using the JModelica.org Platform. **7th Modelica Conference**, 2009. Itália.
- REICHERT, P.; VANROLLEGHEM, P. Identifiability and uncertainty analysis of the River Water Quality Model No. 1 (RWQM1). **Water Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 329-338, 2001.
- RODRIGUEZ-FERNANDEZ, M. et al. Optimal experimental design based on global sensitivity analysis. **17th European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, v. 24, p. 63-68, 2007.
- SCHWEINBERGER, C. M. **Aplicação do CEKF na Estimação de Parâmetros em Modelo Dinâmico**. 2009. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- SECCHI, A. R. et al. An Algorithm for Automatic Selection and Estimation of Model Parameters. **Proceedings of the International Symposium on Advanced Control of Chemical Processes, 2006**. Gramado, Brasil.
- SEDOGLAVIC, A. A probabilistic algorithm to test local algebraic observability in polynomial time. **Journal of Symbolic Computation**, v. 33, n. 5, p. 735-755, 2002.
- SKOGESTAD, S.; POSTLETHWAITE, I. **Multivariable Feedback Control: Analysis and Design**. 2ª Ed. John Wiley & Sons, 2005.
- SOUZA, D. F. D. S. **Abordagem Algébrico-Diferencial da Otimização Dinâmica de Processos**. 2007. Tese (Doutorado). COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil.
- TLACUAHUAC, A. F. 2008. **Simultaneous Scheduling and Control of Multi-Grade Polymerization Reactors**. PASI, disponível em <http://cepac.cheme.cmu.edu/pasi2008/slides/flores/library/slides/sc-pasi2008.pdf>

TRIERWEILER, J. O. **Systematic Approach to Control Structure Design**. 1997. Tese (Doutorado). Universität Dortmund. Dortmund, Alemanha.

TRIERWEILER, J. O.; MACHADO, V. C. Which is the best criterion for identification of dynamic models? , **7th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems**, 2004. Boston.

VELOSO, A. C. A. **Optimização de Estratégias de Alimentação para a Identificação de Parâmetros de um Modelo de E.Coli. Utilização do Modelo em Monitorização e Controlo**. 2006. Tese (Doutorado). Escola de Engenharia - Departamento de Engenharia Química e Biológica, Universidade do Minho. Braga, Portugal.

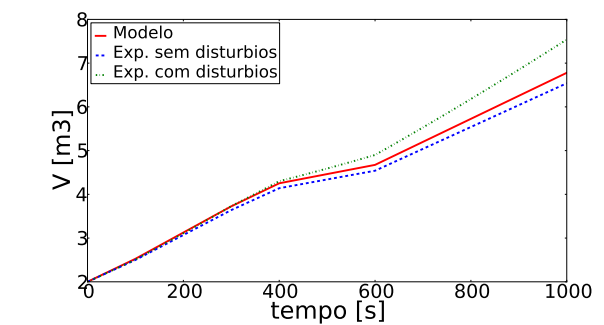
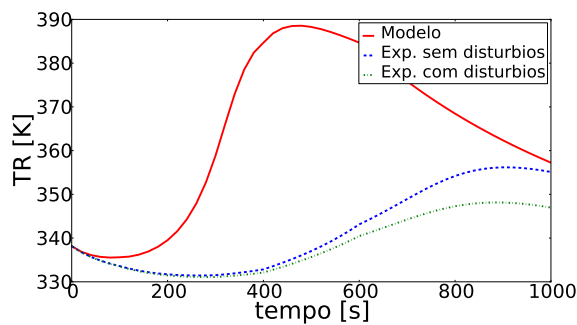
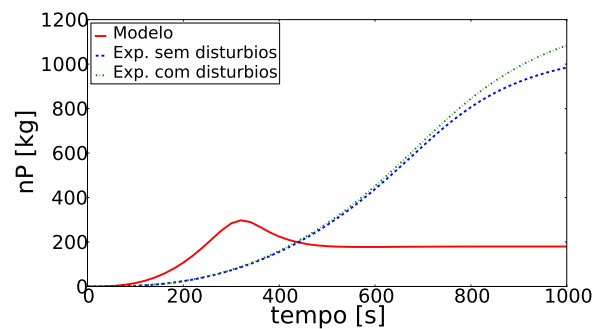
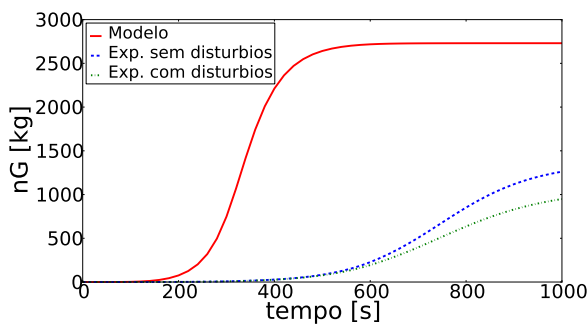
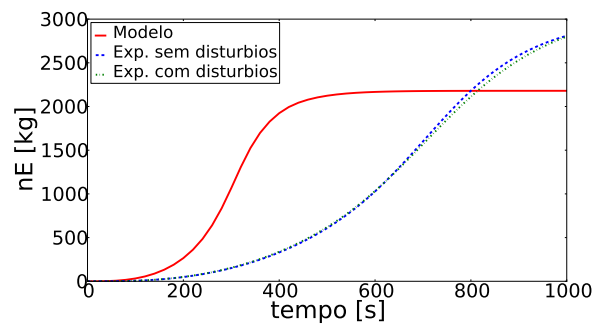
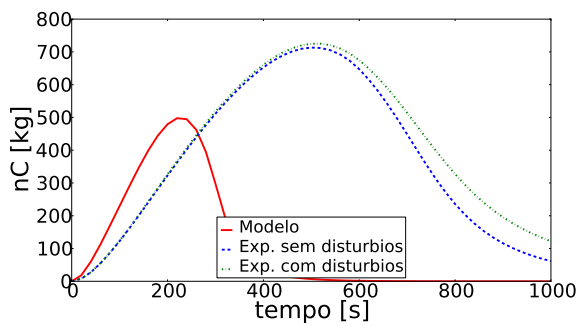
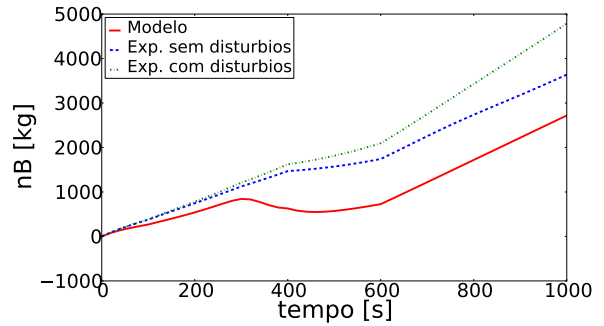
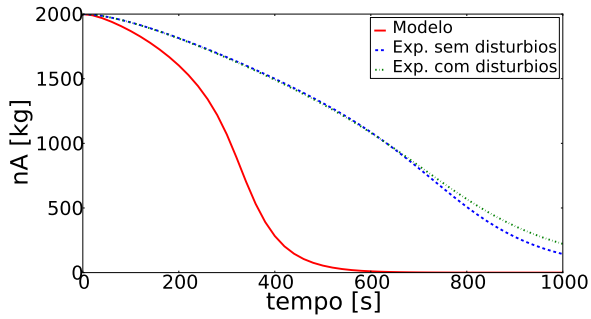
WEIJERS, S. R.; VANROLLEGHEM, P. A. A procedure for selecting best identifiable parameters in calibrating activated sludge model no.1 to full-scale plant data. **Water Science and Technology**, v. 36, n. 5, p. 69-79, 1997.

WU, W. H.; WANG, F. S.; CHANG, M. S. Dynamic sensitivity analysis of biological systems. **Bmc Bioinformatics**, v. 9, p. 17, 2008.

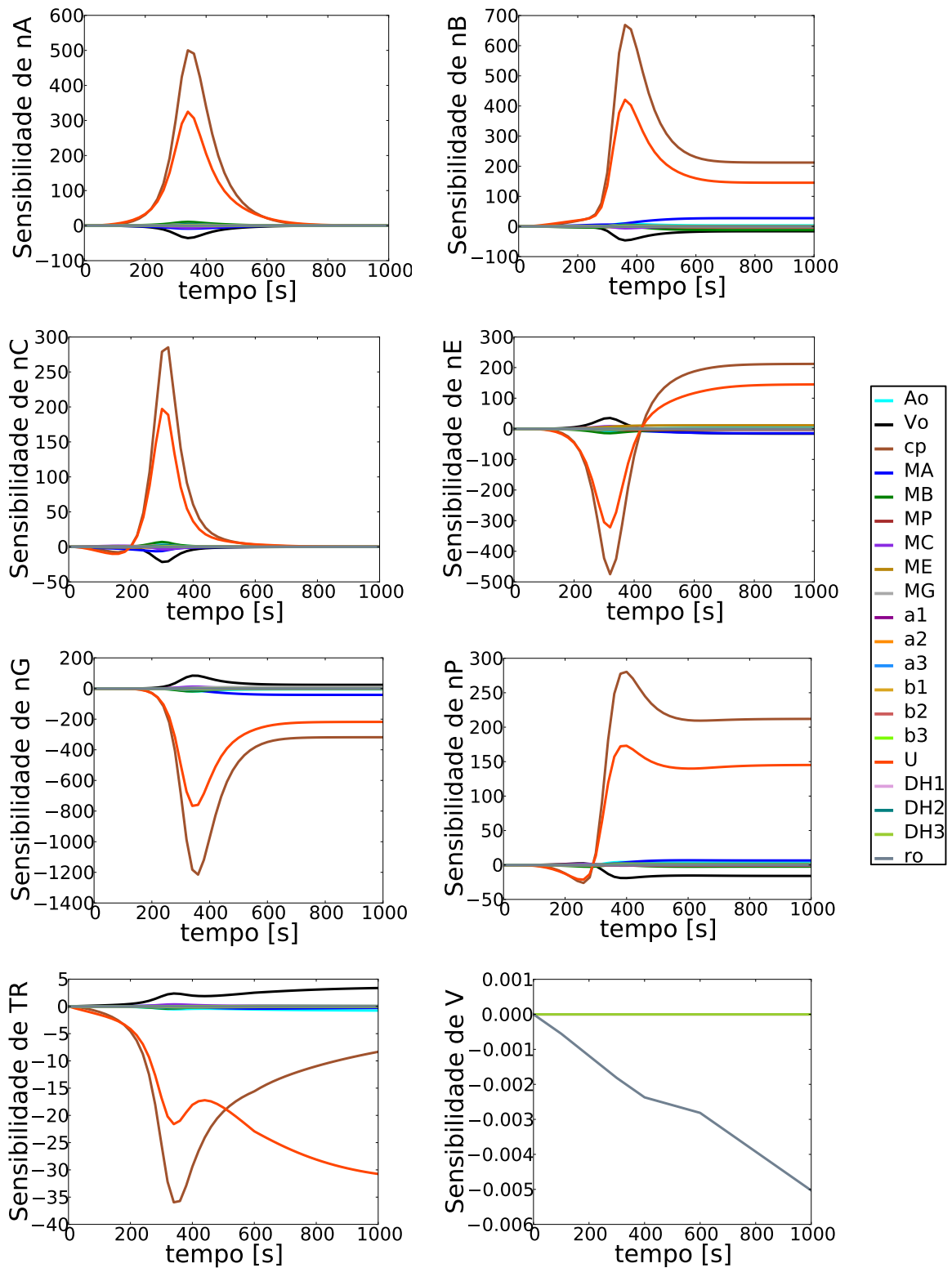
WÄCHTER, A. A.; BIEGLER, L. T. On the implementation of an interior-point filter line-search algorithm for large-scale nonlinear programming. **Math. Program.**, v. 106, n. 1, p. 25-57, 2006.

Apêndice A – Análise Gráfica Completa do Reator de Williams-Otto

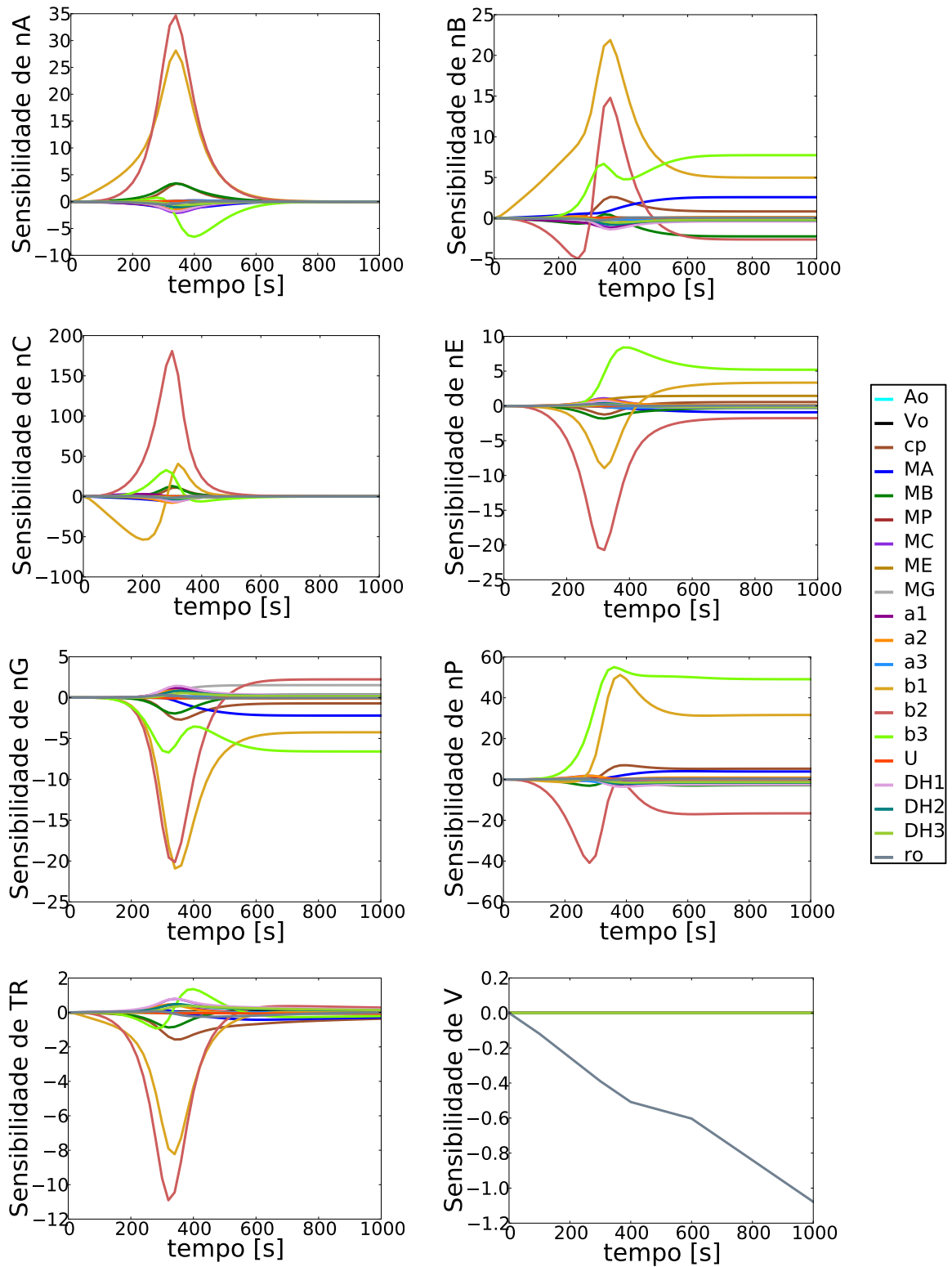
A.1 Estados Simulados e Dados Experimentais Antes da Estimação:



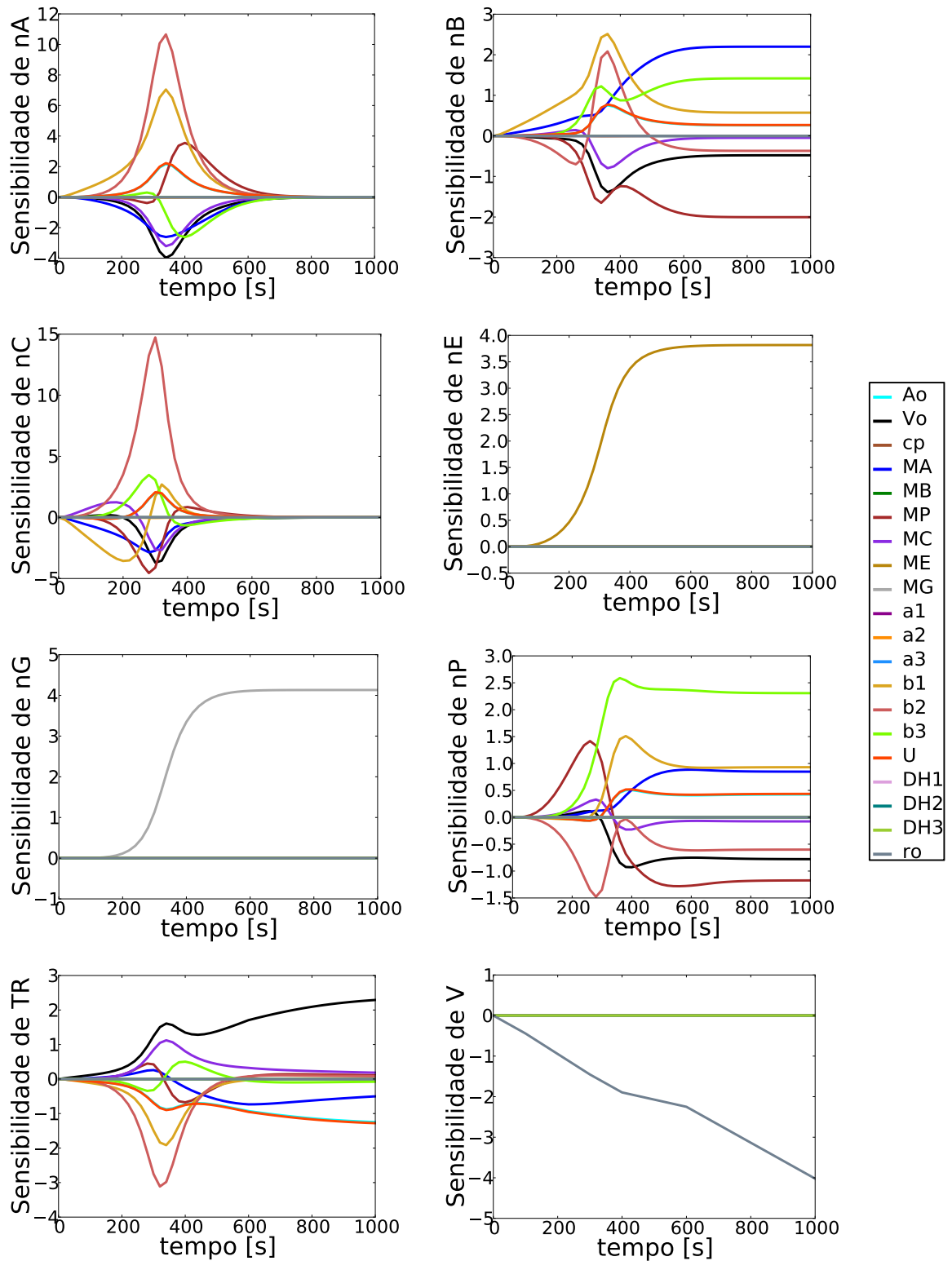
A.2. Funções de Sensibilidade Sem Escalonamento



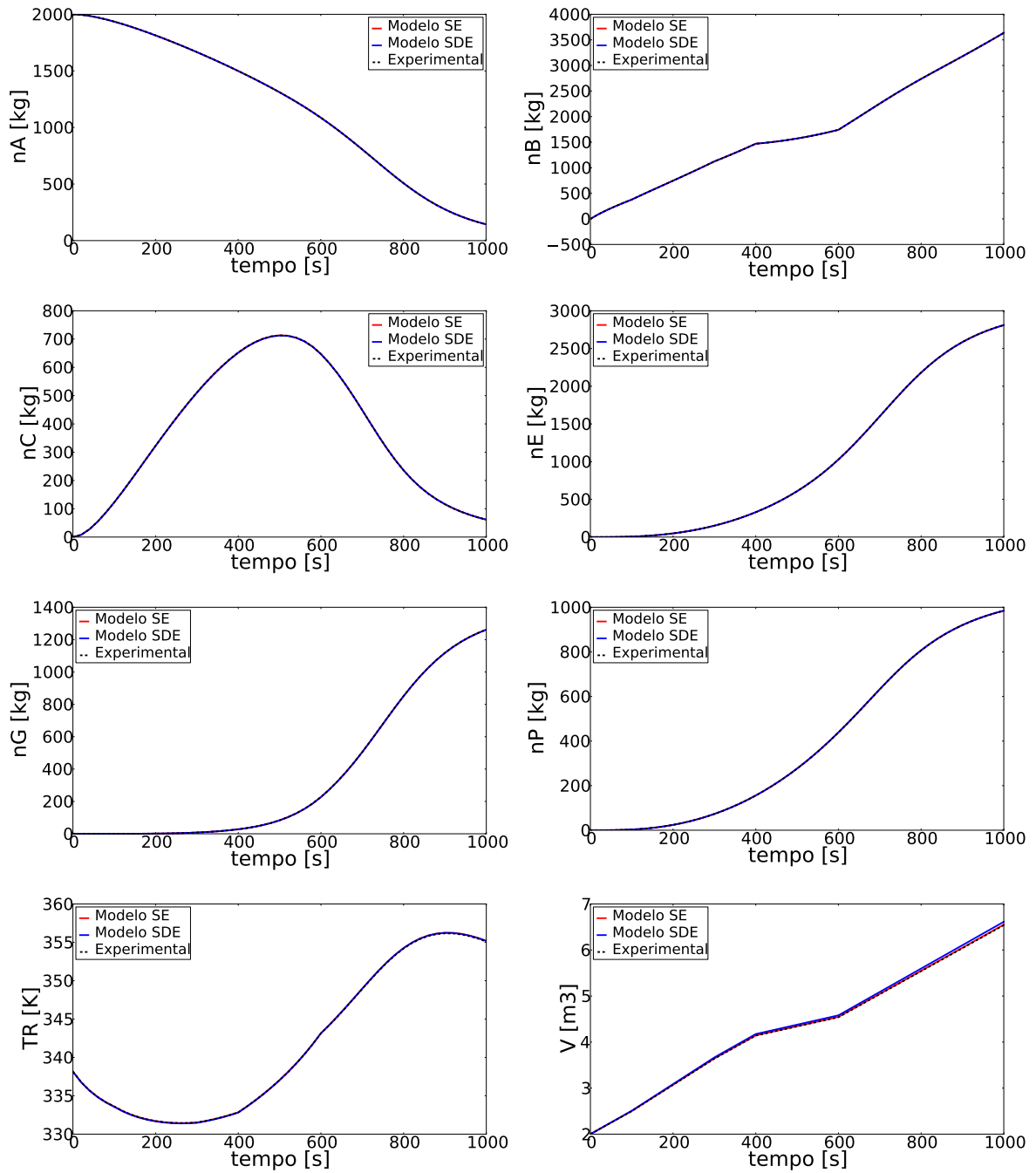
A.3. Funções de Sensibilidade com Escalonamento Sugerido por Brun et al. (2001)



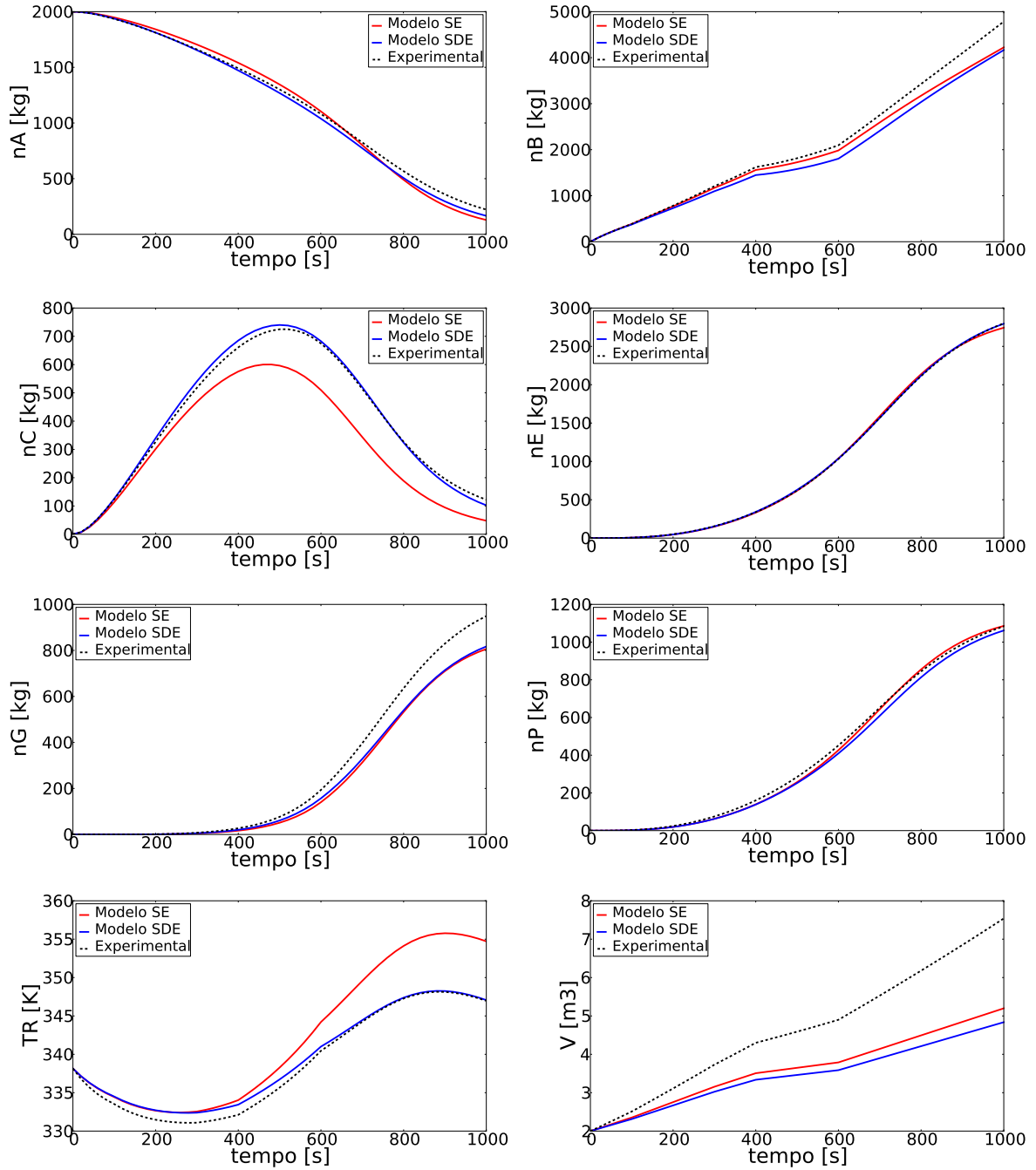
A.4. Funções de Sensibilidade com Escalonamento através do Condicionamento Mínimo



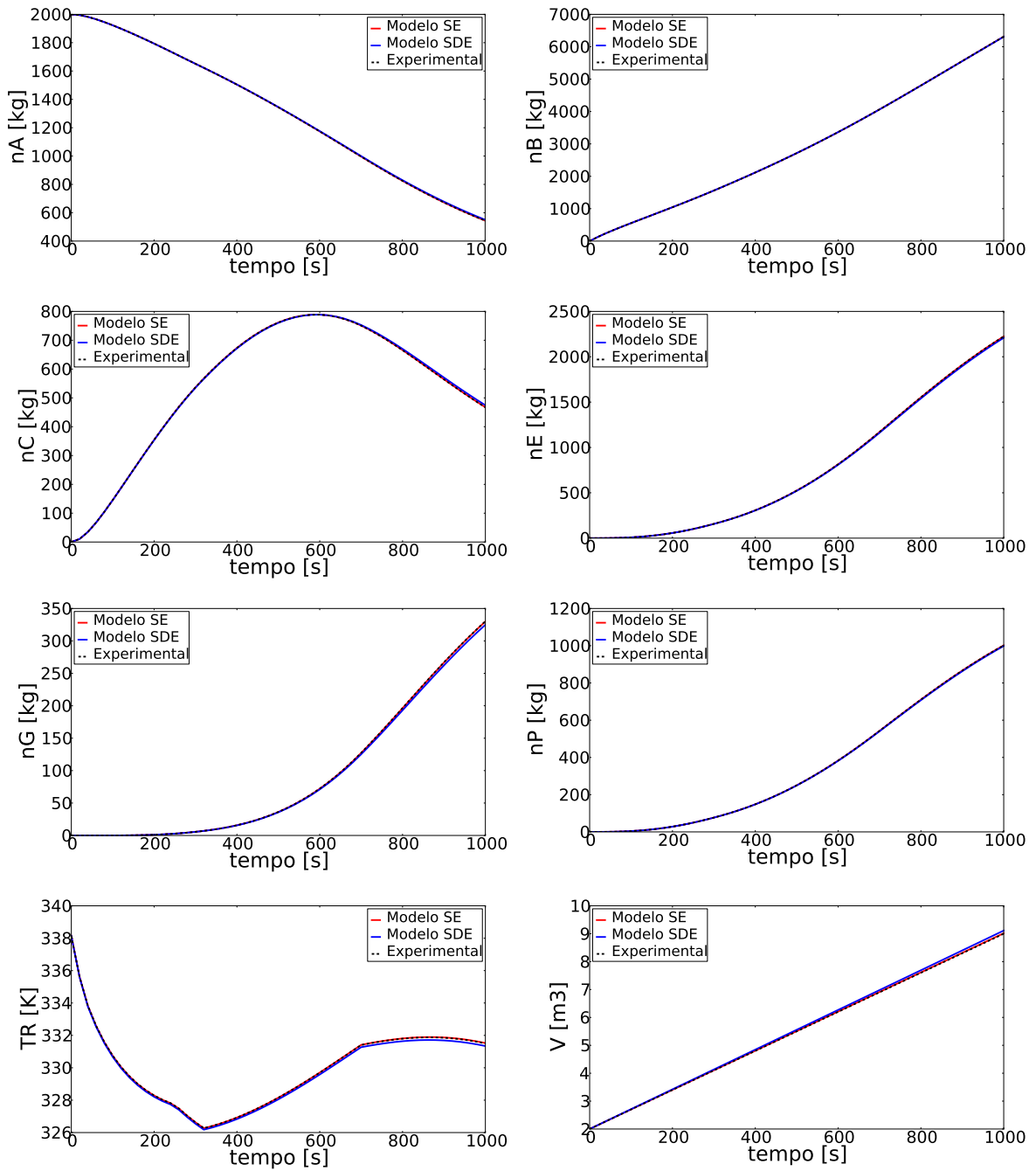
A.5. Resultados Após a Estimação de ρ , MG, ME, b_1 , b_2 , b_3 , MA, V_0 e MP Utilizado os Dados Sem Distúrbios.



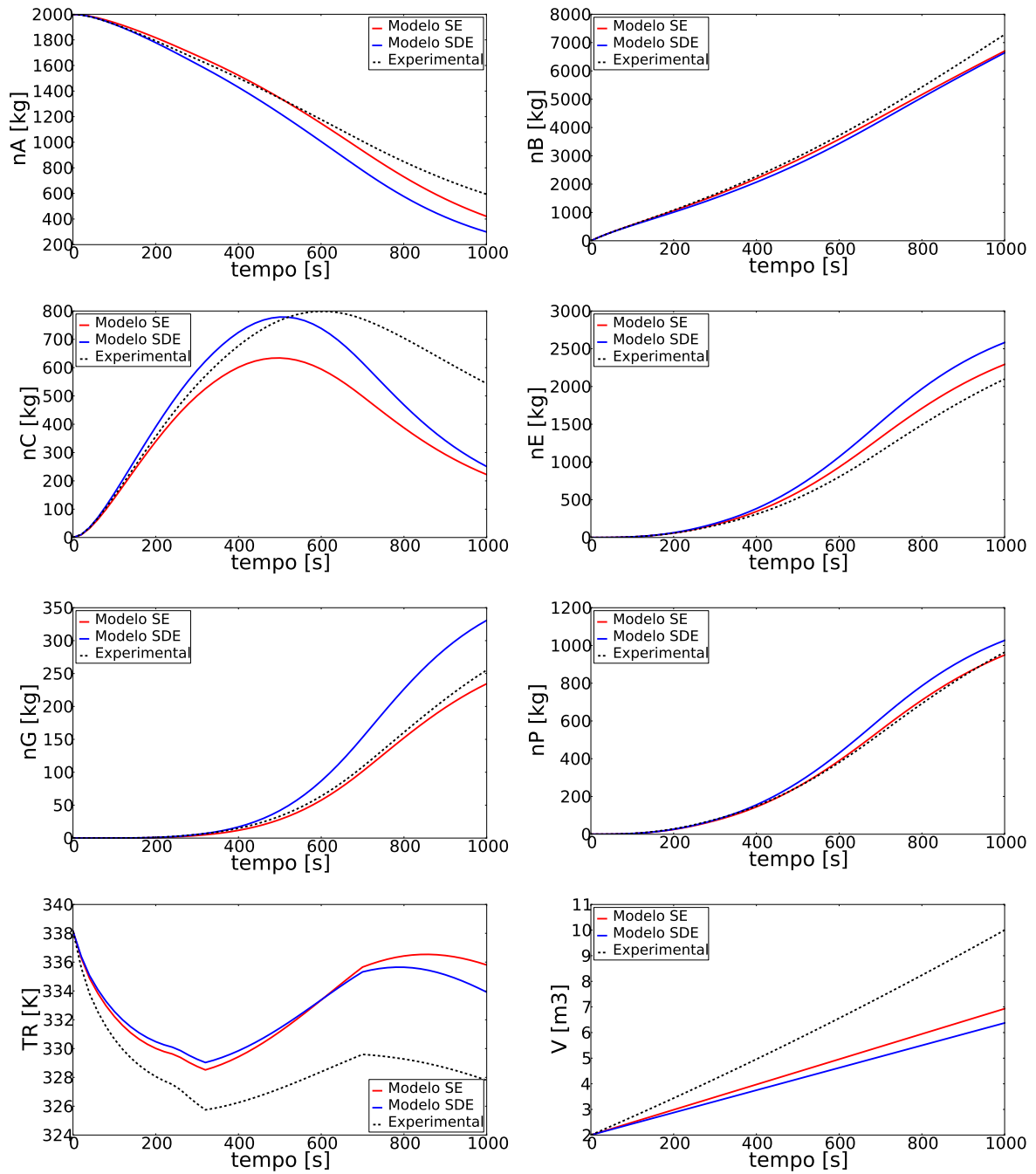
A.6. Resultados Após a Estimação de ρ , MG, ME, b_1 , b_2 , b_3 , MA, V_0 e MP Utilizado os Dados Com Distúrbios.



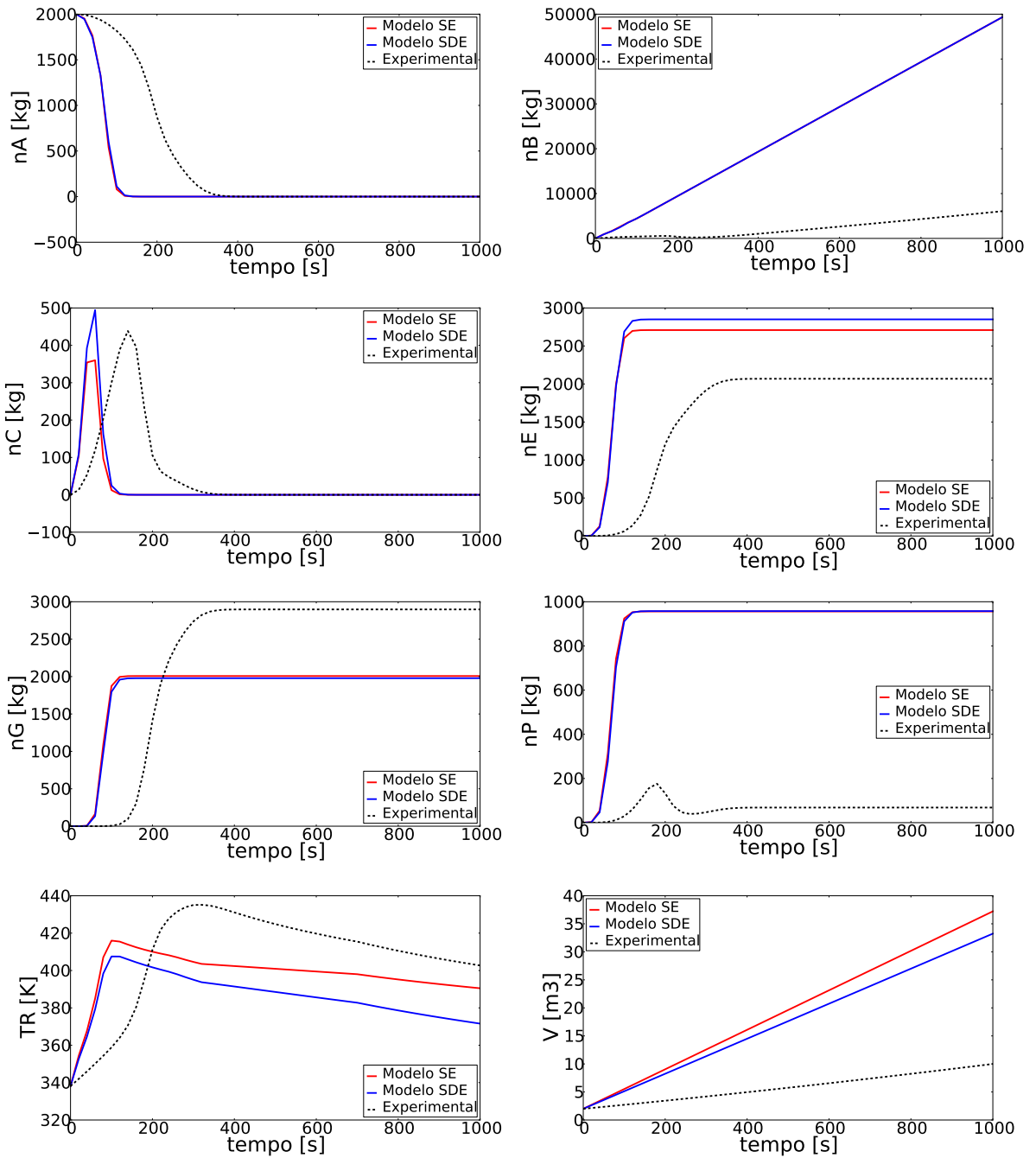
A.7. Validação da Estimação de ρ , MG, ME, b_1 , b_2 , b_3 , MA, V_0 e MP Utilizado os Dados Sem Distúrbios.



A.8. Validação da Estimação de ρ , MG, ME, b_1 , b_2 , b_3 , MA, V_0 e MP Utilizado os Dados Com Distúrbios.



A.9. Extrapolação da Estimação de ρ , MG, ME, b_1 , b_2 , b_3 , MA, V_0 e MP Utilizado os Dados Sem Distúrbios.



Anexo A – Equacionamento Completo do Reator de Polimerização

As equações abaixo são baseadas no trabalho em desenvolvimento da Mestranda Isadora Moreira, disponíveis em Moreira et al. (2011) e foram utilizadas na identificação do modelo do reator de polimerização.

- Balanço molar de monômero (eteno) dentro do reator (fase gás e fase líquida + sólida):

$$\frac{dn_{mon}}{dt} = Fm \cdot Cin_{mon}^g - Flare \cdot C_{mon}^g - C_{mon}^l \cdot F_{out} - \{C_{mon}^l [K_{pee}(YE00 + C_{SL}) + K_{tme} \cdot YE00 + K_{pbe} \cdot YB00 + K_{tmb} \cdot YB00]\} V_l$$

- Balanço molar de solvente (hexano) dentro do reator (fase gás e fase líquida + sólida):

$$\frac{dn_{sol}}{dt} = Fso \cdot Cin_{sol}^l - Flare \cdot C_{sol}^g - C_{sol}^l \cdot F_{out}$$

- Balanço molar de hidrogênio dentro do reator (fase gás e fase líquida + sólida):

$$\frac{dn_{hyd}}{dt} = Fh \cdot Cin_{hyd}^g - Flare \cdot C_{hyd}^g - C_{hyd}^l \cdot F_{out} - \{C_{hyd}^l [K_{th}(YB00 + YE00)]\} V_l$$

- Balanço molar de cocatalisador dentro do reator (fase gás e fase líquida + sólida):

$$\frac{dC_{co}}{dt} = \frac{Fco \cdot Cin_{co} - C_{co} \cdot F_{out} - C_{co} \cdot K_{tcc}(YB00 + YE00)V_l}{V_l}$$

- Balanço molar de sítios ativos (do catalisador) dentro do reator (fase gás e fase líquida + sólida):

$$\frac{dC_{SL}}{dt} = \frac{Fca \cdot Cin_{SL} - C_{SL} \cdot F_{out} + RSL \cdot V_l}{V_l}$$

- Balanços de massa (concentração molar) na fase líquida + sólida dos momentos de polímero:

$$\frac{dMOM_i}{dt} = \frac{-MOM_i \cdot F_{out} + RMOM_i \cdot V_l}{V_l}, i = 1, \dots, 18$$

onde:

MOM = {YE00, YB00, YE01, YE10, YE11, YB01, YB10, YB11, YE02, YE20, YB02, YB20, D00, D01, D10, D11, D02, D20}

RMOM= {RYE00, RYB00, RYE01, RYE10, RYE11, RYB01, RYB10, RYB11, RYE02, RYE20, RYB02, RYB20, RD00, RD01, RD10, RD11, RD02, RD20}

- Pressão total no reator:

$$P = R(C_{mon}^g + C_{sol}^g + C_{hyd}^g)T$$

- Taxas de reação dos momentos:

$$RYE00 = K_{pee} \cdot C_{mon}^l \cdot C_{SL} - (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts})YE00 + (K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB00$$

$$RYB00 = -YB00(K_d + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l)$$

$$RYE01 = K_{pee} \cdot C_{mon}^l \cdot (YE00 + C_{SL}) - (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE00 + (K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{tcc} \cdot C_{co})YB00$$

$$RYE01 = (K_{kd} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE00 + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l YB01$$

$$RYB10 = (K_{kd} + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l)YB10$$

$$RYB01 = (K_{kd} + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l)YB01$$

$$RYE01 = (K_{kd} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE11 + K_{pee} \cdot C_{mon}^l \cdot YE01 + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l (YB01 + YB11)$$

$$RYB11 = (K_{kd} + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l)YB11$$

$$RYE20 =$$

$$-(K_{kd} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE20 + K_{pee} \cdot C_{mon}^l (C_{SL} + YE00 + 2 \cdot YE10) + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l (YB20 + 2 \cdot YB01 + YB00) + YE00(K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tcc} \cdot C_{co}) + YB00(K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{tcc} \cdot C_{co})$$

$$RYE02 = -(K_{kd} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE02 + K_{pbe} \cdot YB02$$

$$RYE20 = -(K_{kd} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE02 + K_{pbe} \cdot YB20$$

$$RYB20 = -(K_{kd} + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l + K_{ts} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{pbe} \cdot C_{mon}^l)YB20$$

$$RD00 = (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE00 + (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB00$$

$$RD10 = (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE10 + (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB10$$

$$RD01 = (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE01 + (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB01$$

$$RD11 = (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE11 + (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB11$$

$$RD20 = (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE20 + (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB20$$

$$RD02 = (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l)YE02 + (K_d + K_{th} \cdot C_{hyd}^l + K_{ts} + K_{tcc} \cdot C_{co} + K_{tme} \cdot C_{mon}^l + K_{tmb} \cdot C_{mon}^l)YB02$$

- Taxa de reação dos sítios ativos (do catalisador):

$$RSL = -(K_{pee} \cdot C_{mon}^l + K_d)C_{SL} + K_{th} \cdot C_{hyd}^l(YB00 + YE00) + K_{ts}(YB00 + YE00)$$

- Balanço de massa estático na fase líquida. A consideração de balanço de massa estático implica na hipótese de controle de nível perfeito:

$$F_{out} = \frac{F_{so} \cdot C_{in_{so}}^l + (RYE00 + RD10)w_1 \cdot V_l}{C_{so}^l + (YE10 + D10)w_1}$$

- Número de mols total de monômero dentro do reator:

$$n_{mon} = C_{mon}^g \cdot V_g + C_{mon}^l \cdot V_l$$

- Número de mols total de solvente dentro do reator:

$$n_{sol} = C_{sol}^g \cdot V_g + C_{sol}^l \cdot V_l$$

- Número de mols total de hidrogênio dentro do reator:

$$n_{hyd} = C_{hyd}^g \cdot V_g + C_{hyd}^l \cdot V_l$$

- Frações molares dos componentes na fase gasosa:

$$Frac_{mon}^g = \frac{C_{mon}^g}{C_{mon}^g + C_{sol}^g + C_{hyd}^g}$$

$$Frac_{sol}^g = \frac{C_{sol}^g}{C_{mon}^g + C_{sol}^g + C_{hyd}^g}$$

$$Frac_{hyd}^g = \frac{C_{hyd}^g}{C_{mon}^g + C_{sol}^g + C_{hyd}^g}$$

- Frações molares dos componentes na fase líquida + sólida:

$$Frac_{mon}^l = \frac{C_{mon}^l}{C_{mon}^l + C_{sol}^l + C_{hyd}^l}$$

$$Frac_{sol}^l = \frac{C_{sol}^l}{C_{mon}^l + C_{sol}^l + C_{hyd}^l}$$

$$Frac_{hyd}^l = \frac{C_{hyd}^l}{C_{mon}^l + C_{sol}^l + C_{hyd}^l}$$

- Distribuição dos componentes entre as fases utilizando a lei de Henry:

$$P.Frac_{mon}^g = Frac_{mon}^l \cdot h_{mon}$$

$$P.Frac_{sol}^g = Frac_{sol}^l \cdot P_{vap}$$

$$P.Frac_{hyd}^g = Frac_{hyd}^l \cdot h_{hyd}$$

- Rendimento do reator com base na taxa de reação do monômero:

$$Rendimento = w_1 \{ C_{mon}^l [K_{pee} (YE00 + C_{SL}) + K_{tme} \cdot YE00 + K_{pbe} \cdot YB00 + K_{tmb} \cdot YB00] \} V_l$$

- Relação das concentrações de eteno e hidrogênio na fase gasosa:

$$H_2/C_2 = \frac{C_{hyd}^g}{C_{mon}^g}$$

Onde:

$F_m, F_h, F_{co}, F_{ca}, F_{so}$: Vazões Volumétricas de entrada no reator de monômero, hidrogênio, co-catalisador, catalisador e solvente, respectivamente.

$Cin_{mon}, Cin_{hyd}, Cin_{co}, Cin_{ca}, Cin_{so}$: Concentrações molares de monômero, hidrogênio, co-catalisador, catalisador e solvente, respectivamente, nas correntes de entrada correspondentes.

Subíndices l e g : referentes às fases líquidas e gasosa no reator.

As representações das demais variáveis estão de acordo com a descrição da equação correspondente.