

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

**Análise, Controle e Otimização Operacional  
de um Reator de *Zymomonas mobilis*  
com Multiplicidade de Equilíbrios**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fabio Cesar Diehl

**Porto Alegre**

**2009**

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

**Análise, Controle e Otimização Operacional  
de um Reator de *Zymomonas mobilis*  
com Multiplicidade de Equilíbrios**

Fabio Cesar Diehl

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

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento  
de Processos.

**Orientador:**

**Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler**

**Porto Alegre**

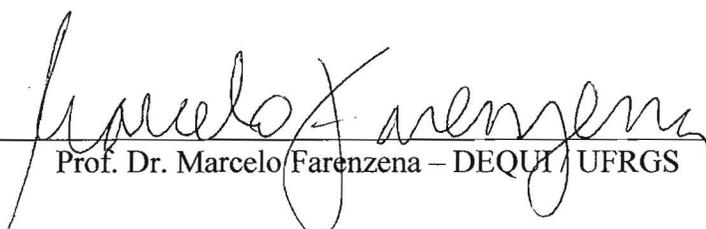
**2009**

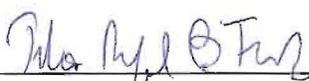
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Análise, controle e otimização operacional de um reator de Zymomonas mobilis com multiplicidade de equilíbrios*, elaborada por Fabio Cesar Diehl, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares – DEQUI / UFRGS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Farenzena – DEQUI / UFRGS

  
\_\_\_\_\_  
Engº Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes – TRISOLUTIONS

*“Se você pensa que pode ou que não pode,  
de qualquer forma você está correto.”*

Henry Ford (★1863 - † 1947)

# Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler pela orientação, incentivo e ajuda. Certamente muito desta dissertação se deve à sua participação ativa, originalidade, e credibilidade depositada no meu trabalho.

Ao Grupo de Integração, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP), em especial ao Prof. Dr. Marcelo Farenzena e ao M. Sc. Marcelo Escobar pela ajuda técnica nos momentos de dificuldade. Ainda, gostaria de agradecer o apoio e amizade dos colegas de laboratório Anderson Paim (principalmente pelas horas de discussões pseudo-intelectuais) e Cassiano Ranzan (pelo coleguismo).

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQUI) pela estrutura e a todos os professores da pós-graduação pela excelência e dedicação na qualificação dos alunos. Além disso, agradeço a grande amizade dos colegas de mestrado mais próximos: Thiago, Ciça, Gi, Tatá, Jovani, Guilherme, Cris, Guga, Flack e Gabriel. Aos demais colegas de departamentos e amigos da graduação, fico grato pela convivência, afinal nesses dois anos (muitos ainda virão) todos vocês foram minha família aqui em Porto Alegre.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela oportunidade e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Aos meus pais Cesar e Neusa pelo suporte e incentivo, sem vocês certamente nada disso teria sido possível. Agradeço meu irmão Fernando e todos meus amigos de Caxias do Sul pelo companheirismo sempre. Agradeço ainda ao Gustavo pelos dois anos de convivência.

## Resumo

A bactéria *Zymomonas mobilis* atraiu considerável interesse nas últimas décadas devido ao seu metabolismo único e a suas eficientes características fermentativas na produção de etanol através de açúcares simples. Além disso, dependendo do substrato utilizado outros produtos podem ser obtidos como ácido lático, ácido acético, ácido fórmico, acetona, levana, e sorbitol. Na literatura, a *Z. mobilis* tem sido proposta como microrganismo mais promissor que a convencional levedura *Sacharomyces cerevisiae* para a produção industrial de etanol. Na fermentação em modo contínuo o microrganismo apresenta oscilações (i.e., bifurcações Hopf) em baixas taxas de diluição ( $D_f < 0,1/h$ ). Diversos modelos têm sido propostos para descrever a dinâmica oscilatória do cultivo contínuo de *Z. mobilis*. Entre tais está o modelo de Jöbses *et al.* (1986) que foi ajustado experimentalmente em baixas taxas de diluição ( $D_f < 0,1/h$ ) e concentrações médias de substrato alimentado ( $C_{so} = 150 \text{ kg/m}^3$ ). Recentemente, o modelo foi extrapolado por Elnashaine *et al.* (2006) que encontrou uma região operacional muito mais rentável a altas taxas de diluição ( $D_f < 2,0/h$ ) e concentração de substrato ( $C_{so} = 200 \text{ kg/m}^3$ ). Embora o modelo de Jöbses não tenha sido validado nesta região, nossa contribuição assumirá que esta extrapolação é aceitável e então uma estratégia de controle foi proposta para manter o sistema trabalhando nesta região operacional. Para uma aplicação industrial bem sucedida da *Z. mobilis*, é necessário uma estratégia de controle eficiente e simples. Esse trabalho analisa o problema de controle e otimização de um biorreator contínuo de biosíntese de etanol pela bactéria modelado por Jöbses *et al.* (1986). Esse sistema apresenta multiplicidade de equilíbrios em determinadas condições operacionais. A idéia é manter o processo próximo à região de maior produtividade, localizada nas proximidades de um conjunto de bifurcações sela (onde o sistema torna-se instável). Baseado em uma análise sistemática da controlabilidade do sistema usando o índice não-linear RPN percebe-se que é possível controlar o processo usando um controlador linear. Finalmente o trabalho aborda algumas características importantes no sistema de controle como a utilização de uma transformada nas ações do controlador com vistas a manter o biorreator no ótimo operacional.

Palavras-chave: etanol, bifurcação, metodologia RPN, controle de biorreator, CEKF.

# Abstract

*Zymomonas mobilis* has attracted considerable interest over the past decades pursuant to its unique metabolism and ability to rapidly and efficiently produce ethanol from simple sugars. In addition to ethanol depending on the substrate other fermentation products can occur, such as lactic acid, acetic acid, formic acid, acetone, and sorbitol. In the literature, *Zymomonas mobilis* has been proposed as a more promising microorganism than conventional yeast *Saccharomyces cerevisiae* for industrial production of ethanol. The major drawback of this microorganism is that it exhibits sustained oscillations (i.e., Hopf bifurcation) for low dilution rates (i.e.,  $D_f \leq 0.1 \text{ h}^{-1}$ ) when grown in continuous mode. This leads to decreased ethanol productivity and less efficient use of available substrate. Various models have been proposed to describe the oscillatory dynamics of continuous *Zymomonas mobilis* cultures. One of them is the Jöbses *et al.* (1986) model that was fitted to experimental data with low dilution rate (i.e.,  $D_f \leq 0.1 \text{ h}^{-1}$ ) and middle inlet substrate concentration (i.e.,  $C_{S0} \cong 150 \text{ kg/m}^3$ ). Later, it was extrapolated outside of this operating region by Elnashaie *et al.* (2006), who have found a much more profitable operating region at higher dilution rates ( $D_f \cong 2.0 \text{ h}^{-1}$ ) and inlet concentrations ( $C_{S0} \cong 200 \text{ kg/m}^3$ ). Notwithstanding the Jöbses's models has not been validated at this region, our contribution will assume that this extrapolation is acceptable and we will propose a control strategy to maintain the system working at this more profitable operating region. For a successful application of any industrial *Z. mobilis* facility, it is necessary to have an efficient and simple control strategy. This work analyzes the control and optimization problem of a continuous *Z. mobilis* bioreactor modeled by Jöbses *et al.* (1986). This system has steady state multiplicity in part of the operating range. The idea is to maintain the process close to the manifold border where is achievable the highest ethanol production. Based on a systematically analysis of the operational controllability using the nonlinear RPN indices it is identified that the process can be controlled using a linear controller. Finally in this work is proposed a variable transformation that makes easy to maintain the bioreactor close to the optimum.

Keywords: ethanol, bifurcation, RPN methodology, bioreactor control, CEKF.

# Sumário

<b>Capítulo 1 - Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Visão geral e motivacional.....	2
1.2 Estrutura da dissertação .....	4
<b>Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>7</b>
2.1 Sistemas não-lineares: da bifurcação ao caos .....	8
2.2 Estabilidade de sistemas dinâmicos .....	9
2.3 Espaço de fase e bifurcações.....	14
2.4 Ferramentas computacionais e análise numérica.....	27
<b>Capítulo 3 - Singularidades na biosíntese de Etanol.....</b>	<b>31</b>
3.1 Bifurcação em processos químicos e bioquímicos .....	32
3.2 Combustíveis alternativos: bioetanol .....	34
3.2.1 Processo produtivo.....	35
3.2.2 A levedura <i>Saccharomyces cerevisiae</i> .....	38
3.2.3 A bactéria <i>Zymomonas mobilis</i> .....	40
3.3 Modelos matemáticos .....	43
3.3.1 Modelo de Jöbses et al. (1986).....	45
3.4 Análise de bifurcação do modelo de Jöbses.....	48
3.4.1 Parâmetros de controle.....	57
<b>Capítulo 4 - Controlabilidade, Observabilidade e Ótimo Operacional.....</b>	<b>59</b>
4.1 Região operacional ótima.....	60
4.4.1 Conversão de substrato em produto .....	60
4.4.2 Mínima formação de biomassa .....	61
4.4.3 Máxima produtividade .....	63
4.2 Estrutura de controle .....	65
4.3 Análise de controlabilidade operacional .....	69
4.3.1 SVD e condicionamento mínimo .....	73

4.3.2 RHP-zero e -pólo .....	76
4.3.3 Interação estática/dinâmica.....	77
4.3.4 RPN e rRPN .....	80
4.3.5 Região de viabilidade .....	82
4.3.6 Medida de não-linearidade: índice nRPN.....	84
4.3.7 Sistema de controle.....	88
4.4 Análise de observabilidade.....	90

**Capítulo 5 - Sistema de Controle..... 93**

5.1 Solução do problema de restrição.....	94
5.2 Parametrização .....	95
5.2.1 Controle local .....	96
5.2.2 Controle global .....	99
5.3 Estimador de estados .....	103
5.3.1 Matrizes de covariância Q e R.....	106
5.3.2 Matriz de covariância inicial P0 e condições iniciais.....	110
5.4 Implementação do sistema de controle no modelo não-linear .....	112
5.4.1 Limite de atuação.....	116
5.4.2 Feedback: CP medido e CS estimado.....	117
5.4.3 Feedback: CS medido e CP estimado.....	119

**Capítulo 6 - Considerações Finais ..... 121**

6.1 Conclusão .....	122
6.2 Recomendações e sugestões para trabalhos futuros .....	124

**Referência Bibliográficas ..... 129**

# Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b>	Estabilidade de Lyapunov (a) e estabilidade assintótica (b).....	11
<b>Figura 2.2:</b>	Comparação da trajetória de três sistemas: (a) $\dot{x} = x$ ; (b) $\dot{x} = 2x$ ; (c) $\dot{x} = \sqrt{x}$ ..	13
<b>Figura 2.3:</b>	Comportamento de centro (a) e ciclo limite (b), para diversas condições iniciais. ....	16
<b>Figura 2.4:</b>	Resposta de um sistema no domínio do tempo para um nodo estável (a) e um nodo instável (b). ....	16
<b>Figura 2.5:</b>	Resposta de um sistema no domínio do tempo para um foco estável (a) e um foco instável (b). ....	17
<b>Figura 2.6:</b>	Órbita de soluções de um sistema bidimensional para duas condições iniciais: (a) uma variável de estado no domínio do tempo, (b) espaço de fase e (c) duas variáveis de estado no domínio do tempo .....	17
<b>Figura 2.7:</b>	sela: equação 2.17 (a) e diagrama de bifurcação (b). ....	19
<b>Figura 2.8:</b>	Bifurcação transcritical: (a) equação (15) e (b) diagrama de bifurcação .....	21
<b>Figura 2.9:</b>	Bifurcação <i>pitchfork</i> supercritical: (a) equação 2.16 e (b) diagrama de bifurcação. ....	22
<b>Figura 2.10:</b>	Localização dos autovalores no plano complexo em função de $\mu$ .....	23
<b>Figura 2.11:</b>	Retrato de fase da formação de uma bifurcação Hopf: (a) supercritical e (b) subcritical .....	24
<b>Figura 2.12:</b>	Bifurcação Hopf em sistemas lineares .....	25
<b>Figura 2.13:</b>	Diagrama de órbita do modelo logístico de crescimento populacional .....	25
<b>Figura 2.14:</b>	Sensibilidade às condições iniciais .....	26
<b>Figura 2.15:</b>	Espaço de fase das equações de Lorenz: caos.....	26
<b>Figura 3.1:</b>	Espaço de fase: biestabilidade ( $C_{So} = 200 \text{ kg/m}^3$ e $D = 1 \text{ h}^{-1}$ ).....	49
<b>Figura 3.2:</b>	Simulação dinâmica do modelo de Jöbses <i>et al.</i> (1986) para CI.a e CI.b. ....	50
<b>Figura 3.3:</b>	Diagrama de bifurcação para $C_{So} = 200 \text{ kg/m}^3$ .....	51
<b>Figura 3.4:</b>	Resultados experimentais da fermentação alcoólica através da <i>Zymomonas mobilis</i> .....	52
<b>Figura 3.5:</b>	Resposta oscilatória divergente, $D = 0,045 \text{ h}^{-1}$ .....	54
<b>Figura 3.6:</b>	Resposta oscilatória convergente, $D = 0,07 \text{ h}^{-1}$ .....	54
<b>Figura 3.7:</b>	Diagrama de bifurcação de codimensão-2: $C_S$ .....	55

<b>Figura 3.8:</b>	Diagrama de bifurcação de codimensão-2: $C_e$ .....	55
<b>Figura 3.9:</b>	Diagrama de bifurcação de codimensão-2: $C_x$ .....	56
<b>Figura 3.10:</b>	Diagrama de bifurcação de codimensão-2: $C_p$ .....	56
<b>Figura 4.1:</b>	Função objetivo $J_1$ : ramo estável superior(a), instável(b) e estável inferior(c).	61
<b>Figura 4.2:</b>	Função objetivo $J_2$ : ramo estável superior(a), instável(b) e estável inferior(c).	62
<b>Figura 4.3:</b>	Função objetivo $J_3$ : ramo estável superior (a), instável (b), estável inferior (c) e sobreposição das soluções (d).....	64
<b>Figura 4.4:</b>	Região estável superior (—) e instável (---).....	65
<b>Figura 4.5:</b>	Manipulação de $C_{P0}$ conduzindo o sistema ao patamar de “superprodução”...	67
<b>Figura 4.6:</b>	Rota de equilíbrios percorrida .....	67
<b>Figura 4.7:</b>	Comportamento de $C_S$ em relação à $D$ em duas (a) e três dimensões (b). .....	68
<b>Figura 4.8:</b>	Ganho de $C_P$ em relação à $C_{S0}$ para o ramo superior.....	68
<b>Figura 4.9:</b>	Pontos operacionais .....	70
<b>Figura 4.10:</b>	Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): ponto de operação $P_{nA}$ .....	71
<b>Figura 4.11:</b>	Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): ponto de operação $P_{nB}$ .....	72
<b>Figura 4.12:</b>	Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): ponto de operação $P_{nC}$ .....	72
<b>Figura 4.13:</b>	Número de condicionamento mínimo .....	75
<b>Figura 4.14:</b>	Pólos e zeros de $P_{nA}$ (a). Trecho ampliado (b).....	76
<b>Figura 4.15:</b>	Pólos e zeros de $P_{nB}$ (a). Trecho ampliado (b).....	76
<b>Figura 4.16:</b>	Pólos e zeros de $P_{nC}$ (a). Trecho ampliado (b). .....	77
<b>Figura 4.17:</b>	$RGA$ dinâmico .....	79
<b>Figura 4.18:</b>	Fronteira de estabilidade: a origem da divisão entre as combinações viáveis de $D$ e $C_{S0}$ para as regiões operacionais.....	83
<b>Figura 4.19:</b>	Região de operação $A$ (a) e região de operação $C$ (b). .....	83
<b>Figura 4.20:</b>	Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): pontos de operação da região $A$ .....	86
<b>Figura 4.21:</b>	Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): pontos de operação da região $C$ .....	87
<b>Figura 4.22:</b>	Sistema observador.....	90
<b>Figura 5.1:</b>	Espaço $E_M$ : área de atuação do controlador.....	96
<b>Figura 5.2:</b>	Simulação dos controladores da região $A$ .....	99

<b>Figura 5.3:</b>	Simulação dos controladores da região C .....	99
<b>Figura 5.4:</b>	Sistema de controle global: MPC MIMO .....	102
<b>Figura 5.5:</b>	Sistema de controle global: PI MIMO .....	102
<b>Figura 5.6:</b>	Estimador de estado .....	104
<b>Figura 5.7:</b>	Fonte de dados: degraus em $C_{S_0}$ e $D = 1,5 h^{-1}$ .....	105
<b>Figura 5.8:</b>	Resultados do CEKF: $C_P$ filtrado e $C_S$ estimado .....	108
<b>Figura 5.9:</b>	Resultados do CEKF: $C_S$ filtrado e $C_P$ estimado. ....	109
<b>Figura 5.10:</b>	Avaliação de $P_0$ . Filtragem de $C_P$ (a), trecho ampliado da filtragem de $C_P$ (b), estimativa de $C_S$ (c), trecho ampliado da estimativa de $C_S$ (d) e variação da entrada $D$ para a geração dos dados de referência com $C_{S_0} = 200 kg/m^3$ (e)...	111
<b>Figura 5.11:</b>	Estrutura do PI MIMO com atraso em $C_{S_0}$ .....	113
<b>Figura 5.12:</b>	Simulação do PI MIMO no modelo não-linear: comportamento servo.....	114
<b>Figura 5.13:</b>	Simulação do PI MIMO no modelo não-linear: comportamento regulatório. ....	115
<b>Figura 5.14:</b>	Estratégia de restrição de atuação .....	116
<b>Figura 5.15:</b>	Sistema PI MIMO e CEKF: $C_P$ filtrado e $C_S$ estimado.....	118
<b>Figura 5.16:</b>	Valor de $C_S$ padrão e estimado.....	119
<b>Figura 5.17:</b>	Sistema PI MIMO e CEKF: $C_S$ filtrado e $C_P$ estimado.....	120
<b>Figura 5.18:</b>	Valor de $C_P$ padrão e estimado .....	120
<b>Figura 6.1:</b>	2D-espectrofluorômetro. ....	126
<b>Figura 6.2:</b>	Fluoróforos capazes de serem determinados pelo 2D-espectrofluorômetro (a) e espectro de fluorescência gerado pelo equipamento (b) .....	126
<b>Figura 6.3:</b>	Predição utilizando um <i>chemometric model</i> filtrando dados de um 2D- espectrofluorômetro e medidas <i>off-line</i> (pontuais) das variáveis.....	127

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Classificação topológica de equilíbrios no plano .....	15
<b>Tabela 3.1:</b> Parâmetros do modelo de Jöbses .....	48
<b>Tabela 3.2:</b> Pontos de bifurcação .....	53
<b>Tabela 4.1:</b> Variáveis de estado no equilíbrio .....	70
<b>Tabela 4.2:</b> <i>RGA</i> .....	79
<b>Tabela 4.3:</b> RPN e rRPN .....	82
<b>Tabela 4.4:</b> Definição da região operacional .....	84
<b>Tabela 4.5:</b> nRPN .....	85
<b>Tabela 5.1:</b> Sintonia dos controladores PI .....	98
<b>Tabela 5.2:</b> Sintonia dos controladores MPC .....	98
<b>Tabela 5.3:</b> Sintonia do controlador PI MIMO .....	101
<b>Tabela 5.4:</b> Ajuste das matrizes de covariância $Q$ e $R$ . .....	107
<b>Tabela 5.5:</b> Ajuste das matrizes de covariância $Q$ e $R$ . .....	119



# Capítulo 1

---

## Introdução

*“Não há dúvida que o futuro da humanidade depende, em grande parte, da liberdade que os investigadores tenham de explorar as suas próprias idéias. Embora não se possa considerar descabido os investigadores desejarem tornarem-se famosos, a verdade é que o homem que se dedicar à pesquisa com o objetivo de conseguir riqueza ou notoriedade escolheu mal a sua profissão.”*

Alexander Fleming (★ 1881 - † 1955)

## 1.1 Visão geral e motivacional

Inerente à evolução da humanidade vão surgindo diferentes exigências econômicas, sociais e, atualmente, ambientais. Isso resulta da fusão das necessidades e vontades do homem ao gradativo acúmulo de conhecimento adquirido, seja esse empírico ou conceitual. De um modo simplificado, pode-se perceber no passado o emprego de tecnologia e biologia na produção de gêneros alimentícios fermentados (pães e bebidas). Com a expansão das relações comerciais, aliada aos anseios da modernidade e ao desenvolvimento científico iniciou-se uma era dominada pela manufatura industrial. Neste contexto, a biotecnologia teve seu marco revolucionário a partir da descoberta da penicilina, por Alexander Fleming em 1928, que possibilitou o desenvolvimento de uma série de antibióticos em todo o mundo. Antes disso, no final do século XIX, a fermentação industrial já era uma realidade na síntese de etanol e ácido lático. Mas foram as grandes guerras que definitivamente motivaram a produção industrial de produtos advindos de processos fermentativos (Stanbury *et al.*, 1995). Durante a primeira guerra mundial foram desenvolvidos processos de fermentação de glicerol e acetona pela Alemanha e Inglaterra, respectivamente. Já na segunda guerra mundial os Estados Unidos incorporaram a produção dos antibióticos penicilina e a estreptomicina. Após isso, ainda houve avanços relativo à síntese química de DNA e manipulações genéticas, que deram origem ao campo de estudo denominado engenharia genética. Isso permitiu a alteração de organismos vivos formados pela hibridização do DNA em nível molecular. Entre outros, o resultado foi o desenvolvimento de microorganismos capazes de sintetizar insulina humana, utilizada no tratamento de diabéticos. Hoje é crescente o desenvolvimento da indústria de bioprocessos, havendo fortes relações de multidisciplinaridade que envolve uma diversidade de áreas da biologia, química e engenharia.

Historicamente, o caminho mais eficaz para a obtenção de incremento produtivo, em uma planta de bioprocessos, está ligado à evolução das cepas utilizadas nos processos fermentativos (Aynsley *et al.*, 1993). Entretanto, os últimos anos revelam significantes avanços na área de supervisão e controle dos bioprocessos, pelo fato de possibilitar reduções nos custos de produção, incremento na conversão das reações, além de manter a qualidade do produto desejado (Yamuna Rani e Ramachandra Rao, 1999). Essa alternativa vem a possibilitar que a planta seja conduzida às condições operacionais ótimas pelo sistema supervisor. Desta forma, o sistema de controle age reproduzindo as ações de um operador experiente, o que torna habitual sua referência como inteligência computacional (Bakhtadze,

2004). O principal objetivo desta técnica é desenvolver um sistema de supervisão que utilize conhecimentos do bioprocessos e de controle, associados com estratégias de estimação de estados (*soft-sensor*), identificação e otimização em tempo real.

O conhecimento do comportamento quantitativo do processo passa pelo desenvolvimento e análise de descrições matemáticas. Tais descrições, chamadas de modelos matemáticos, são abstrações de processos reais que permitem a sua caracterização em diversas situações operacionais (Bequette, 1998; Luyben, 1996). Em geral, é comum o emprego dos modelos no estudo de características estáticas e dinâmicas do sistema através de simulação computacional. No entanto, a análise por esse método é insuficiente quando o nível de complexidade do processo é considerável. Uma avaliação mais completa é possível através da análise da dinâmica não-linear, que é fundamentada em diagramas de soluções estacionárias associados ao mapeamento de singularidades dinâmicas (Berezowski, 2000; Pavlou, 1999). De uma forma geral, aplicações envolvendo engenharia e biotecnologia apresentam elevada complexidade originada em aspectos físico-químicos, bioquímicos e genéticos (Bonomi e Schmidell, 2001). A utilização de técnicas de análise de sistemas não-lineares em bioprocessos é relatada em diversos trabalhos como, por exemplo, o de Alhumaizi *et al.* (2006), Namjoshi *et al.* (2003), Zhang e Henson (2001), Ajbar e Alhumaizi (2000) e Pavlou (1999).

Mais especificamente, os trabalhos de Elnashaine *et al.* (2006), Maheca-Botero *et al.* (2006), Garhyan e Elnashaine (2004) e Garhyan *et al.* (2003) revelam interessantes singularidades na biosíntese de etanol, através da fermentação de glicose com a bactéria *Zymomonas mobilis*. Baseados no modelo contínuo de Jöbses *et al.* (1986), os autores revelam a existência de multiplicidade de equilíbrios, bifurcação Hopf e mudança de estabilidade do sistema. Há o surgimento de pontos operacionais de alta conversão de substrato em produto que torna de interesse um estudo mais detalhado do modelo, assim como o desenvolvimento de um sistema de controle capaz de manter o sistema neste ponto de operação. Ferramentas de controle avançado e análises de controlabilidade são empregadas para o projeto desse sistema de controle.

Em suma, pode-se afirmar que a relevância e motivação do trabalho dizem respeito, em termos nacionais e internacionais, ao:

- O interesse político-ambiental na substituição de combustíveis de origem fóssil por combustíveis renováveis;
- A intensificação de programas de pesquisa na busca de maneiras alternativas de sintetizar bioetanol;
- O crescente e promissor desenvolvimento da biotecnologia;
- A reestruturação e otimização da indústria convencional fermentativa para a produção de bioenergia e biomateriais, em substituição à petroquímica, que conduzirá a um novo paradigma industrial: as biorrefinarias (Koutinas *et al.*, 2006; Zverlov *et al.*, 2006). O uso de subprodutos agrícolas (fontes de hidratos de carbono, proteínas, lignina e gorduras) na fabricação de múltiplos produtos (polímeros, combustíveis, etc.) será provavelmente essencial para a viabilidade econômica do futuro (Zverlov *et al.*, 2006; Lynd *et al.*, 1999).

## 1.2 Estrutura da dissertação

A dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. O Capítulo 1 trata da introdução e motivação do tema abordado. O Capítulo 2 faz uma descrição de conceitos fundamentais à análise de sistemas não-lineares, além de apresentar uma breve revisão sobre as principais ferramentas computacionais utilizadas na área.

No Capítulo 3 é apresentada uma visão global do processo de produção de etanol, destacando rotas e características de agentes fermentativos. O modelo Jöbses *et al.* (1986), para a fermentação contínua de glicose com *Zymomonas mobilis*, é descrito e analisado através de simulações dinâmicas e diagramas de bifurcação.

No Capítulo 4 é definida a região ótima de operação do reator, e aspectos relativos à controlabilidade e observabilidade são analisados. Uma estrutura de controle multivariável é proposta e são avaliadas características como condicionamento, pólos e zeros, interação e não-linearidade com vistas à definição do projeto de controle mais adequado.

O Capítulo 5 reúne aspectos gerais do projeto de controle. Entre esses se encontra a parametrização de controladores preditivos e puramente *feedback*. O desempenho do sistema de controle é avaliado através de simulações no modelo não-linear do processo. Posteriormente, a retroalimentação dos controladores é testada utilizando-se estimadores de estado.

As conclusões finais do trabalho estão relacionadas no Capítulo 6, onde são resumidos os principais aspectos resultantes da dissertação, além de recomendações e sugestões para futuros trabalhos.



# Capítulo 2

---

## Revisão Bibliográfica

*“(...) pode acontecer que pequenas diferenças nas condições iniciais venham a produzir diferenças muito grandes nos fenômenos finais. Um pequeno erro nos antecedentes pode produzir um erro enorme nos acontecimentos posteriores. A predição se torna impossível e temos um fenômeno fortuito.”*

Jules Henri Poincaré (★ 1854 - † 1912)

## 2.1 Sistemas não-lineares: da bifurcação ao caos

Até algumas décadas atrás inúmeros cientistas e engenheiros assumiam que modelos matemáticos simples possuíam comportamentos previsíveis. Contudo, nos últimos vinte ou trinta anos inúmeras pesquisas revelaram modelos simples com incapacidade de predição em longos períodos de tempo. Essa característica, até então desconhecida, é efeito da alta sensibilidade desses sistemas às condições iniciais (CIs) (Bequette, 1998). Entende-se por condições iniciais os valores das variáveis no tempo inicial de integração. Um exemplo clássico é o modelo de Lorenz para predição das condições climáticas, composto por três equações diferenciais ordinárias (EDOs) não-lineares. Segundo Williams (1997) o então matemático Edward Lorenz trabalhava com simulação numérica das condições climáticas, no Instituto de Meteorologia de Massachusetts (MIT). Certo dia, decidido a examinar um conjunto de CIs e parâmetros por períodos de tempo maiores do que costumava, iniciou uma simulação utilizando resultados intermediários de outra simulação. Todavia, os dados referentes às CIs diferenciavam-se ligeiramente daquelas geradas na simulação prévia. Lorenz iniciou a simulação e saiu da sala. Retornando algumas horas depois, para inspecionar os “dois meses” de previsão que pretendia analisar, deparou-se com resultados totalmente diferentes da simulação original. A alta sensibilidade às condições iniciais, característica de suas equações, geraram resultados distintos. Essa descoberta conduziu Lorenz a concluir que a predição de certos sistemas para longos períodos de tempo era impossível, não importava quantas equações ou variáveis fossem utilizadas. Estava sendo criada a Teoria do Caos.

Muito antes disso, em meados do final do século XIX, o francês Poincaré introduziu o conceito de bifurcação, o qual definia o termo como uma mudança qualitativa no diagrama de fase de um sistema dinâmico, conforme a variação de algum parâmetro de controle. Em um sistema de equações diferenciais, uma bifurcação no estado estacionário ocorre se há alterações no número de soluções de equilíbrio ou na estabilidade do sistema (Bequette, 1998). Na realidade, Poincaré foi o verdadeiro descobridor do caos quando estudou um problema envolvendo três corpos. Ele percebeu que era simples determinar o movimento planetário gravitacional em um sistema de dois corpos, no entanto quando eram considerados três corpos o sistema de equações tornava-se não integrável.

Bifurcações e caos são fenômenos observados em sistemas não-lineares. Não-linearidade significa que a saída não é diretamente proporcional à entrada, ou que a mudança

em uma variável não produz uma mudança proporcional na variável relacionada. Em outras palavras, os valores do sistema não são proporcionais aos valores em tempos próximos (Williams, 1997). Nesses sistemas, análises baseadas em simulação dinâmica podem ser incapazes de captar comportamentos característicos relevantes ou mesmo ser inconclusivas. Sendo assim, análises da dinâmica não-linear, fazem-se necessárias para sistemas complexos como reatores químicos e biorreatores (Bequette, 1998). Em geral, modelos matemáticos utilizados em engenharia utilizam variáveis contínuas, sendo comum sua representação através de equações diferenciais (EDs) (Kusnetsov, 1998), porém modelos discretos também são eventualmente utilizados. Segundo Bequette (1998) modelos discretos compostos por uma única equação podem apresentar comportamentos complexos como o caos. Já modelos contínuos, necessitam de pelo menos três EDs para que haja a possibilidade da ocorrência de caos. Williams (1997) define caos como sendo o aspecto desordenado da evolução, em longo prazo, que satisfaz certos critérios matemáticos especiais e que ocorre em sistemas dinâmicos, determinísticos e não-lineares. Uma das técnicas mais importantes, no estudo de sistemas não-lineares, é a análise do espaço de fase. Através dessa técnica é possível caracterizar comportamentos como o efeito das condições iniciais e da estabilidade de soluções estacionárias.

## 2.2 Estabilidade de sistemas dinâmicos

A teoria da estabilidade representa um papel fundamental em sistemas de engenharia, com ênfase na área de controle de processos. Chen (2004) afirma que, de uma maneira geral, estabilidade significa que a saída de um sistema apresenta uma trajetória com limites definidos ou com tendência a atingir um estado de equilíbrio. Segundo o autor, conceitualmente existem diversos tipos de estabilidade, entre esses três noções básicas são de interesse na dinâmica não-linear: a estabilidade em relação ao equilíbrio, a estabilidade orbital e a estabilidade estrutural. As primeiras definições de estabilidade datam de Torricelli e Lagrange, por volta de 1644 e 1788, respectivamente. Contudo a evolução dos conceitos fundamentais de sistemas e estabilidade de trajetórias se deu ao longo da história até Lyapunov desenvolver sua tese *The General Problem of Motion Stability*, em 1892. Essa monografia é tão essencial que suas idéias e técnicas são utilizadas em pesquisas e aplicações referentes à estabilidade de sistemas dinâmicos até hoje.

O estudo dessa área da matemática requer a revisão de alguns conceitos de suma importância para sua compreensão. Sistema autônomo, não-autônomo, equilíbrio, estabilidade assintótica, ciclo limite, entre outros são exemplos de termos muito utilizados neste campo da ciência e serão descritos a seguir.

Sistemas não-lineares contínuos no tempo são, em geral, delineados por equações diferenciais da forma

$$\dot{x} = f(x, t), \quad t \in [t_0, \infty) \quad (2.1)$$

onde  $x = x(t)$  é o estado do sistema,  $f$  é a função não-linear diferenciável,  $t$  a dimensão temporal e  $\dot{x}$  indica o termo diferencial  $dx/dt$ . Nas equações diferenciais que representam fenômenos físicos, o termo  $t_0$  que representa o tempo no instante inicial de integração é normalmente considerado zero. O sistema (2.1) é dito ser autônomo se na função  $f$  a variável tempo não aparece explicitamente (Chen, 2004). Exemplos de sistema autônomo e não-autônomo são apresentados na equação (2.2) e (2.3), respectivamente.

A forma generalizada da representação de um sistema autônomo, com uma única variável de estado é mostrada na equação (2.4). Um equilíbrio, ponto fixo ou estado estacionário do sistema autônomo (2.4), se existir, é uma solução da equação algébrica (2.5), onde  $x^*$  representa a solução no equilíbrio (Wiggins, 2003). O espaço real  $R^n$ , em que os estados do sistema pertencem, é chamado de espaço de estado (state space) (Chen, 2004).

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{1+x} \quad (2.2)$$

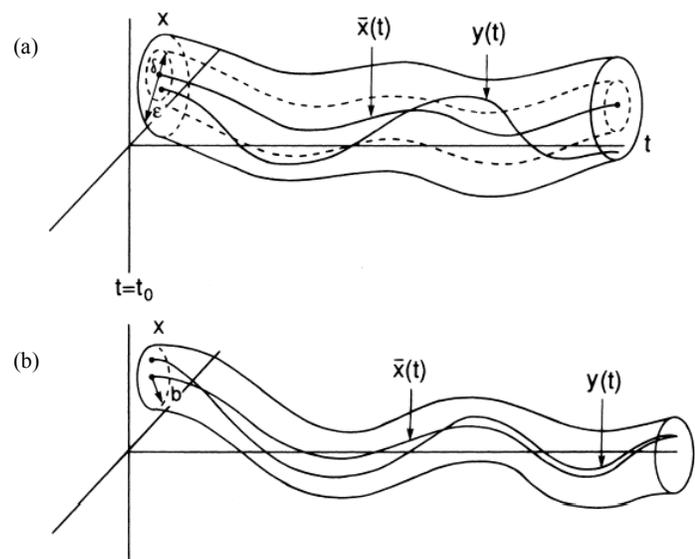
$$\frac{dx}{dt} = \frac{t}{1+x} \quad (2.3)$$

$$\dot{x} = f(x), \quad \dot{x}(t_0) = x_0 \in R^n \quad (2.4)$$

$$f(x^*) = 0 \quad (2.5)$$

Um ponto  $x^* \in X$  é chamado de um equilíbrio (ponto fixo) se  $\varphi^t x^0 = x^0$  para todo  $t \in T$  (Kusnetsov, 1998). Geometricamente, um sistema dinâmico é representado como uma família da evolução de operadores  $\varphi^t$ , atuando em um espaço de estado  $X$  parametrizado por um tempo  $t$  contínuo ou discreto pertencente a um conjunto  $T$ . Geralmente o termo “equilíbrio” é utilizado para sistemas contínuos no tempo enquanto que o termo ponto fixo é utilizado para sistemas discretos no tempo.

De uma maneira aproximada,  $x^*$  é uma solução de equilíbrio, no sentido de Lyapunov, se a saída do sistema viaja por uma trajetória perto e ao redor do equilíbrio (Chen, 2003). Da mesma forma, a estabilidade assintótica pode ser definida pelo  $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = x^*$  (Wiggins, 2003), ou seja, há uma tendência de convergência do sistema para  $x^*$ . A Figura 2.1 ilustra a estabilidade de Lyapunov e a estabilidade assintótica.



**Figura 2.1:** Estabilidade de Lyapunov (a) e estabilidade assintótica (b). *Fonte: Wiggins, 2003.*

Uma determinada solução é estável no sentido de Lyapunov se para qualquer tolerância ( $\varepsilon$ ) maior que zero existe uma fronteira  $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$  tal que  $\|x(t_0)\| < \delta$  e  $\|x(t)\| < \varepsilon$  para todo  $t \geq t_0$  (Liao *et al.*, 2007). A instabilidade é uma característica de sistemas em que a trajetória da variável de estado rompe o limite delimitado por  $\varepsilon$ .

Trajétórias periódicas no tempo podem caracterizar movimentos de equilíbrio. Assim, se uma trajetória fechada por  $O$  permanece fechada em  $O$ , então o movimento é dito orbitalmente estável. Tais trajetórias fechadas são conhecidas como ciclos limites, e quando esses se aproximam de  $O$ , quando o tempo tende ao infinito, o movimento é dito assintoticamente orbitalmente estável, no sentido de Lyapunov. Segundo Wiggins (2003) uma órbita periódica, com condição inicial  $x_0$ , pode ser definida como (2.6).

$$O^+(x_0, t_0) = \{x \in R^n \mid x = \bar{x}(t), t \geq t_0, \bar{x}(t_0) = x_0\} \quad (2.6)$$

Considerando que  $S \in R^n$  seja um conjunto arbitrário e  $p \in R^n$  um ponto arbitrário, a distância entre o ponto  $p$  e o conjunto  $S$  é definido por (2.7).

$$d(p, S) = \inf_{x \in S} |p - x| \quad (2.7)$$

Uma solução periódica  $\bar{x}(t)$  é dita orbitalmente estável se, dado  $\varepsilon > 0$ , existe um  $\delta = \delta(\varepsilon) > 0$  tal que, para qualquer solução  $y(t)$  satisfazendo  $\|\bar{x}(t_0) - y(t_0)\| < \delta$ , então  $d(y(t), O^+(x_0, t_0)) < \varepsilon$  para  $t > t_0$  (Wiggins, 2003).

O terceiro conceito de interesse no estudo da dinâmica não-linear, segundo Chen (2003), diz respeito à estabilidade estrutural. Se a dinâmica de um sistema, no espaço de estado, muda radicalmente, por exemplo, pelo surgimento de um novo equilíbrio ou uma nova órbita periódica, devido a uma pequena perturbação externa, então o sistema é considerado estruturalmente instável. Kusnetsov (1998) define estabilidade estrutural como a invariância qualitativa do retrato de fase em relação a uma pequena perturbação. O autor estabelece a seguinte consideração, em relação à perturbação

$$\dot{x} = f(x), \quad x \in R^n \quad (2.8)$$

$$\dot{x} = f(x) + \phi g(x), \quad x \in R^n \quad (2.9)$$

onde  $f$  e  $g$  são funções suaves e  $\phi$  é um parâmetro tênue. Se  $\phi = 0$  a equação (2.9) passa a ser a equação (2.8). Em (2.9),  $\phi g(x)$  representa o distúrbio do sistema, e sua intensidade é controlada pelo parâmetro  $\phi$ .

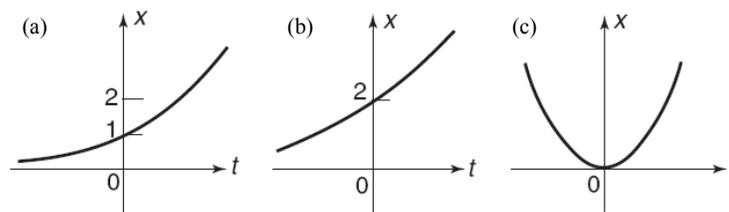
Em outras palavras, estabilidade estrutural significa que a família de trajetórias de uma figura geométrica é similar. Por exemplo, os sistemas  $\dot{x} = x$  e  $\dot{x} = 2x$  apresentam essa similaridade, ao contrário dos sistemas  $\dot{x} = x$  e  $\dot{x} = \sqrt{x}$ . As três trajetórias são exibidas na Figura 2.2.

A linearização de um sistema de equações diferenciais, ou seja, a obtenção de sua matriz Jacobiana, permite a análise de sua estabilidade local através dos autovalores dessa matriz. A definição de matriz Jacobiana é mostrada a seguir (Kusnetsov, 1998). Seja o sistema bidimensional (2.10), onde  $x = 0$  é um equilíbrio e  $f(0) = 0$ . A matriz Jacobiana são os valores resultantes de (2.11).

$$\dot{x} = f(x), \quad x = (x_1, x_2)^T \in R^n \quad (2.10)$$

$$J = \left. \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right|_{f(x)=0} \quad (2.11)$$

Se todos autovalores reais da Jacobiana (comumente representados por  $\lambda_i$ , onde  $i$  representa o número de autovalores) apresentarem valores reais negativos, para determinado equilíbrio, diz-se que a solução é assintoticamente estável (*stable node* ou *sink*). Caso contrário a solução é dita assintoticamente instável, onde o surgimento de autovalores com parte real negativa e positiva aponta para pontos sela instáveis (*saddle point*) e autovalores com parte real maior que zero indicam nodos instáveis (*unstable node* ou *source*) (Wiggins, 2003).



**Figura 2.2:** Comparação da trajetória de três sistemas: (a)  $\dot{x} = x$ ; (b)  $\dot{x} = 2x$ ; (c)  $\dot{x} = \sqrt{x}$ .

Fonte: Chen, 2004.

## 2.3 Espaço de fase e bifurcações

A teoria da bifurcação é uma linha de pesquisa muito complexa que foi originalmente esboçada por Poincaré (Williams, 1997). Suponha que o sistema contínuo (2.12) e o discreto (2.13), apresentem determinada propriedade (como por exemplo, o número de soluções de equilíbrio ou sua estabilidade) invariante para determinado parâmetro  $\mu$  em um intervalo aberto  $(a, b)$ , mas essa propriedade não se mantém para nenhum intervalo maior. Então, os pontos  $a$  e  $b$  são chamados de pontos de bifurcação.

$$\dot{x} = f(x; \mu), \quad \mu \in R \quad (2.12)$$

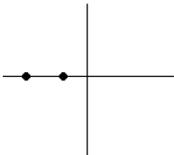
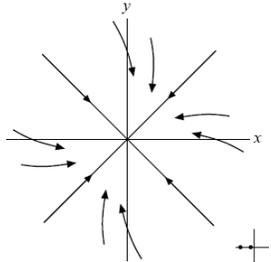
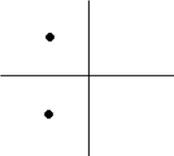
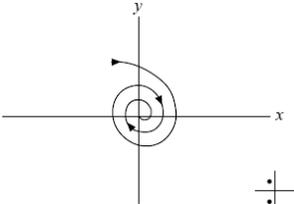
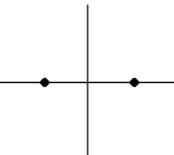
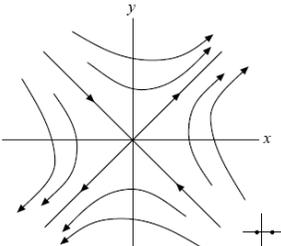
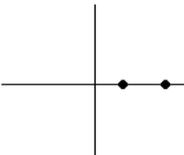
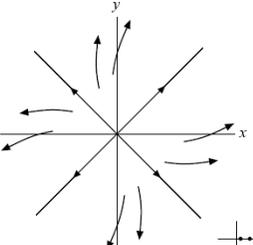
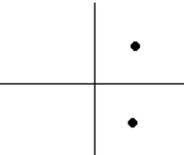
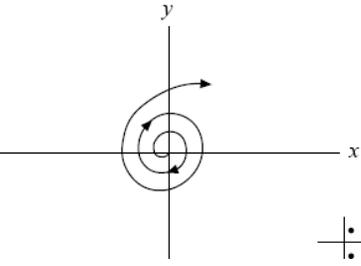
$$x_{n+1} = g(x_n; \mu), \quad \mu \in R \quad (2.13)$$

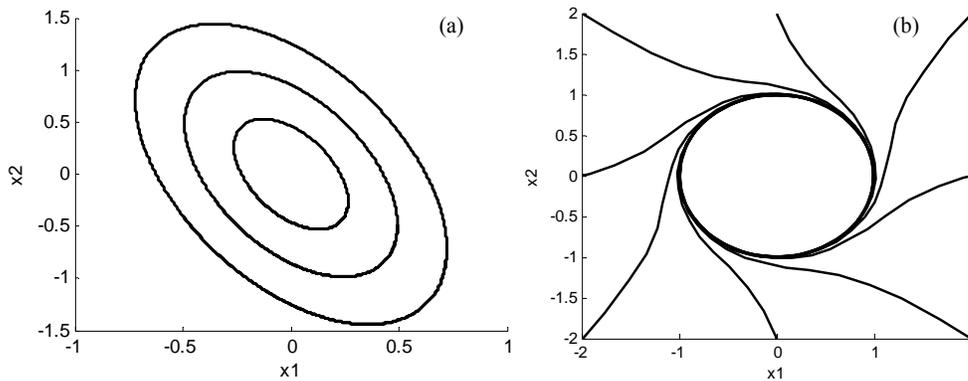
O termo bifurcação foi definido por Poincaré como uma mudança qualitativa no diagrama de fase de um sistema dinâmico, conforme a variação de algum parâmetro de controle (Bequette, 1998). Um diagrama de fase, muitas vezes referido como retrato de fase, plano de fase ou espaço de fase, é uma representação geométrica da estrutura orbital de um sistema dinâmico e conseqüentemente uma ferramenta muito usual na análise de suas propriedades qualitativas (Médio e Lines, 2001). Em outras palavras, é uma técnica utilizada para o estudo de comportamentos transientes no domínio do tempo, e consiste em graficar curvas de uma variável de estado versus outra variável de estado, onde cada curva é baseada em uma condição inicial (Bequette, 1998). Um plano de fase pode ser uma curva no  $R^2$  ou no  $R^3$ , que permite análises relativas à convergência do sistema em relação às condições iniciais. Com vistas a generalizar comportamentos de sistemas no plano, é apresentada a classificação topológica de equilíbrios da Tabela 2.1 (Médio e Lines, 2001; Kusnetsov, 1998; Bequette, 1998). Desta forma é possível relacionar os autovalores de um sistema com suas características em um espaço de fase. Pontos estáveis são atratores e pontos instáveis repulsores de soluções. O surgimento de autovalores complexos conjugados é a causa da ocorrência de diagrama de fase com o formato de espiral ou foco.

Outra forma do retrato de fase, não apresentada na Tabela 2.1, diz respeito a comportamentos periódicos, tais como centros e ciclos limite (Figura 2.3). Bequette (1998) destaca a diferença entre as duas trajetórias afirmando que centros podem ocorrer em sistemas lineares, enquanto que ciclos limite surgem em sistemas não-lineares. A grande diferença

entre os dois comportamentos é que ciclos limite são órbitas fechadas, ou seja, perturbações não mudam trajetórias fechadas como em centros onde as perturbações levam o sistema a novas órbitas.

**Tabela 2.1:** Classificação topológica de equilíbrios no plano. *Adaptado: Médio e Lines, 2001.*

Autovalor no plano complexo	Espaço de fase	Estabilidade	
		nodo	estável
		foco	
		sela	instável
		nodo	instável
		foco	

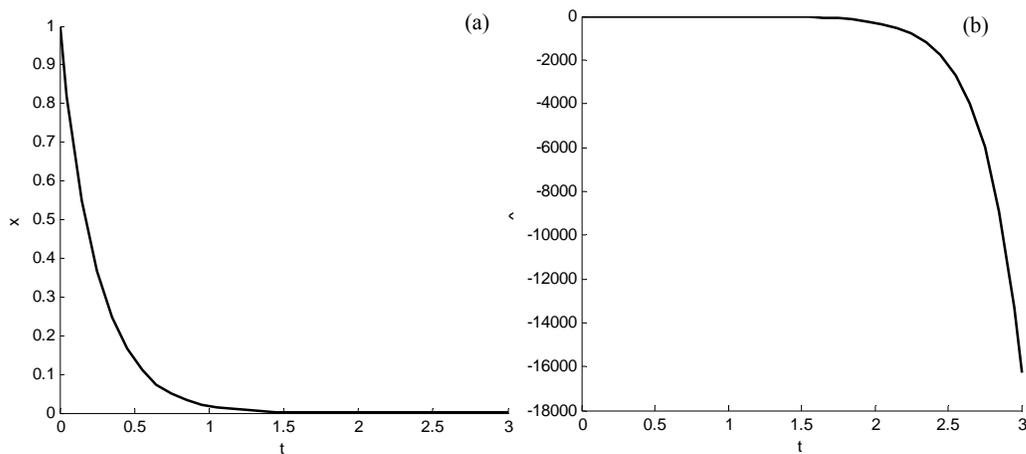


**Figura 2.3:** Comportamento de centro (a) e ciclo limite (b), para diversas condições iniciais.

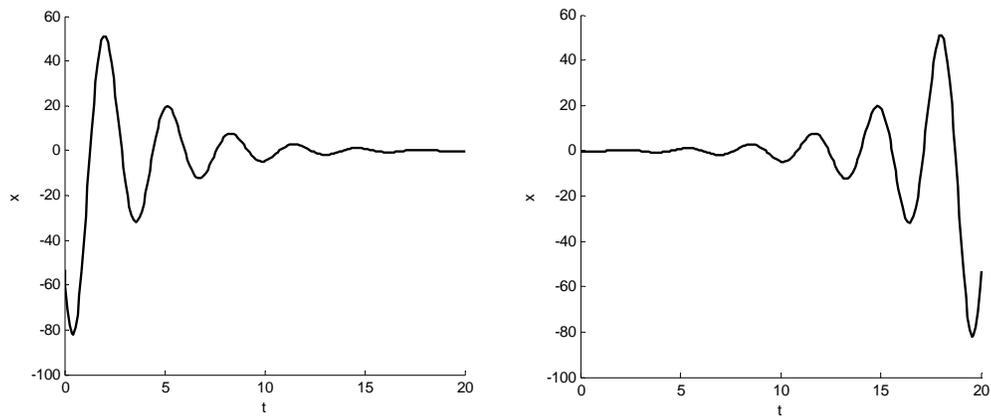
*Adaptado: Bequette, 1998.*

O diagrama de fase é capaz de captar a essência de um equilíbrio, revelando suas características no domínio do tempo. Nós estáveis e instáveis são capazes de atrair ou repelir soluções, como pode ser visto na Figura 2.4, onde fica clara a idéia de convergência e divergência na dimensão temporal. Em ambos os sistemas a solução estacionária é  $x = 0$ .

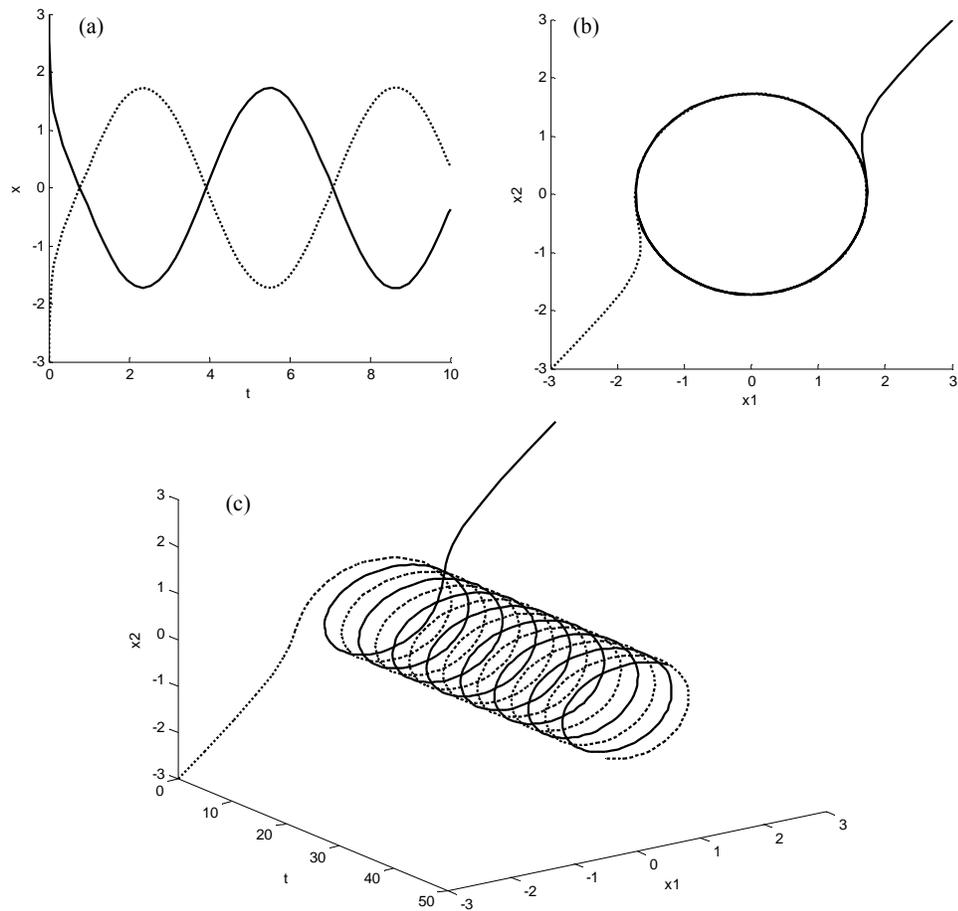
Comportamentos oscilatórios, típicos de autovalores complexos, podem ser visualizados na Figura 2.5. Seus retratos de fase são espirais com tendência de convergência (para equilíbrios estáveis) e divergência (para equilíbrios instáveis). A Figura 2.6 ilustra o comportamento de um ciclo limite no domínio do tempo e seu retrato de fase (Strogatz, 1994).



**Figura 2.4:** Resposta de um sistema no domínio do tempo para um nó estável (a) e um nó instável (b). *Adaptado: Bequette, 1998.*



**Figura 2.5:** Resposta de um sistema no domínio do tempo para um foco estável (a) e um foco instável (b). Adaptado: Bequette, 1998.



**Figura 2.6:** Órbita de soluções de um sistema bidimensional para duas condições iniciais: (a) uma variável de estado no domínio do tempo, (b) espaço de fase e (c) duas variáveis de estado no domínio do tempo. Adaptado: Bequette, 1998.

Kusnetsov (1998) define bifurcação como o surgimento de um retrato de fase de topologia não equivalente, sob a variação de alguma variável, chamada parâmetro de bifurcação ( $\mu$ ). Sendo assim, bifurcação é uma mudança topológica em um sistema quando  $\mu$  atravessa um valor crítico chamado de ponto de bifurcação ( $\mu_c$ ). Segundo Bequette (1998),  $\mu_c$  é localizado onde ambas função e sua primeira derivada são iguais a zero (2.14).

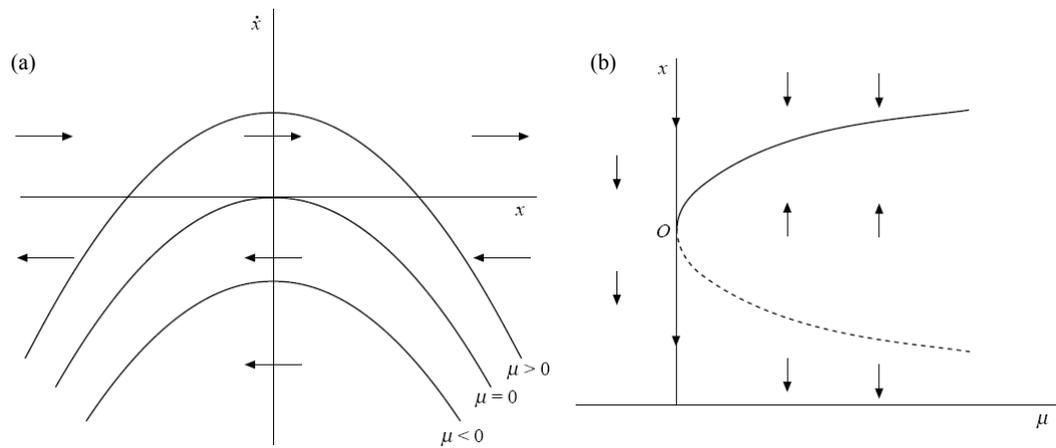
$$f(x; \mu) = \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (2.14)$$

Quando um parâmetro de bifurcação é varrido e os pontos de equilíbrio referentes à variável de estado são graficados, obtém-se um diagrama de bifurcação. Tais diagramas são gerados a partir de análises lineares pontuais da estabilidade (Bequette, 1998), onde regiões estáveis são representadas por linhas contínuas e regiões instáveis por linhas pontilhadas. Setas podem ser adicionadas para enfatizar convergência ou divergência. O tipo de transição que ocorre em  $\mu_c$  determina a sua classificação quanto ao tipo de bifurcação. Em sistemas contínuos de primeira ordem eles podem ser de três tipos: sela, transcítica e *pitchfork* (forquilha ou tridente).

A bifurcação do tipo *saddle-node* ou simplesmente sela também é classificada como *fold bifurcation* por alguns autores. A característica dessa singularidade é a mudança de estabilidade de forma monotônica. Na equação (2.15) (Bequette, 1998) a solução de equilíbrio é  $x_{1,2}^* = \pm\sqrt{\mu}$ .

$$\dot{x} = f(x; \mu) = \mu - x^2; \quad x, \mu \in R \quad (2.15)$$

Há dois conjuntos de soluções para  $\mu > 0$ . À medida que  $\mu$  decresce e torna-se negativo os dois pontos de equilíbrio coalescem e deixam de existir, havendo uma mudança qualitativa nas propriedades dinâmicas quando  $\mu = 0$  (Figura 2.7). Pelo fato do modelo possuir apenas um estado, a linearização é simplesmente a primeira derivada de (2.15). Sendo assim a Jacobiana é um escalar equivalente ao autovalor do sistema (Bequette, 1998). A equação (2.16) é a linearização de (2.15) e revela a inexistência de soluções com significado físico para valores de  $\mu < 0$ , já que o equilíbrio torna-se um número complexo.



**Figura 2.7:** Bifurcação sela: equação 2.15 (a) e diagrama de bifurcação (b). *Fonte: Médio e Lines, 2001.*

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x^*, \mu^*} = -2x^* \quad (2.16)$$

A bifurcação sela também é dita ser uma bifurcação descontínua ou catastrófica, porque o ponto crítico  $\mu_c$  representa o fim de um ramo estável. Se houver um caminho sobre o ramo estável através de  $\mu_c$  então a bifurcação é dita contínua e deixa de ser um *saddle-node*. Para a ocorrência de uma *fold bifurcation* há três condições a serem satisfeitas, que serão descritas a seguir.

Para uma função genérica  $f(x, \mu)$ , a condição necessária para a ocorrência de uma bifurcação local é que o ponto de equilíbrio  $x^*$  seja não-hiperbólico no valor crítico  $\mu = \mu_c$  (Médio e Lines, 2001). Um equilíbrio  $x^*$  de um sistema é dito hiperbólico se todos autovalores da Jacobiana, avaliados nesse ponto, tem partes reais diferentes de zero (Chen, 2004). A condição (i) captura a característica não-hiperbólica.

$$\left. \frac{\partial f(x^*, \mu_c)}{\partial x} \right| = 0 \quad (i)$$

A condição (ii) assegura a existência de um máximo ou mínimo e não apenas um ponto de inflexão. Isso garante que a curva do ponto fixo se mantém inteiramente em “um dos lados” de  $\mu = \mu_c$  (Médio e Lines, 2001).

$$\frac{\partial^2 f(x^*, \mu_c)}{\partial x^2} \neq 0 \quad (ii)$$

A condição (iii) assevera a existência de uma única função  $\mu = \mu(x)$  definida, próxima a  $\mu_c$ , tal que  $f[x, \mu(x)]$  (Médio e Lines, 2001).

$$\frac{\partial f(x^*, \mu_c)}{\partial \mu} \neq 0 \quad (iii)$$

As condições (i) e (iii) são genéricas, isto é, se elas verificam-se para certo valor de  $\mu$  arbitrariamente próximo a ele haverá outro valor ligeiramente diferente onde esta condição se mantém (Médio e Lines, 2001).

Na bifurcação transcítica ocorre a mudança de estabilidade das soluções. Considere o sistema (2.17)

$$\dot{x} = f(x; \mu) = \mu x - x^2; \quad x, \mu \in R \quad (2.17)$$

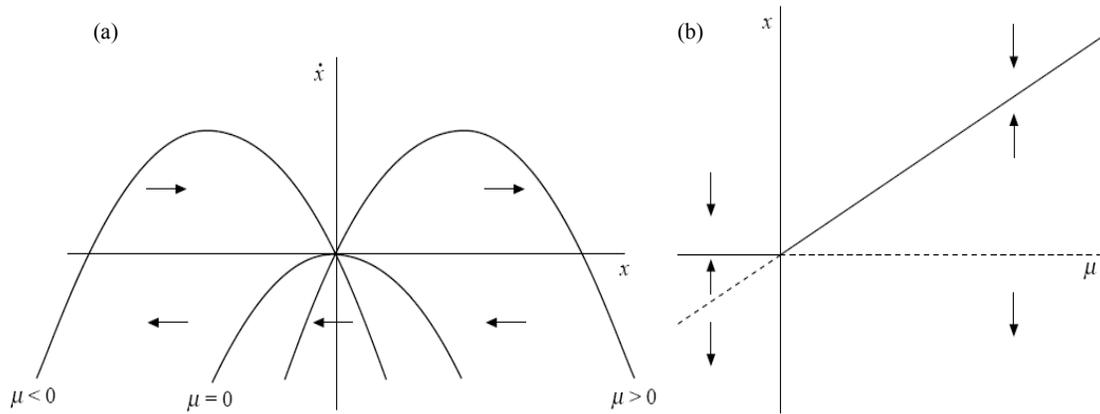
onde as soluções de equilíbrio são  $x_1^* = 0$  e  $x_2^* = 0$ . A Jacobiana é mostrada em (2.18), onde  $\mu$  é o parâmetro de bifurcação no ponto da linearização.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x^*, \mu} = \mu - 2x^* \quad (2.18)$$

Para  $\mu > 0$  o equilíbrio  $x_1^*$  é instável, pois seu autovalor é um número real positivo e  $x_2^*$  é estável, pois apresenta um autovalor real negativo. Para valores de  $\mu < 0$  ocorre o inverso em relação às estabilidades. Quando  $\mu$  passa por zero não há surgimento nem desaparecimento de equilíbrios, apenas as estabilidades (Figura 2.8).

Para a ocorrência de uma bifurcação transcítica é necessário que sejam satisfeitas três condições (Médio e Lines, 2001). Duas delas são as mesmas requeridas na bifurcação sela: (i) e (ii). Para que se tenha duas curvas ou pontos fixos cruzando o ponto  $\mu_c$  a condição (iii) deve ser trocada pela (iii').

$$\frac{\partial f(x^*, \mu_c)}{\partial \mu} = 0 \quad e \quad \frac{\partial^2 f(x^*, \mu_c)}{\partial x \partial \mu} \neq 0 \quad (iii')$$



**Figura 2.8:** Bifurcação transcritical: (a) equação (2.17) e (b) diagrama de bifurcação. *Fonte: Médio e Lines, 2001.*

O terceiro tipo de bifurcação, chamado de *pitchfork*, é caracterizada pelo aparecimento ou desaparecimento de equilíbrios e pela ocorrência de mudança da estabilidade (Médio e Lines, 2001). Considere a equação diferencial

$$\dot{x} = f(x; \mu) = \mu x - x^3; \quad x, \mu \in R \quad (2.19)$$

onde as soluções de equilíbrio são  $x_1^* = 0$  e  $x_{2,3}^* = \pm\sqrt{\mu}$ . A Jacobiana é mostrada em 2.20.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x^*, \mu} = \mu - 3x^{*2} \quad (2.20)$$

Para  $\mu < 0$  duas raízes se tornam números complexos, existindo então apenas um equilíbrio  $x_1^* = 0$  estável, que se torna instável ao cruzar a origem. Para  $\mu > 0$  surgem dois equilíbrios estáveis adicionais não triviais. Consequentemente em  $\mu = 0$  a equação 2.19 apresenta uma mudança qualitativa na sua estrutura de órbita. Em suma um *pitchfork* se caracteriza pelo fato de que  $x = 0$  é um conjunto de soluções estáticas e existe uma segunda curva que intercepta  $(x^*, \mu_c)$  situada inteiramente em um dos lados de  $\mu_c$ . Para uma função genérica  $f(x, \mu)$  com um ponto fixo  $x^*$ , em um parâmetro  $\mu = \mu_c$ , (i) e (iii') são condições necessárias para uma bifurcação *pitchfork*, todavia (ii) deve ser substituída por (ii') (Médio e Lines, 2001).

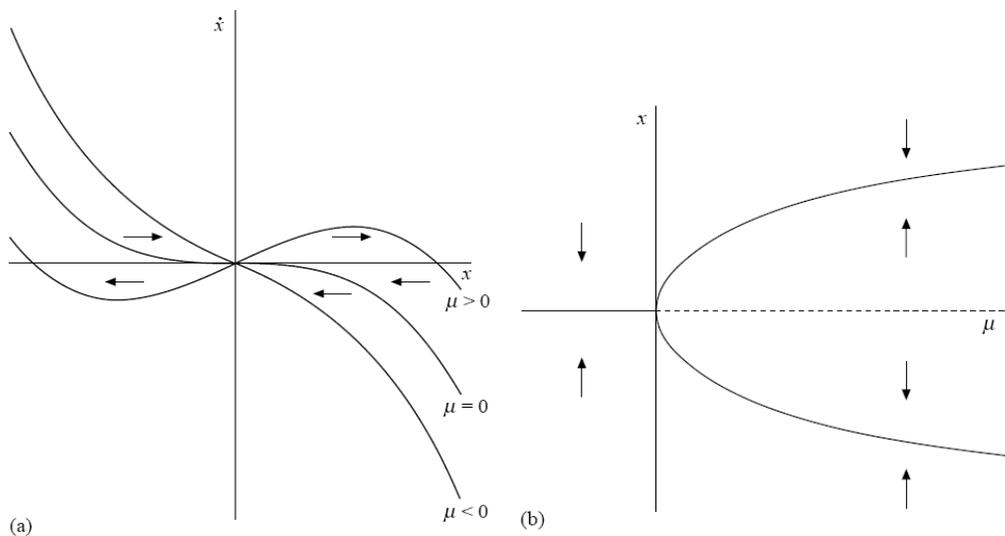
$$\frac{\partial^2 f(x^*, \mu_c)}{\partial x^2} = 0 \quad e \quad \frac{\partial^3 f(x^*, \mu_c)}{\partial x^3} \neq 0 \quad (ii')$$

As condições (ii') e (iii') implicam que no ponto  $\mu_c$  da curva de pontos fixos  $\mu(x)$

$$\frac{d\mu(x^*)}{dx} = 0 \quad \& \quad \frac{d^2\mu(x^*)}{dx^2} \neq 0 \quad (2.21)$$

o que garante que no plano  $(x, \mu)$ , a segunda curva de equilíbrios fica inteiramente no lado direito da  $\mu = \mu_c$  se a segunda derivada é positiva. Se a segunda derivada for negativa a curva se localiza no lado esquerdo.

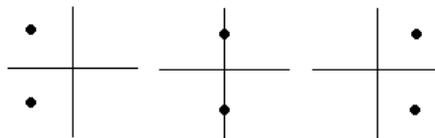
Quando o equilíbrio não trivial aparece para  $\mu > \mu_c$  se diz haver uma bifurcação *pitchfork* supercrítica (Figura 2.9). O inverso indica a existência de uma bifurcação *pitchfork* subcrítica.



**Figura 2.9:** Bifurcação *pitchfork* supercrítica: (a) equação (2.19) e (b) diagrama de bifurcação. *Fonte: Médio e Lines, 2001.*

A mudança de característica monotônica para periódica, ou seja, o surgimento de um ciclo limite, em um sistema contínuo, é chamado de bifurcação Hopf. É um fenômeno que vem sendo identificado em inúmeros reatores químicos e bioquímicos (Strogatz, 1994). Essa bifurcação só é possível, em sistemas contínuos, quando há mais de uma equação diferencial envolvida em sua modelagem.

A bifurcação Hopf tem essa designação devido ao matemático Heinz Hopf que generalizou o teorema de sistemas com duas dimensões, observado anteriormente por Poincaré e Andronov, para  $n$  dimensões. Sendo assim esse fenômeno também é chamado de bifurcação Poincaré-Andronov-Hopf (Kusnetsov, 1998). Há dois fenômenos que podem fazer sistemas de equações diferenciais perderem sua estabilidade, uma delas é a ocorrência de bifurcação sela e a outra de bifurcação Hopf (Médio e Lines, 2001). Neste caso, a perda da estabilidade se dá ao variar um parâmetro de bifurcação, fazendo com que a parte real negativa, do par complexo conjugado dos autovalores, atravesse a ordenada do plano imaginário tornando-se positiva. Uma bifurcação Hopf surge quando a parte real dos autovalores se anula em função de um parâmetro  $\mu$ . Como pode ser visto na Figura 2.10, genericamente um ponto Hopf surge quando  $\mu = 0$ . O retrato de fase da formação de uma bifurcação Hopf supercrítica pode ser visualizado na Figura 2.11(a), onde  $\alpha$  é o parâmetro de bifurcação. Para  $\alpha \leq 0$  o equilíbrio é um foco, enquanto que para  $\alpha > 0$  o sistema apresenta uma órbita periódica, ambos estáveis (Kusnetsov, 1998). Na Figura 2.11(b) ocorre o inverso, surgindo uma bifurcação Hopf subcrítica. Em outras palavras o termo supercrítico é definido como o surgimento de um ciclo limite no ponto de bifurcação e o termo subcrítico como o desaparecimento do ciclo limite no ponto de bifurcação (Kusnetsov, 1998). Obviamente este conceito é relativo à direção de varredura da variável de controle.

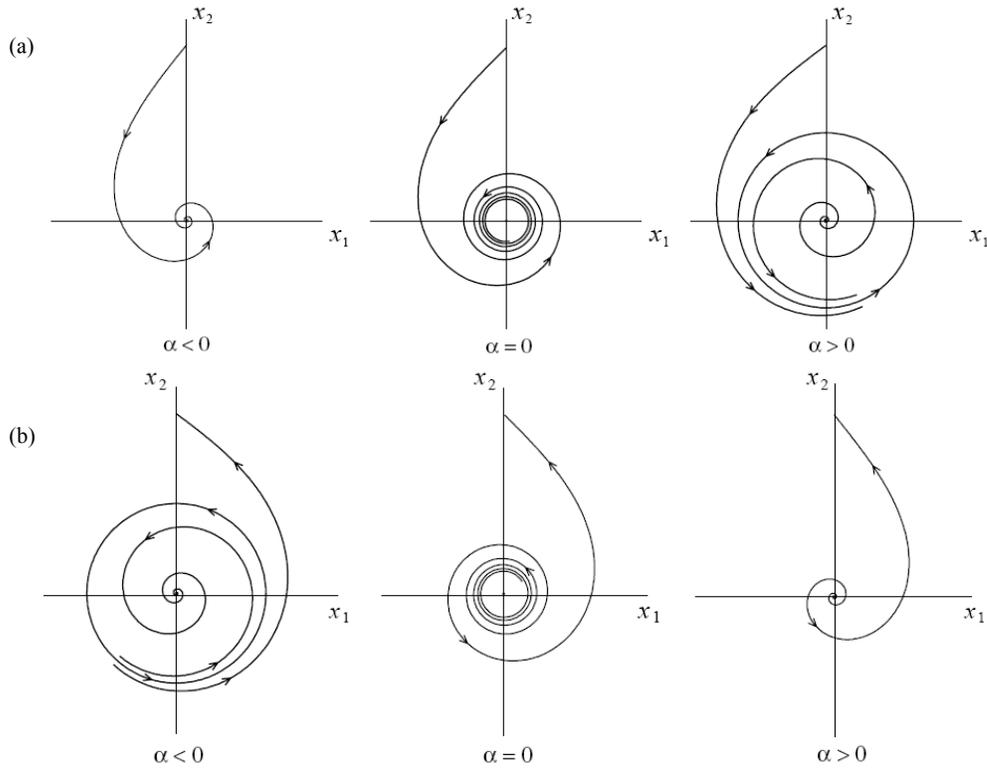


**Figura 2.10:** Localização dos autovalores no plano complexo em função de  $\mu$ .  
*Adaptado: Bequette, 1998.*

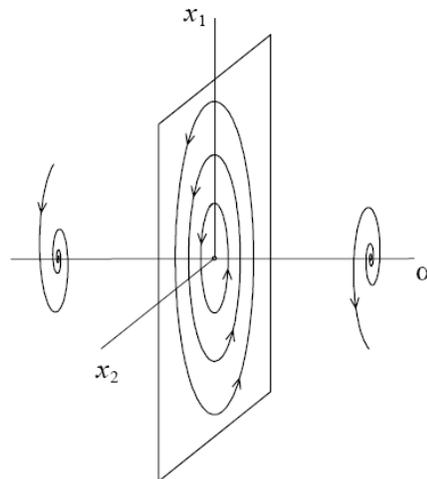
Em um sistema de equações diferenciais ordinárias lineares a formação de uma bifurcação Hopf gera comportamento de centro ao invés de ciclos limite. Isto pode ser visualizado na Figura 2.12, onde o ponto Hopf surge em  $\alpha = 0$ . Perturbações no sistema quando  $\alpha = 0$  induzem a formação de diferentes órbitas fechadas.

Diagramas de bifurcação revelam comportamentos referentes à estabilidade de equilíbrios, multiplicidade de soluções e pontos de bifurcação. Contudo, particularidades referentes à periodicidade de soluções não são captadas por esses diagramas. Os diagramas de órbita representam a periodicidade de soluções em relação a um parâmetro de bifurcação. A

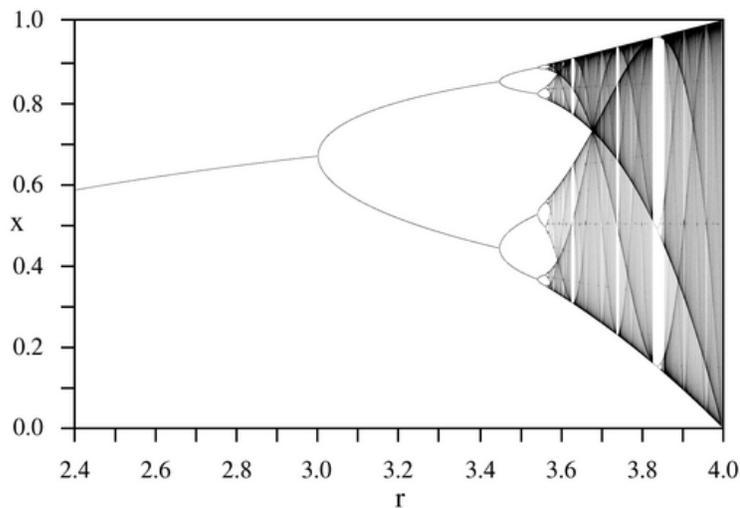
Figura 2.13 mostra o diagrama de órbita de um modelo discreto de crescimento populacional (Strogatz, 1994), onde podem ser visualizadas soluções de diversas características: monotônica, de período oscilatório 2, 4, 8, etc. até uma região onde o período tende ao infinito levando o sistema ao caos.



**Figura 2.11:** Retrato de fase da formação de uma bifurcação Hopf: (a) supercrítica e (b) subcrítica. *Fonte: Kusnetsov, 1998.*



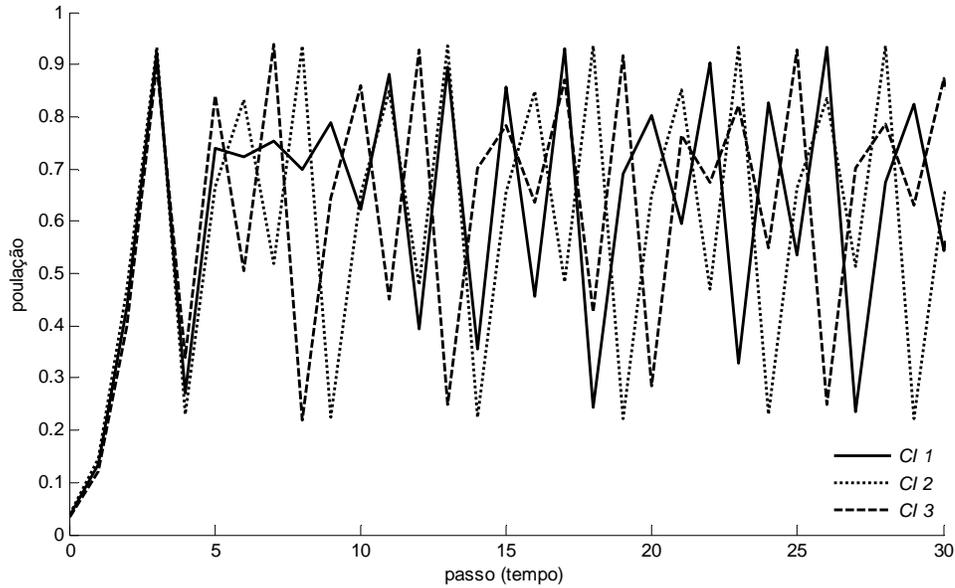
**Figura 2.12:** Comportamento de centro. *Fonte: Kusnetsov, 1998.*



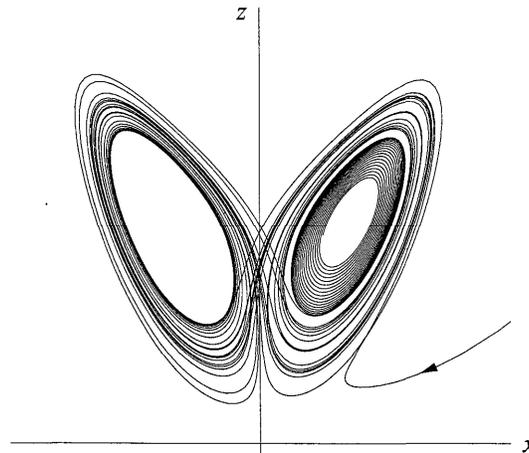
**Figura 2.13:** Diagrama de órbita do modelo logístico de crescimento populacional.  
*Adaptado: Bequette, 1998.*

O comportamento caótico, de um sistema discreto no domínio do tempo, pode ser visto na Figura 2.14. Propriedades típicas desses sistemas, como resposta aperiódica e alta sensibilidade às condições iniciais, podem ser observadas. Tal comportamento revela capacidade preditiva apenas em curtos períodos de tempo, por exemplo, até o passo 5 existe uma similaridade entre os resultados das simulações, todavia para tempos maiores as respostas aperiódicas tornam-se distintas para cada CI.

As equações de Lorenz, citadas no início do Capítulo, para predição das condições meteorológicas, constituem um sistema caótico composto de três equações diferenciais ordinárias não-lineares. O plano de fase de duas dessas variáveis é ilustrado na Figura 2.15, onde as trajetórias nunca se cruzam e alterações nas condições iniciais levam à formação de diferentes espaços de fase. No entanto, a forma da figuração no plano se mantém independentemente de perturbações. Isso é consequência do atrator do sistema, chamado de atrator estranho pela primeira vez em 1971 por Ruelle e Takens (Strogatz, 1994).



**Figura 2.14:** Sensibilidade às condições iniciais. *Adaptado: Strogatz, 1994.*



**Figura 2.15:** Espaço de fase das equações de Lorenz: caos. *Fonte: Strogatz, 1994.*

## 2.4 Ferramentas computacionais e análise numérica

Durante as últimas décadas, consideráveis esforços têm sido feitos no sentido de desenvolver *softwares* de análise de bifurcação. Dentre esses pode-se citar alguns pacotes tais como AUTO, CONTENT, LOCBIF, PITCONT, BIFPACK, etc. (Castillo, 2004). Segundo Krauskopf *et al.* (2007) os primeiros pacotes e códigos não interativos emergiam no início da

década de 80 escritos em Fortran. Eles permitiam traçar diagramas de equilíbrio, ciclos limites e bifurcações básicas. Os mais utilizados, nessa geração, foram o AUTO86 e o LINLBF, que empregavam diferentes métodos numéricos em suas análises. O autor afirma que o AUTO86 mostrava-se superior, em relação ao LINLBF, para problemas com equações diferenciais ordinárias multidimensionais complexas.

No final da década de 80, quando estações de trabalho e *personal computers* (PCs) tornaram-se largamente disponíveis em centros de pesquisas e universidades surgiram os programas interativos. Todos aplicativos dessa geração tinham interfaces gráficas simples com botões, janelas, menus e suportavam a entrada de EDOs através de compilação em Fortran ou C. A partir de então as curvas podiam ser produzidas diretamente em janelas gráficas. A primeira versão interativa do AUTO86 foi desenvolvida na universidade de Princeton por Taylor e Kevrekidis. Outros exemplos dessa geração são o XPPAUT e o SCIGMA. Mais tarde surgiu a versão AUTO94 com capacidades numéricas estendidas e o AUTO97 com excepcional eficiência numérica (Krauskopf *et al.*, 2007). As últimas versões são o AUTO2000 e seu sucessor AUTO-07p lançado em 2007.

Os primeiros ambientes de *software*, para análise de bifurcação, foram o DSTOOL e o CONTENT, desenvolvidos na década de 90. Ambos os programas suportam a simulação de EDOs e permitem a definição/modificação de modelos dinâmicos, análises mais completas e a exportação de resultados em formatos gráficos sem deixar o programa. O último projeto, da geração atual, é um interativo *toolbox* do Matlab<sup>®</sup> chamado MATCONT que é baseado na experiência do desenvolvimento e uso do CONTENT por Dhooge, Govaerts, Kuznetsov, Mestrom, Riet e Soutois (Dhooge *et al.*, 2006).

Para Kasnyk (2007) o problema de computar singularidades de alta ordem pode ser dividido em dois subproblemas, isto é, a geração de um sistema de equações expandido e a solução numérica do sistema não-linear.

A solução do primeiro subproblema requer extensiva manipulação simbólica, especialmente para modelos de processos químicos complexos de alta ordem. Essas manipulações podem não estar longe de serem feitas manualmente, mas é altamente desejável que a geração do sistema expandido seja feita automaticamente pela ferramenta computacional (Kasnyk *et al.*, 2007).

O segundo subproblema é equivalente a encontrar as raízes de um sistema algébrico. A primeira aproximação diz respeito à utilização de métodos de intervalos matemáticos, que garantem a detecção de todas as soluções, mas são aplicáveis somente em sistemas de baixa ordem. Para sistemas maiores o custo computacional torna-se proibitivo devido à explosão combinatória das variáveis. A segunda aproximação utiliza métodos de continuação. Esses algoritmos convergem apenas localmente para a maioria dos casos necessitando de um bom ponto inicial para a geração do diagrama de bifurcação. Para contornar esse problema é feita uma aproximação passo a passo, iniciando com a continuação de uma singularidade de baixa ordem e adicionando um parâmetro ao modelo quando uma singularidade é localizada. Essa aproximação não garante rigidamente a localização do centro da singularidade, mas atualmente é o único método passível de ser aplicado em modelos complexos de alta ordem de processos químicos (Kasnyk *et al.*, 2007).

A continuação numérica é uma técnica para computar consecutivas seqüências de pontos que se aproximam de um ramo desejado. Uma descrição de idéias matemáticas fundamentais relevantes à continuação e análise de bifurcação é apresentada em Krauskopf *et al.* (2007), Kohout *et al.* (2002), Dhooge *et al.* (2006) e Kasnyk *et al.* (2007). Em suma essas idéias são expostas a seguir.

Considere um modelo na forma (2.22), onde  $\alpha$  é um parâmetro que pode ser varrido e  $x$  é o vetor de estado pertencente ao espaço de estado  $R^n$ . Métodos de continuação determinam soluções estáticas de um sistema indeterminado na forma (2.23). A solução desse sistema pode ser parametrizada pela introdução de um parâmetro adicional  $\gamma$  (2.24).

$$\frac{dx}{dt} = f(x, \alpha), \quad x \in R^n \quad (2.22)$$

$$0 = f(x, \alpha) \quad (2.23)$$

$$0 = f(x(\gamma), \alpha(\gamma)), \quad 0 \leq \gamma \leq \gamma_{\max} \quad (2.24)$$

O caminho da solução numérica ao longo do parâmetro  $\gamma$  é construído através de algoritmos de predição e correção. O passo preditor dá uma primeira estimativa do próximo ponto na curva de soluções enquanto que o passo corretor encontra a solução exata partindo do resultado da predição.

O controle do tamanho de passo ( $h$ ) é uma etapa de grande importância nesses algoritmos. Passos muito pequenos podem significar trabalho computacional desnecessário e passos muito grandes podem negligenciar informações referentes às curvas. Um método relativamente simples e seguro é o controle dependente da convergência. Se ao computar a próxima solução usando o passo  $h_i$  houver convergência, então  $n$  denota o número de interações de Newton necessárias. O novo tamanho de passo  $h_{i+1}$  será baseado em  $h_i$ ,  $n$  e parâmetros de incremento ou decremento do passo.

Na etapa de correção, para encontrar o ponto  $x_{i+1}$  na curva, é utilizado um procedimento de Newton, com parametrização baseada no método *pseudo-arclength continuation*. Uma segunda técnica, comumente utilizada é a continuação de Moore-Penrose. Mais detalhes e informações, sobre os fundamentos matemáticos e implementações dessas técnicas, são encontradas nas referências supracitadas.

Castillo (2004) apresenta, em seu trabalho, métodos de detecção e computação de pontos de bifurcação. Tradicionalmente a detecção de pontos especiais é feita através do monitoramento de funções teste. Uma função teste é uma função  $\tau(x, \alpha)$  que permite o reconhecimento de características especiais de um determinado ponto. A mudança de sinal, em uma dessas funções, indica o surgimento de um ponto de bifurcação. Por exemplo, a detecção de pontos críticos pode ser feita através da análise do determinante da matriz Jacobiana do sistema  $\tau(x, \alpha) = \det[J(x, \alpha)]$ . Mesmo para sistemas pequenos essa função teste não é recomendada, já que o determinante de uma matriz não mede o condicionamento da mesma. Em suma a singularidade de matrizes Jacobianas deve ser testada por métodos diferentes da análise do seu determinante. Algumas alternativas são as análises do número de condicionamento ou o cálculo de autovalores próximos de zero.



# Capítulo 3

---

## Singularidades na Biosíntese de Etanol

*“Podemos considerar o estado do universo como o efeito de seu passado e a causa de seu futuro. Um intelecto que, em um dado instante, conhecesse todas as forças que governam a natureza e as posições de suas partículas, se esse intelecto fosse também vasto o suficiente para analisar essas informações, compreenderia em uma única formulação os movimentos dos maiores corpos do universo e os do menor átomo; para tal intelecto nada seria incerto e o futuro, assim como o passado, estariam evidentes a seus olhos.”*

Pierre Simon Laplace (★ 1749 - † 1827)

### 3.1 Bifurcação em processos químicos e bioquímicos

Nas últimas décadas, a literatura relativa a comportamentos dinâmicos de sistemas quimicamente reativos mostra que a teoria da bifurcação representa uma indispensável ferramenta para a análise de processos não-lineares complexos.

Um grande problema no projeto e análise de plantas químicas é a determinação de estados estacionários. O interesse, relativo aos estados estacionários, está em se produzir um retrato do comportamento do sistema para uma ampla faixa de regiões operacionais. Isto é habitualmente chamado de diagrama de bifurcação (Berezowski, 2000) ou diagrama de operação (Pavlou, 1999). Este diagrama é particularmente usual quando se almeja confrontar observações experimentais com predições matemáticas, possibilitando avaliar os efeitos das condições operacionais no desempenho dinâmico de reatores e biorreatores. Segundo Pavlou (1999), o primeiro emprego da análise não-linear foi realizado por Jost *et al.*, em 1973, no estudo da dinâmica de interação predador-presa em um fermentador de laboratório.

A simulação dinâmica de modelos não-lineares pode ser uma ferramenta pouco eficaz para a análise de seus comportamentos. Em processos como fermentações, as simulações dinâmicas são ineficientes, inconclusivas e podem não ser aptas a localizar singularidades responsáveis por comportamentos dinâmicos como bifurcações e caos. Por exemplo, as simulações nunca convergem para soluções instáveis, a escolha das condições iniciais pode ocultar equilíbrios estáveis e em geral são necessárias muitas simulações para se determinar o comportamento global do processo frente a um parâmetro. Assim, algumas particularidades, de considerada relevância, podem ser negligenciadas devido às restrições de análises via simulação dinâmica (Garhyan *et al.*, 2003). Para suprir essa deficiência, a análise de bifurcação surge como uma poderosa ferramenta capaz de proporcionar uma caracterização mais eficiente e completa do modelo. Na realidade o melhor método para a avaliação do comportamento de modelos complexos está em associar a simulação dinâmica e a análises de bifurcação (Zhang e Henson, 2001).

A análise não-linear é importante também no sentido de detectar o nível de dificuldade operacional de pontos de equilíbrio (Gamboa-Torres e Flores-Tlacuahuac, 2000). Por exemplo, em alguns casos pode ser mais apropriado operar um reator ao redor de um estado instável embutido em uma região de múltiplas soluções. A operação neste ponto instável pode

ser mais conveniente se a conversão é mais atrativa neste local. No entanto, o padrão dos ramos está sujeito às características e considerações da modelagem, sendo que a representatividade dos resultados está intrinsecamente ligada à qualidade do modelo matemático. Além do mais, diagramas de bifurcação permitem um melhor entendimento da influência de parâmetros de projeto e dimensionamento no surgimento de múltiplos estados estacionários. Assim, pode auxiliar na etapa de projeto para prever comportamentos dinâmicos e singularidades, eliminando características prejudiciais à capacidade operacional de controle (Russo e Bequette, 1998).

Características como bifurcações Hopf, multiplicidade de entrada/saída e o surgimento de ramos operacionais estáveis/instáveis são comuns em reatores do tipo CSTR (*continuous stirred tank reactors*), seja com sistema reacional químico ou biológico. Multiplicidade de entrada ocorre quando diferentes valores da variável manipulada (escolhida como entrada do sistema) produzem o mesmo valor na variável de saída. A multiplicidade de saída ocorre quando um mesmo valor de uma variável de entrada produz diferentes saídas no sistema (Gamboa-Torres e Flores-Tlacuahuac, 2000).

O surgimento de múltiplos estados estacionários, em sistemas quimicamente reativos, foi primeiramente observada por Liljernoth em 1919. No entanto, o grande interesse em relação ao fenômeno em reatores químicos se deu na década de 50, por influência das escolas de Minnesota e Praga (Garhyan *et al.*, 2003). Na mesma época, o bioquímico russo Boris Belousov estudava processos metabólicos celulares, quando se deparou com uma surpreendente descoberta. Ao misturar ácido cítrico e íons bromato em uma solução de ácido sulfúrico, catalisado por cério, observou que a coloração amarela da mistura tornava-se desbotada e voltava a ficar amarelada por dezenas de vezes até atingir o equilíbrio (Strogatz, 1994). Atualmente não é surpresa que reações químicas e bioquímicas possam oscilar espontaneamente. Muitas investigações em bioprocessos têm revelado experimentalmente a presença de oscilações prolongadas em fermentadores. As relações matemáticas desenvolvidas para esses processos têm mostrado concordância satisfatória com observações experimentais, capturando em detalhes as singularidades existentes (Garhyan *et al.*, 2003).

### 3.2 Combustíveis alternativos: bioetanol

A queima de combustíveis fósseis acarreta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. Atualmente o consumo mundial atingiu os 1.000 barris de petróleo por segundo (França, 2008; OPEC, 2008). A emissão de dióxido de carbono, proveniente da reação de combustão, é um dos principais responsáveis pelo aquecimento global, por contribuir com o avanço do efeito estufa. A substituição dos combustíveis fósseis por renováveis atenuaria o aumento da temperatura do globo terrestre, já que a geração/consumo de CO<sub>2</sub> é cíclica para esses combustíveis. Isto significa que o dióxido de carbono gerado na sua queima é consumido pelos vegetais no processo de fotossíntese. Atualmente o etanol e o biodiesel são os combustíveis, de origem renovável, mais promissores quando a questão é a migração da matriz energética mundial. Em especial, a indústria sucroalcooleira, no Brasil, mostra-se interessante pelo fato de que reduz os gases do efeito estufa em aproximadamente 20% (Porto, 2005).

O etanol apresenta duas grandes vantagens em relação ao biodiesel. A primeira delas diz respeito ao balanço energético produtivo. Segundo Macedo (1998), em média para cada unidade de energia aplicada na produção do etanol, a partir da cana de açúcar, são geradas aproximadamente nove unidades de energia com o álcool produzido. Neste balanço está incluída a utilização do bagaço, resultante da extração do caldo de cana, na geração de energia elétrica. O balanço de energia para o biodiesel e para o álcool etílico produzido do milho aproxima-se de um, ou seja, apenas uma unidade de energia é gerada para cada unidade utilizada na produção (França, 2008).

A segunda vantagem do álcool etílico diz respeito ao mercado consolidado do insumo. A fermentação alcoólica é uma tecnologia bem desenvolvida e o exemplo brasileiro comprova o sucesso de sua utilização como combustível.

O etanol gerado no continente americano representa mais de dois terços de toda produção mundial. Em 1998 foram produzidos 31,2 bilhões de litros do combustível em todo mundo, sendo que 20,3 bilhões de litros foram produzidos nas Américas (Ferreira, 2003 *apud* Berg, 1999). Atualmente o Brasil produz cerca de 21,5 bilhões de litros de etanol da cana de açúcar e os Estados Unidos 24,5 bilhões de litros do milho, soma que representa 85% da produção mundial (França, 2008). Os números revelam o grande crescimento do interesse

mundial no biocombustível nos últimos 10 anos. A maior parcela responsável por isso se dá pelo fato de que o maior consumidor de combustíveis do mundo, os EUA, se renderam às vantagens do etanol. Hoje o investimento americano em pesquisa, para o desenvolvimento tecnológico da produção de etanol, é de 1,5 bilhões de dólares por ano (o equivalente a 15 vezes mais que o investimento brasileiro). O foco das pesquisas norte americanas está no desenvolvimento de uma tecnologia para a produção de etanol através de matéria prima celulósica. Em suma, é um processo que visa transformar a celulose, material orgânico mais abundante do planeta, em açúcar para posterior fermentação (Teixeira Jr. e Cesar, 2007).

O grande investimento do Brasil na tecnologia de síntese de etanol se deu na década de 70, quando o país se viu obrigado a buscar substitutos para os combustíveis derivados de petróleo, devido à crise energética mundial da época. Hoje, o Brasil é o país com a maior tecnologia de processo fermentativo alcoólico do mundo e possui um mercado garantido devido à adição do álcool anidro à gasolina e ao desenvolvimento do motor multicomcombustível (Porto, 2005). Entretanto, os EUA são fortes candidatos a ocupar a posição de liderança tecnológica nos próximos anos devido ao desenvolvimento do processo de produção de álcool através da celulose.

Além da utilização como combustível, o álcool etílico tem aplicações na fabricação de detergentes, adesivos, pesticidas, explosivos, cosméticos, corantes, produtos farmacêuticos, etc. (Black, 1999), o que o torna um produto altamente flexível. No patamar tecnológico atual, novos termos como biorefinarias e alcoolquímica (o equivalente a petroquímica) vêm tomando espaço para descrever a fabricação de produtos plásticos e resinas do álcool. Como exemplo pode-se citar a substituição da nafta por etanol para a produção de policloreto de vinila (PVC) (França, 2008).

### **3.2.1 Processo produtivo**

O etanol pode ser obtido de três maneiras: por destilação, via sintética ou fermentativa (Lima *et al.*, 2001). No Brasil, a rota mais usual é a fermentativa. A obtenção através de destilação só tem significado em algumas regiões vinícolas para o controle de determinadas castas de vinho. A via sintética, que gera o álcool etílico a partir de hidrocarbonetos, só é economicamente atrativa em países com grandes reservas de petróleo e avançada indústria

petroquímica. A via fermentativa é a maneira mais importante para a obtenção do etanol no país, porque as matérias-primas disponíveis são abundantes e diversificadas devido às peculiaridades climáticas e territoriais encontradas.

As matérias-primas para a fermentação podem ser amiláceas e feculentas, açucaradas ou celulósicas. As de origem amiláceas e feculentas requerem uma etapa de hidrólise, a sacarificação, na qual o amido é transformado em açúcar fermentescível. Isso dificulta o processo industrial e restringe a fermentação de cereais à produção de bebidas no Brasil. As matérias celulósicas são vultuosas, mas a produção de etanol ainda não é viável economicamente através desse processo devido às restrições tecnológicas na etapa de hidrólise, necessária a sacarificação. Esse fato associado aos baixos teores de açúcares obtidos na hidrólise da celulose, dificulta a consolidação industrial da fermentação celulósica (Lima *et al.*, 2001). No Brasil a cana-de-açúcar é a matéria-prima de maior importância econômica para a produção de etanol industrial. O açúcar predominante neste agro-insumo é a sacarose, composta primordialmente de glicose e frutose em proporções equivalentes.

A obtenção do álcool, através de fermentação, é constituída de três etapas fundamentais: o preparo do substrato, a fermentação e a destilação. A primeira fase é o tratamento da matéria-prima para a extração dos açúcares fermentescíveis e é distinto para os diferentes materiais utilizados. A fermentação é a etapa de transformação dos açúcares em etanol e dióxido de carbono. Enfim, a destilação consiste em duas operações: a primeira refere-se à retirada de uma mistura hidroalcoólica impura do fermentado e a segunda na purificação dessa mistura.

Mais precisamente, o termo fermentação, derivado do latim *fervere*, significa ferver e descreve a aparência da ação de fermentos em açúcares. Este aspecto é devido à liberação de bolhas de dióxido de carbono causadas pelo catabolismo anaeróbio dos açúcares presentes no substrato (Stanbury *et al.*, 1995). O termo tem sido utilizado industrialmente para descrever qualquer síntese de produtos através da utilização de microorganismos. O processo de fermentação inclui três configurações operacionais típicas: batelada, batelada alimentada e contínua. A fermentação batelada processa um grande volume de meio contendo nutrientes e substrato. Nesta configuração a taxa de crescimento microbial e síntese bioquímica aumentam até atingir um ápice e após esse máximo tendem a decair até o final da operação. É o processo fermentativo mais básico e não é frequentemente praticado em escala industrial. A operação

em batelada alimentada visa aumentar a eficiência da fermentação e é caracterizada pela baixa concentração de componentes no meio inicial. Após certo crescimento, dos microorganismos, é adicionado substrato ao meio, de modo que a biosíntese metabólica seja conduzida com o incremento desejado. A maioria das fermentações industriais é feita desta maneira. Na operação em modo contínuo uma corrente de entrada alimenta o fermentador na mesma taxa em que uma corrente de saída remove o fermentado, sem que o volume do reator seja alterado. Por ser um processo contínuo permite melhorias na produtividade e diminui o investimento em equipamento por não necessitar de vultuosas dimensões como processos batelada. Contudo, apresenta desvantagens como, por exemplo, dificultar produções em pequena escala, além do que a operação estéril e a manutenção são mais desafiadoras do que nos outros modos operacionais (Oka, 1999).

As enzimas, grupo de substâncias orgânicas de natureza geralmente protéica, são os catalisadores das reações de fermentação. O histórico das transformações fermentativas, através do uso de enzimas puras ou preparos enzimáticos industriais, mostra evoluções em larga escala, na ausência de microorganismos, com vantagens sobre o controle do processo (Reguly, 1996). Mesmo assim os processos com bactérias e leveduras são, ainda, preponderantes.

Como resultado do mecanismo enzimático, o metabolismo celular dos microorganismos remete à classificação dos mesmos em relação à aerobiose ou anaerobiose do processo fermentativo. Em qualquer um dos casos os microorganismos extraem energia da oxidação da matéria orgânica, que é fundamentalmente um processo de desidrogenação desta. Em geral, os processos anaeróbios, são normalmente mais interessantes, pois cada célula rende maior quantidade de produtos. Esses processos são constituídos de nove reações enzimáticas diferentes acopladas, formando a via glicolítica anaeróbia de Emden-Meyerhof. Nas transformações aeróbias a via glicolítica é chamada de ciclo de Krebs (Reguly, 1996).

Os microorganismos utilizados na fermentação são responsáveis pelas características do processo de obtenção do álcool etílico. Algumas particularidades buscadas são: a alta conversão por unidade de substrato assimilado, alta capacidade de fermentação, termo tolerância, estabilidade e tolerância às concentrações de etanol, substrato e a baixos valores de pH. As leveduras e as bactérias são microorganismos amplamente utilizados para a produção industrial do etanol. Entre tais destacam-se as leveduras *Saccharomyces cerevisiae*,

*Saccharomyces uvarum (carlsbergensis)*, *Schizosaccharomyces pombe* e *Kluyveromyces* e as bactérias *Zymomonas mobilis*, *Clostridium sporogenes*, *Clostridium thermohydrosulfuricum* e *Thermoanaerobacter athanolicus* (Kosaric e Vardar-Sukan, 2001). Dentre as diversas opções citadas a *Saccharomyces cerevisiae* é o microorganismo tradicionalmente mais utilizado na produção industrial de etanol.

Novos métodos de obtenção do etanol têm sido desenvolvidos como, por exemplo, a partir da extração da celulose da madeira, digerida em açúcares e fermentada por bactérias termofílicas do gênero *Clostridium*. Segundo Black (1999) e Atlas (1997), esse microorganismo possibilita o trabalho em altas temperaturas, que permite a utilização de menos energia na purificação do álcool, e sua taxa metabólica é mais rápida em comparação com outros fermentos. Outro método emprega a bactéria *Zymomonas mobilis*, que apresenta alta capacidade de fermentação (Medigan *et al.*, 2000), podendo fermentar açúcares duas vezes mais rápido do que as leveduras (Najafpour, 2007; Leão, 2005; Black, 1999; Atlas, 1997). Nas últimas três décadas pesquisadores tem reivindicado a substituição da clássica *Saccharomyces cerevisiae* pela *Zymomonas mobilis*, alegando que a bactéria possui “características fermentativas superiores” às leveduras (Bai *et al.*, 2008).

### 3.2.2 A levedura *Saccharomyces cerevisiae*

Os fungos são seres eucarióticos, ou seja, o núcleo celular de tais microorganismos é rodeado por uma membrana e apresenta vários organelos de forma ordenada. Por muito tempo, os fungos foram considerados vegetais, contudo por volta de 1969 passaram a ser classificados em um reino a parte devido a algumas características próprias que os diferenciam das plantas. Por exemplo, não sintetizam clorofila, sendo assim não são capazes de fazer fotossíntese e armazenam glicogênio como material de reserva ao invés de amido podendo ser encontrados no ar, solo, água, vegetais e animais. Morfologicamente é conveniente distinguí-los em leveduras e bolores. Os bolores apresentam forma filamentosa constituída de células multinucleadas chamadas de hifas; ao conjunto de hifas dá-se o nome micélio. As leveduras são geralmente unicelulares, de forma esférica, elíptica ou filamentosa sendo que o tamanho pode variar de 1,0 a 5,0 µm de diâmetro e 5,0 a 30,0 µm de comprimento (Alterthum, 2001). As leveduras podem se reproduzir de três maneiras. O

método mais comum é através de gemulação (brotamento), onde uma nova célula brota do núcleo até a membrana celular gerando uma protuberância na levedura-mãe. Durante sua vida, uma célula madura é capaz de gerar, em média, 24 células-filhas. Outra forma de reprodução é a esporulação, onde há formação de esporos sexuais que permitem combinações genéticas, mutações, hibridação e seleção. Esses processos permitem as mudanças evolutivas dos microorganismos. No seu ciclo evolutivo, algumas leveduras, como as *Saccharomyces cerevisiae* podem gerar esporos sexuais reproduzindo-se através da fusão de esporos. Também pode ocorrer a reprodução por fissão, onde a levedura se alonga e o núcleo é dividido em duas células-filhas (Leão, 2005).

A utilização de levedo, com finalidades industriais, iniciou-se por volta de 1781 na produção de bebidas. Neste período, os holandeses estudavam as leveduras de fermentação para a produção de gim, enquanto que os ingleses produziam fermento de panificação. A evolução de processos fermentativos, envolvendo leveduras, passou por Pasteur que constatou um maior rendimento, na geração de biomassa, nos processos aeróbios. Entre 1916 e 1925 iniciou-se o chamado processo moderno de produção de leveduras através de processos descontínuos alimentados. Atualmente, os estudos sobre a citologia de leveduras são feitos através de diversas técnicas de microscopia. O gênero *Saccharomyces* é considerado o mais conhecido e estudado entre as leveduras, devido a sua aplicação na panificação, fabricação de vinho e outras bebidas alcoólicas (Leão, 2005). A produção de álcool etílico é outro importante emprego da levedura, visto que o etanol é um combustível alternativo renovável que vem se tornando cada vez mais atrativo.

A *S. cerevisiae* é uma levedura que geralmente apresenta-se na forma esférica unicelular. Como a maioria dos microorganismos, metaboliza a glicose pela via Embden-Meyerhof (Lin e Tanaka, 2005). As hexoses, monossacarídeos de 6 carbonos (em geral  $C_6H_{12}O_6$ ), são reagentes primários no metabolismo da fermentação alcoólica e seu rendimento estequiométrico é de 0,511 grama de etanol por grama de hexose. Todavia, reações secundárias resultam na redução do rendimento teórico, sendo que a presença de fibras, gomas, leveduras selvagens, etc. podem reduzir o rendimento industrial em até 90%. O principal objetivo da levedura, ao metabolizar anaerobicamente o açúcar, é gerar adenosina trifosfato (ATP) que é um nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia empregada na realização de diversos trabalhos fisiológicos e biossínteses necessárias à manutenção da vida, crescimento e multiplicação dos microorganismos. O etanol e o gás

carbônico são resultantes da excreção microbial e não possuem utilidade metabólica para a célula em anaerobiose (Lima *et al.*, 2001). Na fermentação alcoólica com *S. cerevisiae*, o etanol passa a ter efeito inibitório na taxa de crescimento celular acima de 15 g/L e a concentração máxima, acima da qual as células não crescem, é de 112 g/L. A partir de 115 g/L a produção do álcool é completamente inibida (Porto, 2005 *apud* Luong, 1985). A inibição pelo produto é menos tóxica quando comparada à inibição causada pelo substrato. Isso porque as altas concentrações de substrato alteram a rota metabólica e desativam algumas enzimas importantes. O efeito inibidor causado pelo substrato é percebido quando a concentração supera 150 g/L (Porto, 2005 *apud* Thatipalama *et al.*, 1992).

### 3.2.3 A bactéria *Zymomonas mobilis*

A célula bacteriana apresenta características dos seres procarióticos, isto é, o material genético da célula não é separado do citoplasma por uma membrana nuclear. Seu processo reprodutivo é feito, na grande maioria dos casos, por divisão binária simples, na qual uma célula divide-se ao meio após atingir determinado tamanho. Tipicamente, o formato assumido por tais microorganismos, é esférico, cilíndrico ou espiralado. O diâmetro das bactérias esféricas varia entre 0,5 e 4,0  $\mu\text{m}$ , enquanto que o comprimento das cilíndricas raramente ultrapassa 19,0  $\mu\text{m}$ . A morfologia bacteriana pode ser melhor observada quando as bactérias apresentam-se coradas. O método de coloração de Gram é o mais utilizado, sendo que permite uma divisão em dois grandes grupos: gram-positivas e gram-negativas, dependendo das características da parede celular do microorganismo (Alterthum, 2001).

A *Zymomonas mobilis* é uma bactéria gram-negativa que produz etanol anaerobicamente a partir de glicose pela via Entner-Doudoroff (via glicolítica anaeróbia restrita a procariontes) (Lee e Huang, 2000). Sua existência foi relatada pela primeira vez por dois microbiologistas ingleses, Parker e Rillier, no início do século XX, que a chamavam “bactéria da doença da cidra” (vinho de maçã). Estudos desse microorganismo revelaram diversas propriedades terapêuticas, todavia as pesquisas a seu respeito ficaram sem grandes evoluções, devido às dificuldades de se isolar a bactéria. Em 1950 o cientista brasileiro Oswaldo Gonçalves de Lima trouxe do México ao Brasil a bactéria isolada e a armazenou para futuras pesquisas sobre fermentações e produção de antibióticos. O pesquisador foi o

segundo a conseguir isolar o microorganismo. Entretanto, as pesquisas não evoluíram nos anos seguintes. Por volta de 1975, um trabalho realizado por cientistas da Universidade de Sidney, na Austrália, utilizando a *Z. mobilis* para produção de álcool, reativou o interesse pela bactéria no Brasil. Estudos sobre a fermentação, utilizando melão e caldo de cana com o emprego de *Zymomonas mobilis*, foram iniciados e comparados com resultados típicos da fermentação com *Saccharomyces cerevisiae*. Verificou-se que o rendimento das bactérias era menor do que aqueles apresentados pelas leveduras, porque a fermentação da sacarose produzia a levana e o sorbitol, dois subprodutos que provocam a queda do rendimento fermentativo. Desta forma foi concluído que a utilização dessa bactéria, no Brasil, não era vantajosa devido às características da matéria-prima abundante, a sacarose da cana-de-açúcar. Quando o substrato é glicose, a *Z. mobilis* apresenta uma grande vantagem produtiva sobre a *S. cerevisiae*, que é a capacidade de fermentar aproximadamente duas vezes mais rápido (Najafpour, 2007; Leão, 2005; Black, 1999; Atlas, 1997). Isso se dá em consequência da sua via glicolítica que lhe proporciona características únicas, resultando na produção de menos biomassa e mais álcool do que as leveduras (Lin e Tanaka, 2005). Além do mais, conforme apontado por Gunasekaran e Raj (1990), a *Z. mobilis* apresenta necessidades nutricionais simples e maior tolerância ao etanol do que a maioria das leveduras.

Na África e na Ásia a *Zymomonas mobilis* ocupa uma posição industrial similar a que a *Saccharomyces cerevisiae* ocupa na Europa e América do Norte. A *Z. mobilis* geralmente não é o único microorganismo empregado em processos fermentativos, entretanto frequentemente é o organismo predominante e responsável pela maior parte da produção de etanol. Apresenta boa tolerância às altas concentrações de etanol (acima de 120 g/L) (Lin e Tanaka, 2005) e de substrato (Najafpour, 2007). O fato de ser uma bactéria gram-negativa a torna mais atrativa, já que esse tipo de microorganismo permite manipulações genéticas mais rápidas (Medigan *et al.*, 2000).

Embora tenha sido apontada por pesquisadores como a melhor solução na produção industrial de etanol, nas décadas de 70 e 80, não foi bem aceita devido ao fato de fermentar somente glicose, frutose e sacarose (Lin e Tanaka, 2005). Além disso, as altas taxas de conversão do microorganismo só são conseguidas utilizando-se glicose. A eficiência do processo é reduzida significativamente, quando o substrato da fermentação é sacarose ou frutose, devido à formação de subprodutos. Contudo, melhoras na produção de etanol,

buscando minimizar a formação de subprodutos, a partir do uso de invertase para hidrólise da sacarose são apontadas por Lee e Huang (2000).

Uma peculiaridade interessante da fermentação com essa bactéria é o surgimento de comportamentos oscilatórios sob determinadas condições operacionais. Este comportamento é referenciado por inúmeros autores (Elnashaine *et al.*, 2006; Maheca-Botero *et al.*, 2006; Garhyan e Elnashaine, 2004; Garhyan *et al.*, 2003; Bruce *et al.*, 1991) e o seu surgimento se dá a partir da interação entre a taxa de crescimento das células e a produção de etanol. Maheca-Botero *et al.* (2006) mostram que a operação em estados periódicos pode resultar em uma maior conversão global quando comparada com a operação no correspondente estado estacionário. Os autores ainda mostram, em seu trabalho, que a remoção de etanol do reator por membranas elimina o comportamento oscilatório, ou seja, a membrana atua como estabilizador para o biorreator. Garhyan e Elnashaine (2004) usaram análises de bifurcação para mostrar a existência de comportamentos caóticos, sob determinadas faixas operacionais, e afirmam que algumas vezes a produtividade média de um fermentador, sob tais condições, é maior do que a operação em seu correspondente estado estacionário. Além de características caóticas e oscilatórias, os autores também constataram a existência de múltiplos estados estacionários e regiões operacionais instáveis. Tais observações revelam o vasto comportamento complexo de um sistema de fermentação com o emprego da bactéria *Z. mobilis*.

Mesmo que a fermentação alcoólica através de *Saccharomyces cerevisiae* seja a mais utilizada industrialmente hoje, a questão da escolha da tecnologia mais apropriada ainda necessita de análises mais profundas, já que há divergências, por parte de pesquisadores, em relação ao assunto. A elevada taxa produtiva da *Zymomonas mobilis*, fermentando glicose, associada aos avanços tecnológicos da hidrólise como pré-processo álcool-fermentativo e ao excêntrico comportamento não-linear proporcionado pelas bactérias, tornam relevante o estudo da *Z. mobilis* como uma alternativa propícia frente à permuta tecnológica na cadeia produtiva do etanol.

### 3.3 Modelos matemáticos

Para o entendimento de propriedades quantitativas de processos são utilizadas descrições matemáticas. Essas descrições, chamadas de modelos matemáticos, são abstrações de processos reais que permitem a caracterização do seu comportamento quando suas entradas são conhecidas. Os modelos são basicamente divididos em três grupos: os teóricos, fenomenológicos ou constitutivos, formam modelos baseados puramente em princípios físicos e químicos; os empíricos, obtidos através de relações de dados do processo; e os modelos semi-empíricos, que combinam fundamentos teóricos e aproximações empíricas (Mikles e Fikar, 2007). Os modelos fenomenológicos possuem capacidades extrapolativas, ao contrário dos empíricos que são interpolativos tornando a faixa de validade restrita a faixa de dados utilizados no seu desenvolvimento (Bequette, 1998).

É rara a existência de um único modelo que descreva um determinado processo. Em geral a complexidade do modelo depende da finalidade do seu uso. Por exemplo, se apenas uma aproximação do resultado for suficiente, então um modelo simplificado pode ser utilizado (Bequette, 1998). O desenvolvimento de um modelo rigoroso, que leve em consideração todos os fenômenos envolvidos a nível microscópico, em geral é tão complexo que o tempo necessário a sua formulação torna-se muito longo e a sua resolução possivelmente impraticável (Luyben, 1996). Sendo assim faz-se necessário um compromisso entre uma descrição rigorosa e uma resposta adequada. Isso envolve uma série de considerações com objetivo de simplificação. No artigo *Modeling in Chemical Engineering* publicado em 2002, Levenspiel cita uma passagem da monografia de Denbigh (1951), que conduz a idéia de que a abstração da complexidade do mundo real, através de considerações de situações mais ou menos idealizadas, é sempre necessária na ciência com a finalidade de permitir a análise dos fenômenos desejados.

Certamente o resultado mais importante, no desenvolvimento de modelos matemáticos em engenharia química, está no entendimento do comportamento do processo proporcionado pelos mesmos. As relações de causa-efeito entre as variáveis podem ser vistas de forma mais clara. Segundo Luyben (1996), os modelos matemáticos podem ser úteis em pesquisas e no desenvolvimento de plantas, como por exemplo:

1. Pesquisa e desenvolvimento: determinação de mecanismos cinéticos e parâmetros através de dados laboratoriais ou de plantas piloto; estudo dos efeitos de diferentes condições operacionais para otimização e controle; auxílio em cálculos de *scale-up*.
2. Projeto: permite flexibilidade no dimensionamento e na determinação do melhor arranjo dos equipamentos no processo; facilita a análise de interações entre várias partes de uma planta, principalmente quando existe integração mássica e energética; proporciona simulações de *start up*, *shutdown* e situações de emergência; além de auxiliar na avaliação de estruturas e estratégias de controle.
3. Operação: ajuda no diagnóstico de problemas de controle e processo; permite o treinamento de operadores; é imprescindível na otimização operacional da planta; é mais seguro, barato e rápido no estudo do comportamento da planta quando comparado a testes experimentais, desde que o modelo seja devidamente validado.

Embora a engenharia bioquímica englobe diversos processos, como a transferência de massa e calor, a pesquisa em modelagem matemática citada na literatura técnica especializada refere-se fundamentalmente às reações biológicas e, recentemente, às reações que ocorrem no interior das células. Em razão da complexidade do processo real (que envolve leis físico-químicas, bioquímicas e genéticas), somada às limitações matemáticas, os modelos, em geral, fornecem uma predição consistente somente para algumas propriedades (Bonomi e Schmidell, 2001). Inúmeras características dos processos fermentativos tornam o desenvolvimento de modelos matemáticos rigorosos uma tarefa árdua. Entre essas pode-se citar: as baixas velocidades de reação, a complexidade da mistura reagente e da capacidade do sistema de sintetizar seu próprio catalisador, ausência de sensores para automação em tempo real, problemas de esterilidade, entre outros.

Modelos rigorosos, que consideram as células dos microorganismos como indivíduos distintos com propriedades únicas e levam em conta variações intracelulares e extracelulares, são conhecidos como modelos estruturados e segregados. Modelos mais simples, chamados não-segregados, podem ser formulados negligenciando-se as variações químicas intracelulares. Se a heterogeneidade da população celular for desconsiderada, então o modelo é dito não-estruturado. A modelagem mais simples origina os chamados modelos não-estruturados e não-segregados (Garhyan e Elnashaie, 2004).

Diversos modelos para a fermentação contínua de glicose, com a bactéria *Zymomonas mobilis*, são propostos na literatura. Alguns desses são: o não-segregado e estruturado de Jöbses *et al.* (1986), que divide a biomassa em dois compartimentos e introduz um componente chave, que leva em consideração a influência da concentração de produto do meio reativo; o estruturado de Ghommidh *et al.* (1989), que divide a biomassa em três compartimentos: células viáveis, mortas e inviáveis (inaptas para se dividir mas hábeis para produção de etanol); o modelo de Jarsebski (1992) que é uma extensão do modelo de Ghommidh, incluindo inibição por produto e limitações referentes ao substrato; o não-segregado e não-estruturado de Daugulis *et al.* (1997), validado por McLellan *et al.* (1999), que propõe uma aproximação macroscópica incorporando o conceito de taxa de crescimento específica dinâmica (considera o histórico recente de inibições do processo); e o desenvolvido por Lee e Huang (2000), que consiste em um modelo estruturado baseado em análises metabólicas e dados experimentais, para misturas de glicose e frutose.

Neste trabalho o modelo de Jöbses *et al.* (1986) foi utilizado como base de todas as análises apresentadas. Este modelo, experimentalmente validado, tem sido muito utilizado para estudos de comportamentos não-lineares por pesquisadores como Elnashaine *et al.* (2006), Maheca-Botero *et al.* (2006), Garhyan e Elnashaine (2004) e Garhyan *et al.* (2003). Esses autores têm verificado experimentalmente características não-lineares apontadas por análises de bifurcação no modelo de Jöbses *et al.* (1986), mostrando a sua representatividade e capacidade de capturar diversas singularidades de interesse.

### **3.3.1 Modelo de Jöbses *et al.* (1986)**

Em processos fermentativos, a biomassa atua como biocatalisador para a conversão do substrato em produtos. Além disso, é sintetizada pelo processo, o que caracteriza um exemplo de autocatálise. Diversos modelos têm sido propostos para descrever comportamentos oscilatórios da *Zymomonas mobilis* como mencionado anteriormente. O modelo de Jöbses *et al.* (1986) é um modelo não-segregado e estruturado que divide a biomassa em dois compartimentos. Nas equações apresentadas,  $C_i$  representa a concentração mássica do componente  $i$  e  $r_i$  sua taxa de conversão. Os subíndices  $S$ ,  $e$ ,  $x$  e  $P$  referem-se ao substrato

(glicose), a um componente chave  $e$ , a biomassa (*Z. mobilis*) e ao produto (etanol), respectivamente.

A equação (3.1) é um modelo largamente utilizado em modelagem de processos fermentativos e descreve o consumo de substrato pelos microorganismos. É uma equação linear que considera que parte do substrato consumido tem finalidade de manutenção da vida dos microorganismos e parte utiliza o substrato para a produção de biomassa nova. Assim,  $Y_{Sx}$  é o fator de rendimento da conversão de substrato em biomassa,  $m_S$  é um fator de manutenção (Jöbses *et al.*, 1985), onde o primeiro termo considera a taxa de crescimento e o segundo a conservação microbiana. A taxa de crescimento da biomassa é normalmente expressa por (3.2).

$$r_S = \left( \frac{1}{Y_{Sx}} \right) r_x + m_S C_x \quad (3.1)$$

$$r_x = \mu C_x \quad (3.2)$$

A relação entre a concentração de substrato e a taxa de crescimento específico é dada pela equação de Monod (3.3), onde  $K_S$  é a constante de Monod e  $\mu_{max}$  é a taxa específica de crescimento máxima.

$$\mu = \mu_{max} \left( \frac{C_S}{K_S + C_S} \right) \quad (3.3)$$

Jöbses *et al.* (1986) sugerem um modelo estruturado baseado na introdução de um componente chave  $e$  de biomassa que torna a inibição por produto um efeito de influência indireta na fermentação. Mais precisamente, o modelo considera que o etanol causa alterações na taxa de crescimento específica máxima  $\mu_{max}$ . A resposta da taxa de crescimento específica máxima em relação a mudanças em  $C_P$  pode ser percebida ao longo de até 30 horas para a *Z. mobilis*. Assim, supondo que  $\mu_{max}$  é proporcional a um componente chave interno  $e$ , com atividade expressa em termos de concentração, a taxa de formação desse componente é inibida pela concentração de etanol que consequentemente está influenciando  $\mu_{max}$ . A equação (3.4) representa a taxa de formação de  $e$ , que leva em consideração a concentração de substrato, produto e do próprio componente chave  $e$ .

$$r_e = f(C_S)f(C_P)C_e \quad (3.4)$$

A função  $f(C_S)$  é dada pela relação de Monod (3.3) e  $f(C_P)$  é um polinômio de grau dois proveniente de dados experimentais, onde os termos  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são constantes empíricas. Assim, a inibição por produto afeta de forma indireta a fermentação.

$$f(C_P) = k_1 - k_2 C_P + k_3 (C_P)^2 \quad (3.5)$$

O componente  $e$  pode ser expresso como uma fração da biomassa  $x$  como pode ser visto na equação (3.6).

$$y_e = \frac{C_e}{C_x} \quad (3.6)$$

O modelo dinâmico de Jöbses *et al.* (1986) é um modelo de quatro dimensões constituído pelas equações de balanço material (3.7) a (3.10), com os seguintes componentes: substrato ( $S$ ), biomassa ( $x$ ), produto ( $P$ ) e o componente chave ( $e$ ). Na equação (3.10),  $Y_{Px}$  é o fator de rendimento de biomassa em produto, enquanto que  $m_P$  é um fator de manutenção baseado na formação de produto.

$$\frac{dC_S}{dt} = \left( -\frac{1}{Y_{Sx}} \right) \left( \frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) - m_S C_x + D(C_{S_0} - C_S) \quad (3.7)$$

$$\frac{dC_x}{dt} = \left( \frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) + D(C_{x_0} - C_x) \quad (3.8)$$

$$\frac{dC_e}{dt} = (k_1 - k_2 C_P + k_3 C_P^2) \left( \frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) + D(C_{e_0} - C_e) \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \left( \frac{1}{Y_{Px}} \right) \left( \frac{C_S C_e}{K_S + C_S} \right) + m_P C_x + D(C_{P_0} - C_P) \quad (3.10)$$

A conversão de substrato e de produto, definidas respectivamente nas equações (3.11) e (3.12), auxiliam a avaliar o desempenho do fermentador em diferentes condições operacionais.

$$X_S = \frac{(C_{S_0} - C_S)}{C_{S_0}} \quad (3.11)$$

$$Y_P = \frac{(C_P - C_{P_0})}{C_{S_0}} \quad (3.12)$$

Os valores dos parâmetros do modelo apresentados no trabalho de Jöbses *et al.* (1986) e utilizado por Elnashaine *et al.* (2006), Maheca-Botero *et al.* (2006), Garhyan e Elnashaine (2004) e Garhyan *et al.* (2003), podem ser visualizados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Parâmetros do modelo de Jöbses.

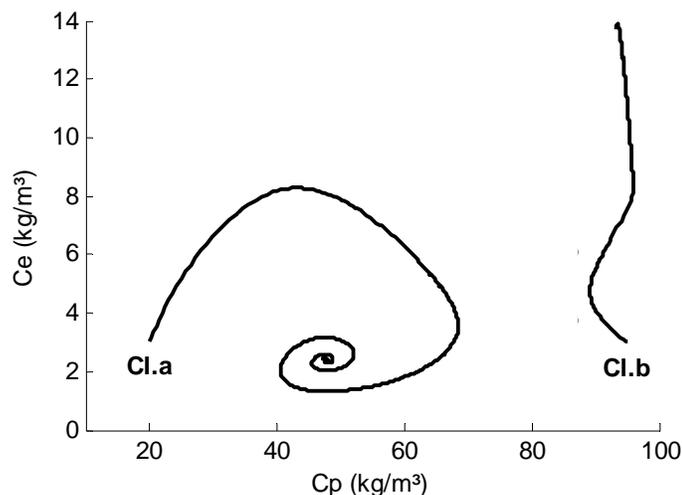
Parâmetro	Valor	Unidade
$C_{P_0}$ – Concentração de produto alimentado	0	$kg / m^3$
$C_{e0}$ – Concentração de produto chave alimentado	0	$kg / m^3$
$C_{x0}$ – Concentração de biomassa alimentada	0	$kg / m^3$
$K_S$ – Constante de Monod	0,5	$kg / m^3$
$k_1$ – Constante empírica	16	$h^{-1}$
$k_2$ – Constante empírica	0,497	$m^3 / kgh$
$k_3$ – Constante empírica	0,00383	$m^6 / kg^2 h$
$m_S$ – Fator de manutenção baseado no consumo de substrato	2,16	$kg / kgh$
$m_P$ – Fator de manutenção baseado na formação de produto	1,10	$kg / kgh$
$Y_{Sx}$ – Fator de rendimento da conversão de biomassa em substrato	0,0244498	$kg / kg$
$Y_{Px}$ – Fator de rendimento da conversão de biomassa em produto	0,0526315	$kg / kg$

### 3.4 Análise de bifurcação do modelo de Jöbses

A caracterização estática/dinâmica do sistema bioreativo foi efetuado a partir de análises de bifurcação, utilizando-se o *continuation toolbox* Matcont, implementado no *software* Matlab<sup>®</sup>. Os parâmetros de bifurcação analisados foram: a taxa de diluição e a concentração de substrato alimentado. Algumas respostas do modelo no tempo, em pontos operacionais comuns e de bifurcação, foram originadas de simulações montadas em Simulink

no Matlab<sup>®</sup>. O método numérico utilizado foi o ode45, um método não rígido de precisão média, baseado na formulação de Runge-Kutta explícito com coeficientes de Dormand-Prince. O método de continuação numérico, implementado no *toolbox* Matcont, necessita dos valores das variáveis de estado e dos parâmetros ( $D$  e  $C_{So}$ ) de um equilíbrio, para iniciar a construção dos diagramas de bifurcação. Sendo assim, simulações foram feitas de modo a identificar estados estacionários necessários à inicialização do algoritmo.

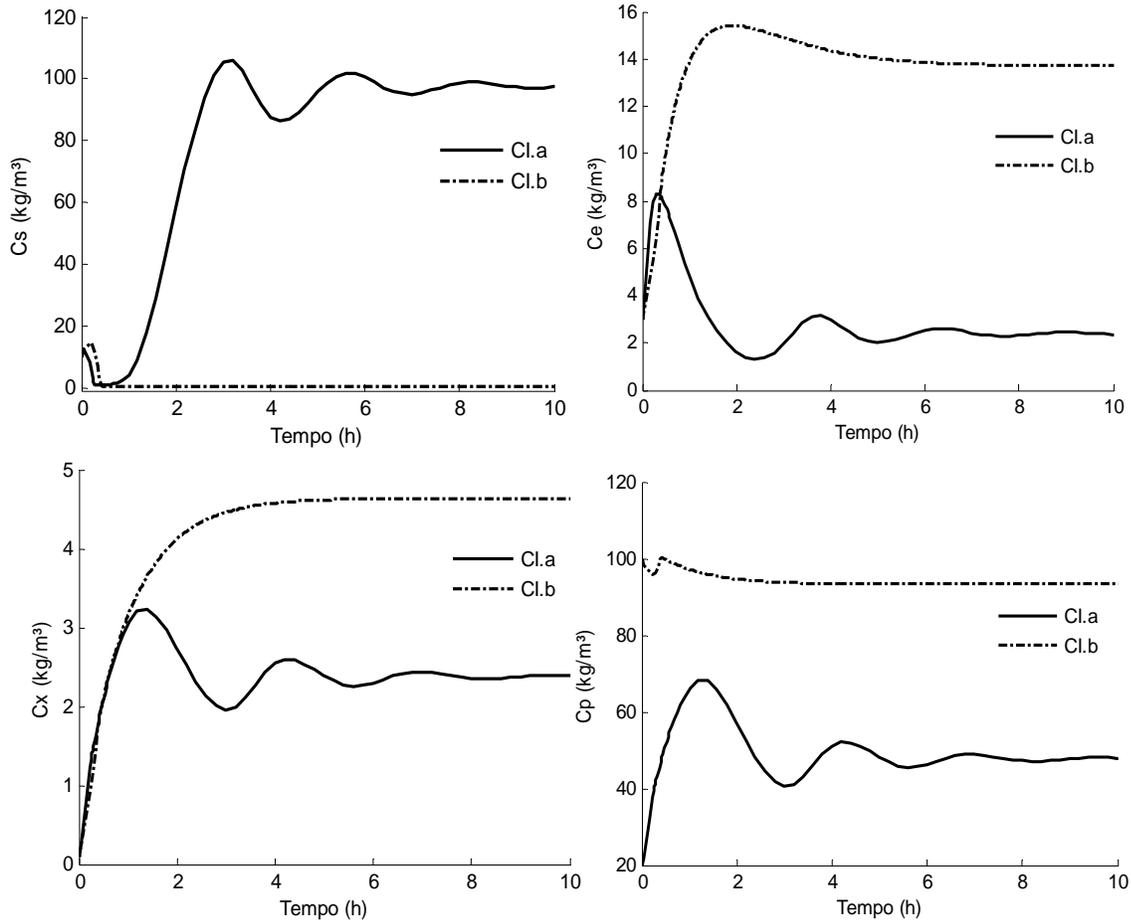
Segundo alguns estudos, em certas regiões operacionais o sistema apresenta multiplicidade de saída (Elnashaine *et al.*, 2006; Maheca-Botero *et al.*, 2006; Garhyan e Elnashaine, 2004; Garhyan *et al.*, 2003). Mais precisamente, três ramos de soluções surgem, sendo que dois desses abrangem conjuntos de soluções estáveis (a Figura 3.1 ilustra a biestabilidade para duas CIs). O ramo de estados estacionários instáveis liga-se diretamente a um dos ramos estável. Sendo assim, para se traçar um diagrama de bifurcação são necessárias no mínimo duas soluções estacionárias, uma em cada região estável.



**Figura 3.1:** Diagrama de fase: biestabilidade ( $C_{So} = 200 \text{ kg/m}^3$  e  $D = 1 \text{ h}^{-1}$ ).

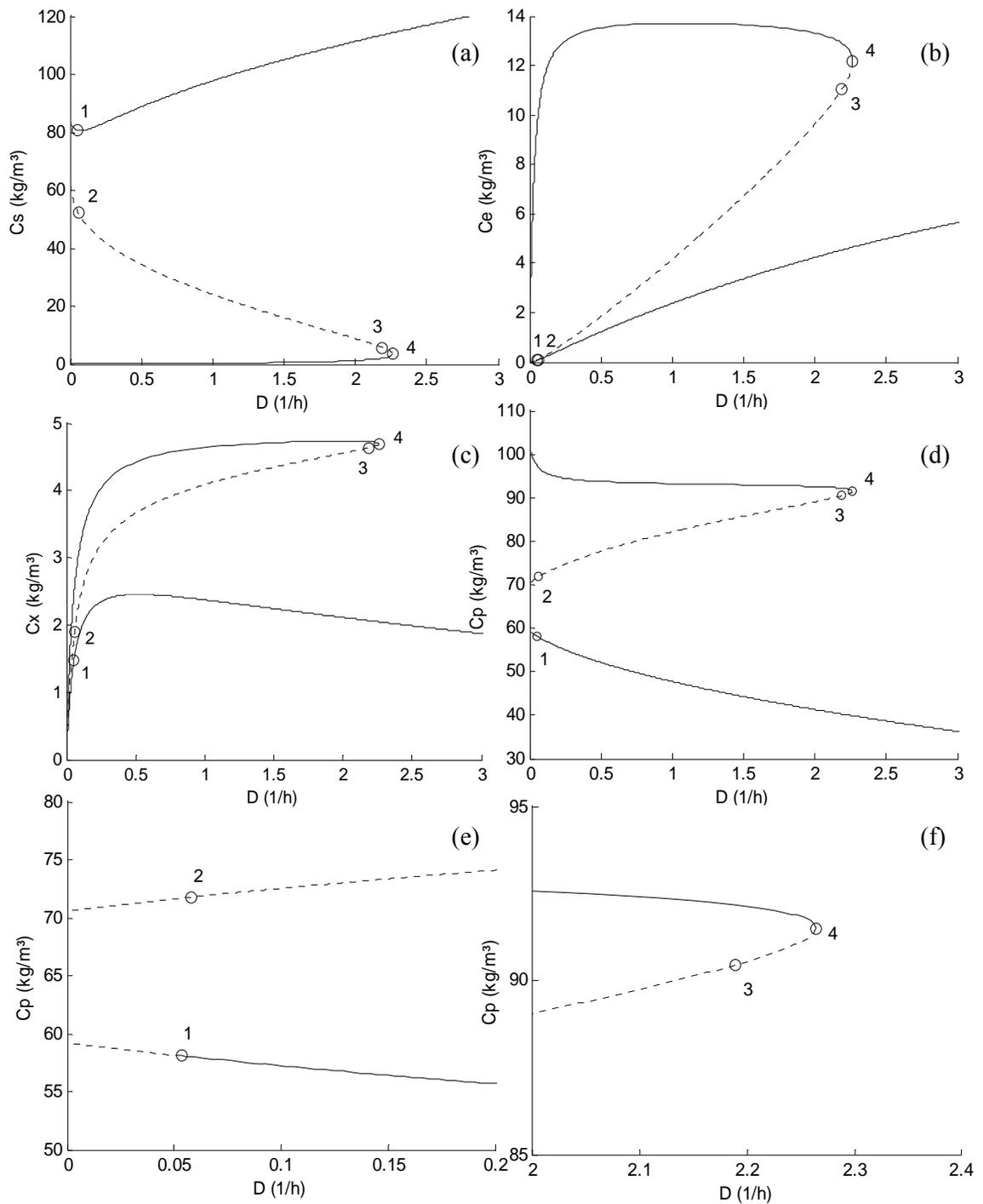
A Figura 3.2 mostra o resultado de duas simulações dinâmicas do modelo de Jöbse. Dependendo das condições iniciais, o sistema pode convergir para uma das duas soluções estáveis. Para alterar o ponto de convergência, a CI manipulada foi a concentração de etanol dentro do reator. Quando esta é baixa o sistema tende a convergir para um estado de menor conversão de substrato em açúcares, enquanto que altas concentrações de álcool conduzem o sistema a altas conversões. Os valores das condições iniciais foram:  $CI.a = \{ C_S = 10 \text{ kg/m}^3, C_e = 3 \text{ kg/m}^3, C_x = 0,1 \text{ kg/m}^3 \text{ e } C_P = 20 \text{ kg/m}^3 \}$ . Para  $CI.b$  os estados iniciais são os mesmos,

exceto o valor da concentração de etanol, que assume o valor de  $100 \text{ kg/m}^3$ . A concentração de substrato alimentado e a taxa de diluição adotadas foram de  $200 \text{ kg/m}^3$  e  $1 \text{ h}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 3.2:** Simulação dinâmica do modelo de Jöbses *et al.* (1986) para Cl.a e Cl.b.

A Figura 3.3a-d mostra o diagrama de bifurcação para alta concentração de substrato alimentado e a Figura 3.3e-f exibe a ampliação de alguns trechos da Figura 3.3d. O parâmetro de bifurcação  $D$  foi varrido, enquanto  $C_{S_0}$  foi mantido em  $200 \text{ kg/m}^3$ . A Tabela 3.2 mostra as coordenadas de cada singularidade. O diagrama revela algumas características do fermentador como, por exemplo, a multiplicidade de estados estacionários e existência de bifurcação Hopf. A solução trivial, quando não há reações bioquímicas no sistema de fermentação (i.e., quando o reator é “lavado”), não está representada nos diagramas de bifurcação. Nesta situação a taxa de conversão de substrato em produto é zero, o que resulta em  $C_p = 0 \text{ kg/m}^3$  e  $C_s = C_{S_0}$ .



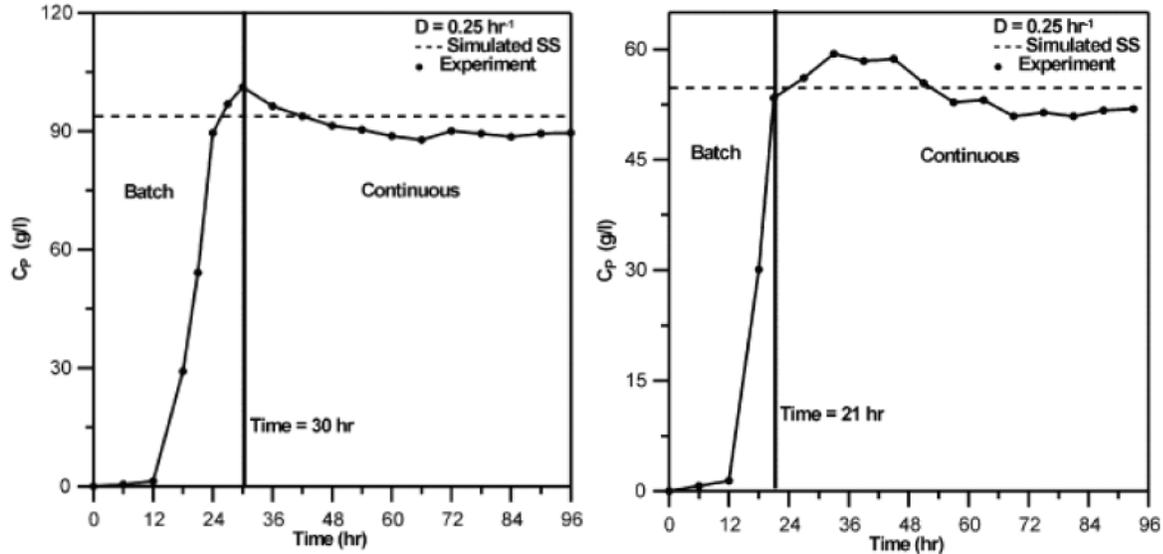
**Figura 3.3:** Diagrama de bifurcação para  $C_{S0} = 200 \text{ kg/m}^3$ .

Quando a taxa de diluição é maior do que  $2,26 \text{ h}^{-1}$  existem apenas um conjunto de soluções para o sistema, ou seja, a multiplicidade de equilíbrios desaparece. Este único ramo

de soluções é estável e mostra a tendência da fermentação em produzir menos etanol quanto maior for  $D$ , como pode ser visto na Figura 3.3d.

Taxas de diluição menores do que  $2,26 h^{-1}$  recaem em uma região onde existe multiestabilidade. Surgem um ramo de soluções de equilíbrio de alta conversão e outro de baixa conversão. Uma comparação entre os ramos estáveis estáticos pode ser feita considerando as conversões de substrato e de produto no reator. Quando a taxa de diluição é igual a  $1,0 h^{-1}$ , o ramo estável de alta conversão apresenta melhoras de 94,6% para  $X_S$  e 94,5% para  $Y_P$ .

A biestabilidade abre uma importante discussão referente ao *start up* do processo, podendo conduzir o mesmo a regiões operacionais muito distintas. Elnashaie *et al.* (2006) validam experimentalmente a existência da multiplicidade. Dois experimentos contínuos, iniciados em batelada, foram conduzidos simulando diferentes condições iniciais. A Figura 3.4 mostra os resultados desses testes para  $C_{S_0} = 200 kg/m^3$  e  $D = 0,25 h^{-1}$ .



**Figura 3.4:** Resultados experimentais da fermentação alcoólica através da *Zymomonas mobilis*. Fonte: Elnashaie *et al.*, 2006.

Quando a taxa de diluição é maior do que  $2,26 h^{-1}$  existem apenas um conjunto de soluções para o sistema, ou seja, a multiplicidade de equilíbrios desaparece. Este único ramo de soluções é estável e mostra a tendência da fermentação em produzir menos etanol quanto maior for  $D$ , como pode ser visto na Figura 3.3d.

Taxas de diluição menores do que  $2,26 h^{-1}$  recaem em uma região onde existe multiestabilidade. Surgem um ramo de soluções de equilíbrio de alta conversão e outro de baixa conversão. Uma comparação entre os ramos estáveis estáticos pode ser feita considerando as conversões de substrato e de produto no reator. Quando a taxa de diluição é igual a  $1,0 h^{-1}$ , o ramo estável de alta conversão apresenta melhoras de 94,6% para  $X_S$  e 94,5% para  $Y_P$ .

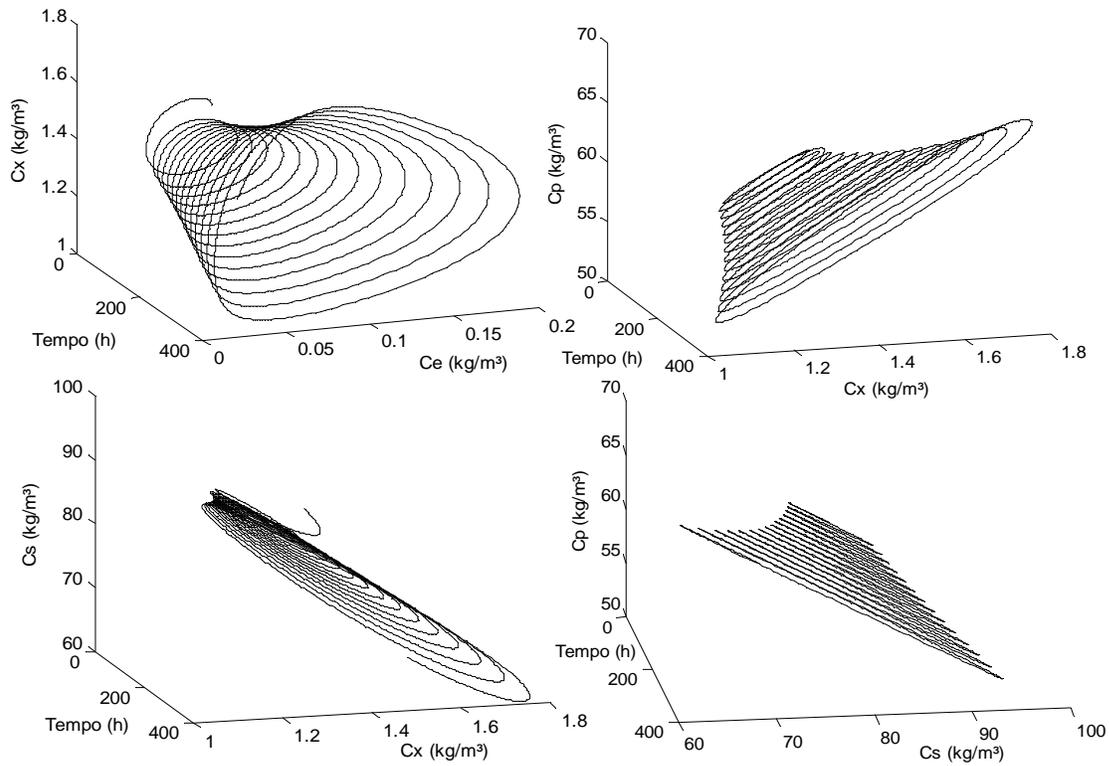
A biestabilidade abre uma importante discussão referente ao *start up* do processo, podendo conduzir o mesmo a regiões operacionais muito distintas. Elnashaie *et al.* (2006) validam experimentalmente a existência da multiplicidade. Dois experimentos contínuos, iniciados em batelada, foram conduzidos simulando diferentes condições iniciais. A Figura 3.4 mostra os resultados desses testes para  $C_{S0} = 200 kg/m^3$  e  $D = 0,25 h^{-1}$ .

**Tabela 3.2:** Pontos de bifurcação.

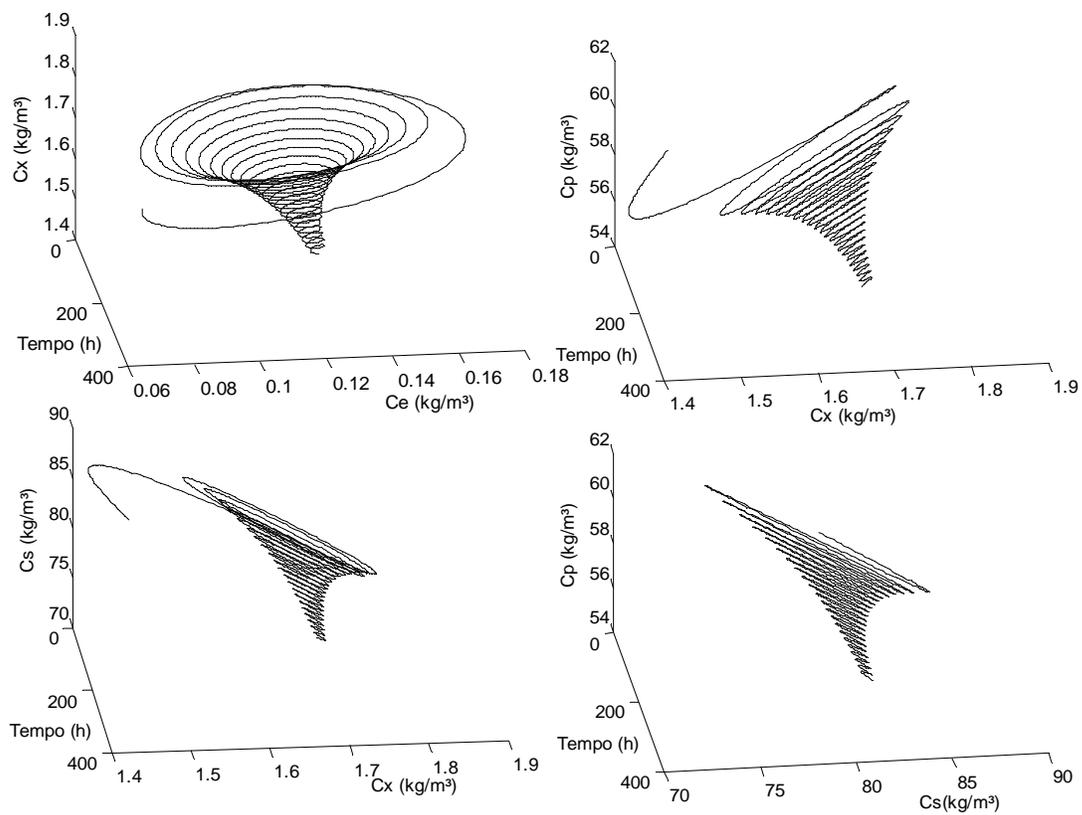
Ponto	Tipo de Bifurcação	$D$ ( $h^{-1}$ )	$C_S$ ( $kg/m^3$ )	$C_e$ ( $kg/m^3$ )	$C_x$ ( $kg/m^3$ )	$C_P$ ( $kg/m^3$ )
1	Hopf	0,05	80,67	0,08	1,47	58,08
2	Hopf virtual	0,06	51,99	0,12	1,94	71,83
3	Hopf virtual	2,19	5,75	11,03	4,64	90,44
4	Sela	2,26	3,45	12,17	4,70	91,51

Abaixo de  $D_{Hopf}$  há um ramo estável de alta conversão, bem como um ramo de soluções periódicas instáveis. Garhyan e Elnashaie (2004) afirmam que a operação nas regiões oscilatórias são mais atrativas, por produzirem mais álcool, do que a operação no ponto estacionário equivalente. Contudo, nesta faixa operacional, a conversão de substrato em produto é maior na região estável superior (Figura 3.3d). Mesmo assim a taxa de produção de etanol, nesta ordem de  $D$ , é muito baixa para ambos os ramos operacionais.

O ponto de bifurcação 4 representa a uma mudança qualitativa do comportamento do sistema acompanhada de uma inversão da estabilidade, ou seja, os equilíbrios tornam-se instáveis ao passar pelo ponto 4. Isso caracteriza uma bifurcação sela (*saddle point*).

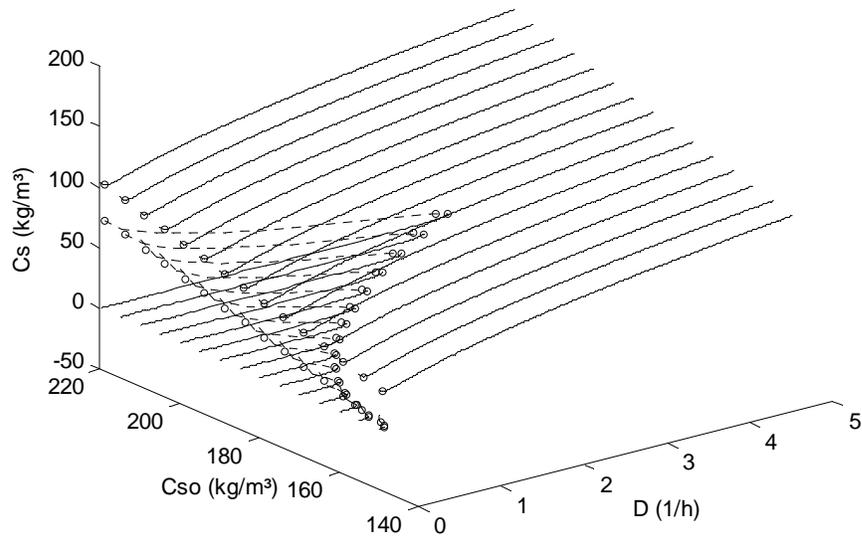


**Figura 3.5:** Resposta oscilatória divergente,  $D = 0,045 h^{-1}$ .

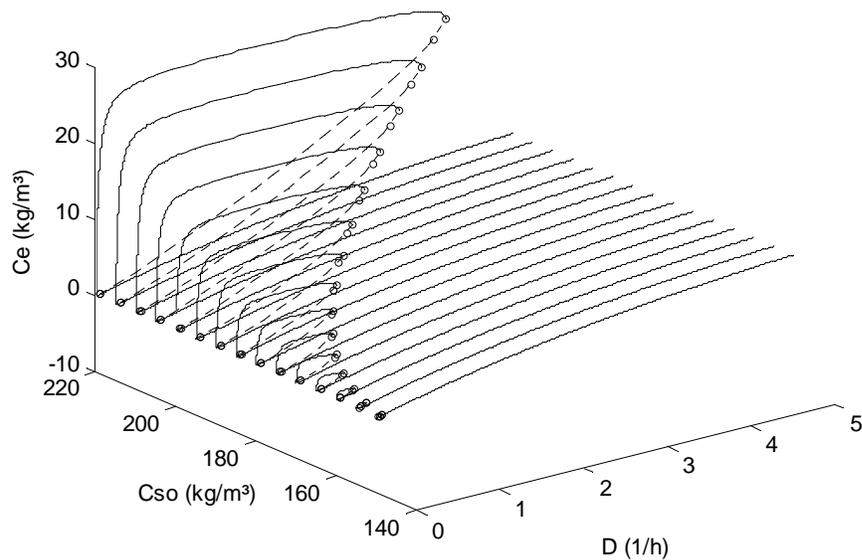


**Figura 3.6:** Resposta oscilatória convergente,  $D = 0,07 h^{-1}$ .

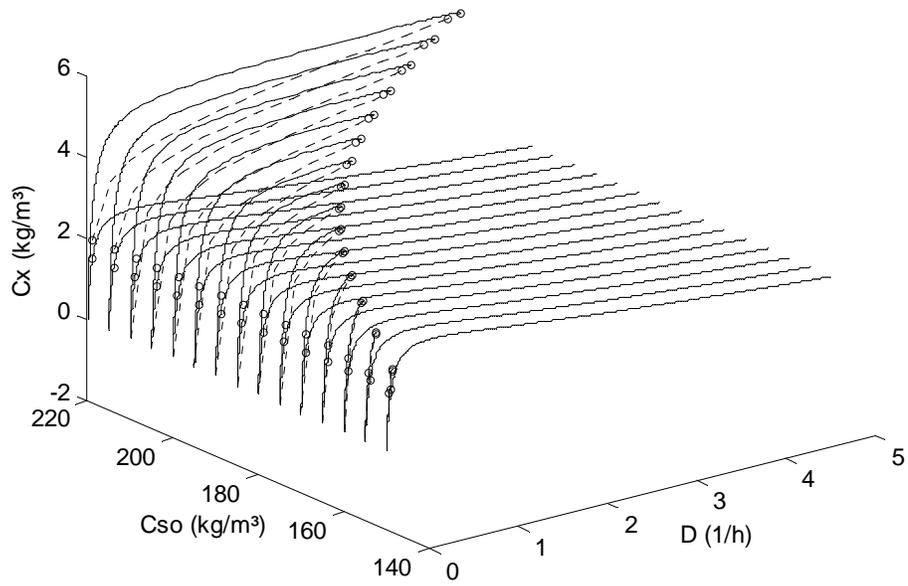
Para a construção dos diagramas de bifurcação das Figuras 3.7 a 3.10, a taxa de diluição foi varrida de 0 a  $5 h^{-1}$ , para diversas concentrações de substrato na corrente de alimentação, variando entre 150 e  $220 kg/m^3$ . É possível observar a tendência de extinção da multiplicidade de estados estacionários conforme a alimentação de substrato torna-se menos concentrada. Em contrapartida, o ramo de baixa conversão, visto na Figura 3.10, não apresenta sensibilidade às variações de  $C_{S_0}$ . Este fato, somado à tendência proporcional de aumento da região de alta conversão com  $C_{S_0}$ , está possivelmente associado à característica do modelo de não levar em consideração a inibição por substrato.



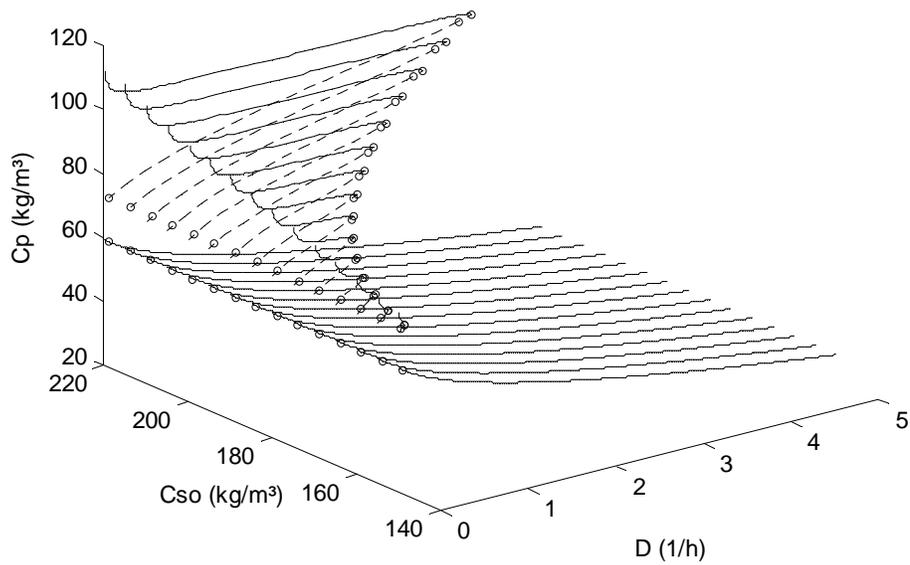
**Figura 3.7:** Diagrama de bifurcação de codimensão-2:  $C_S$ .



**Figura 3.8:** Diagrama de bifurcação de codimensão-2:  $C_e$ .



**Figura 3.9:** Diagrama de bifurcação de codimensão-2:  $C_x$ .



**Figura 3.10:** Diagrama de bifurcação de codimensão-2:  $C_p$ .

### 3.4.1 Parâmetros de controle

Embora modelos matemáticos sejam abstrações de fenômenos reais, implicando até certo ponto em resultados dúbiosos, o modelo de Jöbses *et al.* (1986) mostra-se bem consolidado. Desde a sua publicação, experimentalmente validada, em 1986, vem mostrando

boas predições em relação a diversas condições operacionais. Além disso, singularidades como bifurcações Hopf e multiplicidade de soluções estacionárias, reveladas por análises não-lineares, são comprovadas através de testes experimentais em fermentadores contínuos.

De posse dos diagramas de bifurcação e do conhecimento da existência real de multiestabilidade, surge um importante ponto referente aos estados estacionários da fermentação. Claramente percebe-se que a operação de uma unidade de produção de etanol é mais eficiente quando alcançado o ramo de soluções estáveis que surge no ramo superior da Figura 3.10. Nesta região é possível a obtenção de aproximadamente duas vezes mais produto do que quando se opera o sistema na outra zona estável. Um sistema de controle bem projetado pode levar o sistema, em regime contínuo, a manter a operação no ramo de “superprodução”. Entretanto, se observado este ramo, na Figura 3.3d, percebe-se que o ganho do processo, frente às variações da taxa de diluição, assume valores extremamente baixos tornando inapropriado e ineficaz o controle do processo através dessa variável. Por outro lado, a percepção de que a concentração de etanol, no reator, é uma condição inicial de alta influência no estado da fermentação, leva a conjectura de que um sistema de controle adequado deve manipular tal variável.

Na realidade, duas variáveis devem ser manipuladas para levar o processo ao desempenho ótimo, onde é factível a obtenção da melhor relação operacional entre a conversão de etanol e a produtividade. A produtividade ( $\varphi$ ) está fortemente ligada ao balanço material de álcool e ao tempo de residência do fermento, sendo que sua definição é dada pela equação (3.13).

$$\varphi = D(C_p - C_{p0}) \quad (3.13)$$

Assim, é possível concluir que em um sistema de controle as duas variáveis manipuladas devem ser a taxa de diluição e a concentração de etanol no reator. A primeira influi significativamente na produtividade, enquanto que a segunda é indicadora da conversão do biorreator. A maximização desses dois fatores conduz a condição operacional ótima do processo.



# Capítulo 4

---

## Controlabilidade, Observabilidade e Ótimo Operacional

*“Sofisticação e elegância não se traduzem necessariamente em desempenho efetivo na planta. O sistema de controle mais simples, que atende aos requisitos, é sempre o melhor.”*

William L. Luyben (★ 1934)

## 4.1 Região operacional ótima

A busca de regiões ou pontos operacionais de melhor custo-benefício, ou seja, a determinação das soluções mais eficientes, ou ótimas, para determinado problema é chamado de otimização. Uma grande variedade de problemas de projeto, construção, operação, análise e controle de plantas químicas podem ser resolvidos através dessa premissa. Esses problemas tipicamente apresentam inúmeras soluções e a otimização é a ferramenta utilizada na seleção das melhores soluções através de métodos quantitativos (Edgar *et al.*, 2001). Basicamente a formulação de um problema de otimização baseia-se nos seguintes componentes: uma função objetivo e restrições (geralmente o modelo do processo).

A importância da determinação das zonas mais atrativas, no sistema de fermentação em estudo, envolve decisões relativas à minimização da conversão de substrato em biomassa, maximização da conversão de substrato em produto e da produtividade. Sendo assim, três funções objetivo, considerando-se a relevância da seletividade e produtividade, são analisadas.

### 4.1.1 Conversão de substrato em produto

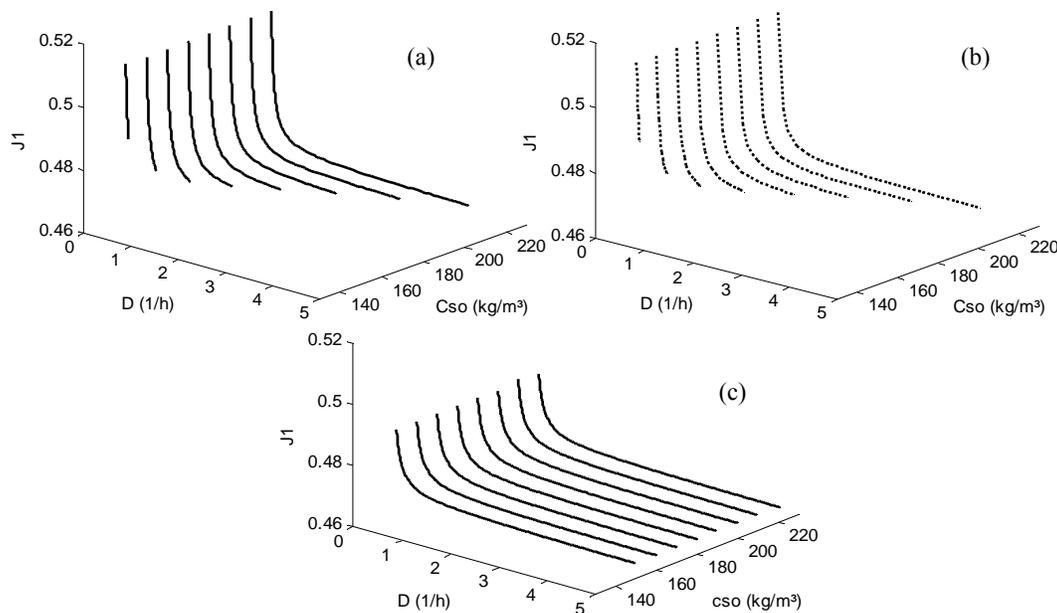
A matéria prima básica de um processo fermentativo é o substrato. Este serve de fonte de energia para as atividades metabólicas dos microorganismos garantindo a manutenção da vida e reprodução através de suas atividades metabólicas. Industrialmente, uma conversão de substrato em produto mais eficiente reflete em um processo com menores perdas de matéria prima e conseqüentemente maior rentabilidade. A função objetivo  $J_1$  representa essa conversão e sua maximização revela o ótimo operacional nesse sentido.

$$J_1 = \frac{C_p}{C_{S_0} - C_S} \quad (4.1)$$

A Figura 4.1 é a representação gráfica de  $J_1$  em função da concentração inicial de substrato e da taxa de diluição. As regiões ilustradas nesta figura representam o conjunto de soluções estáveis superior (ramo de “superprodução”), instáveis e estáveis inferior. As curvas

são apresentadas separadamente, pois certas soluções são comuns aos três ramos, o que dificulta a sua visualização gráfica.

Uma análise qualitativa revela algumas peculiaridades conclusivas em relação à busca do ótimo. Primeiramente esse ótimo trata-se de um conjunto de soluções que envolvem o ramo estável superior e o instável. Claramente percebe-se que essa função objetivo não é conclusiva em termos de ótimo global (condição de melhor eficiência do processo na síntese de etanol), visto que as melhores soluções indicadas são muito próximas da taxa de diluição zero, o que representa um tempo de residência tendendo ao infinito. Outro aspecto que fica em aberto é referente à concentração de substrato alimentada, visto que a função objetivo é insensível a tal variação. Por fim,  $J_I$  isolada não é a função mais apropriada para a avaliação do ótimo operacional.



**Figura 4.1:** Função objetivo  $J_I$ : ramo estável superior (a), instável (b) e estável inferior (c).

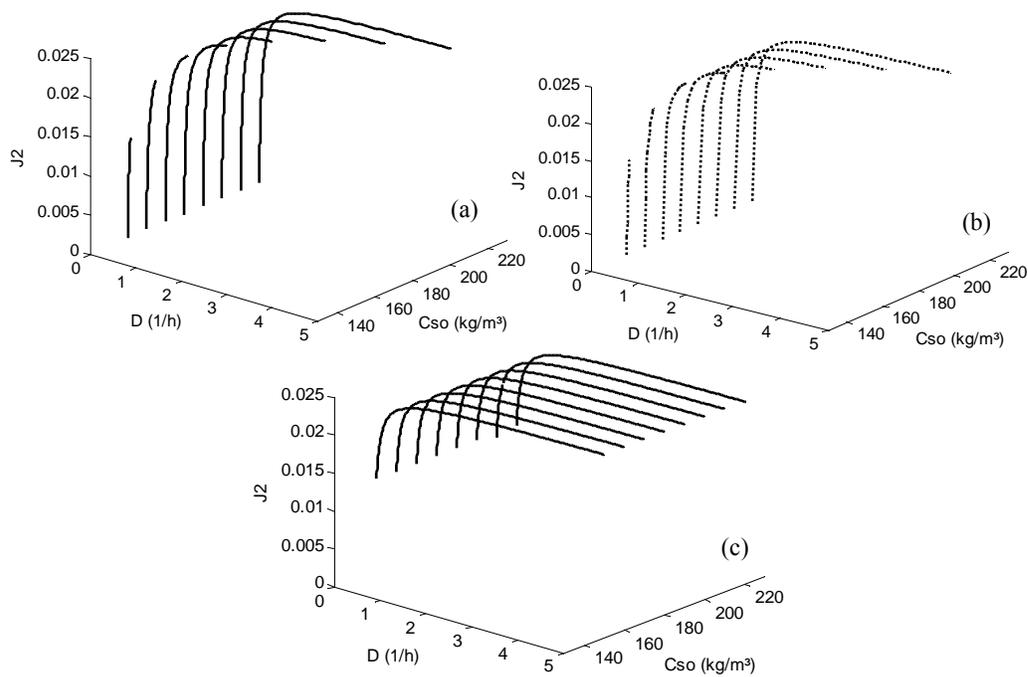
#### 4.1.2 Mínima formação de biomassa

Durante a fermentação os microorganismos consomem substrato com a finalidade de manutenção da vida e reprodução. Sob determinadas condições, a bactéria *Zymomonas mobilis*, apresenta-se em maior ou menor concentração no reator. A razão desta concentração

em relação à diferença entre o substrato alimentado e o da mistura reacional formam a função objetivo  $J_2$ , que representa a conversão de substrato em biomassa. A minimização de  $J_2$  representa um melhor aproveitamento de glicose na formação de etanol, significando implicitamente um menor consumo de substrato para a reprodução e um maior aproveitamento na manutenção da vida, que conseqüentemente se reflete em um estado superior da biosíntese.

$$J_2 = \frac{C_x}{C_{so} - C_s} \quad (4.2)$$

Graficamente a função objetivo  $J_2$  pode ser visualizada na Figura 4.2 em função da concentração inicial de substrato e da taxa de diluição. O conjunto de curvas apresentadas ilustra os ramos instável, estável superior e inferior, como indicado na legenda da figura. As curvas não estão sobrepostas devido à coexistência de certas soluções, o que prejudica a visualização dos resultados.



**Figura 4.2:** Função objetivo  $J_2$ : ramo estável superior (a), instável (b) e estável inferior (c).

De modo qualitativo, é perceptível que existe uma região ótima comum ao ramo instável e o estável superior. Da mesma forma que  $J_1$ , a equação  $J_2$  é inconclusiva quando o objetivo é uma análise global. Isto porque as soluções ótimas encontram-se em faixas onde a

taxa de diluição tende a zero. Além disso, nenhuma informação pertinente à concentração de substrato na alimentação é resultante da análise dessa função objetivo. Assim sendo, somente  $J_2$  não é apropriada para a determinação do ótimo global. Contudo é possível concluir que a região onde a conversão de substrato em biomassa é mínima quando a conversão de substrato em produto é máxima.

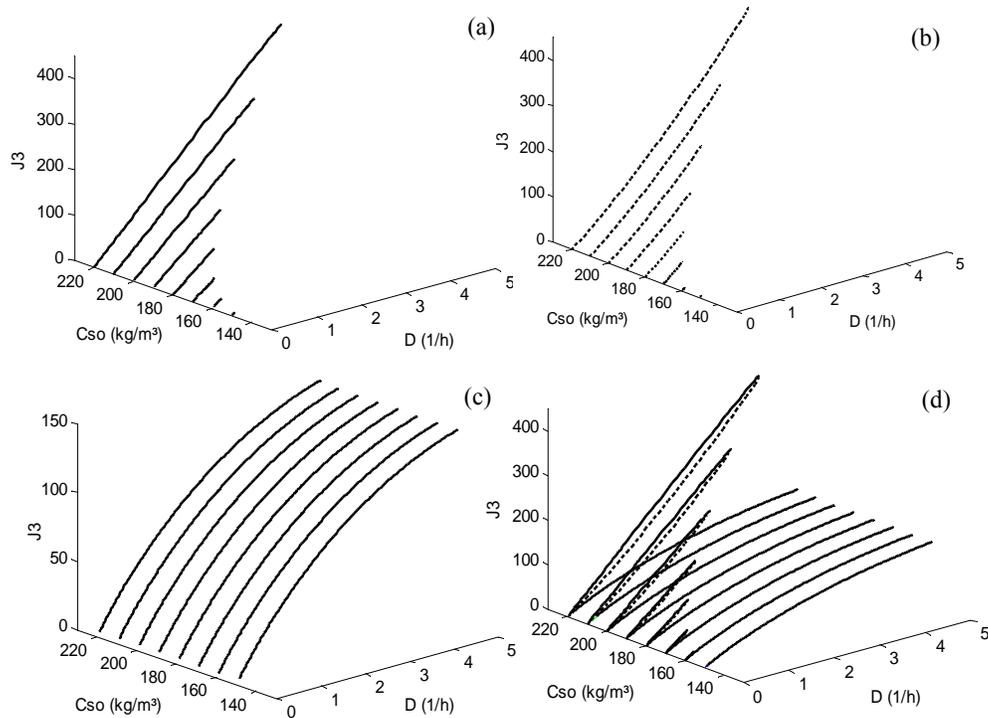
### 4.1.3 Máxima produtividade

As funções objetivo supracitadas referem-se a uma busca do ótimo num sentido de seletividade (conversão máxima de substrato em produto e mínima em biomassa). Contudo, essas análises são pouco conclusivas se não for levado em conta a taxa de geração de produto, a produtividade. Na esfera industrial, pouco vale uma conversão total de substrato em produtos se o processo requer um tempo de residência excessivamente alto. Com vistas a avaliar as características relativas à capacidade de produção de etanol, foi proposta a função objetivo  $J_3$  que leva em consideração a quantidade de produto formada assim como a taxa de diluição do reator. Na Figura 4.3 é possível verificar o comportamento das curvas de  $J_3$  em relação à concentração inicial de substrato e a taxa de diluição.

$$J_3 = DC_p \quad (4.3)$$

Obviamente, a função tende a crescer conforme a taxa de diluição aumenta, visto que esse parâmetro provoca um aumento diretamente proporcional na produtividade. Dentre as regiões possíveis de se operar destacam-se a composta por soluções estáveis (na zona de “superprodução”) e instáveis, Figura 4.3a e 4.3b respectivamente. O ramo, referente à Figura 4.3c, apresenta valores de  $J_3$  inferiores às outras regiões, o que torna sua atratividade muito baixa.

Para todos os valores de  $C_{s0}$  é possível perceber que o ótimo buscado está na fronteira de estabilidade, como pode ser visto na Figura 4.3d. Contudo o sistema operando próximo a essa região pode trazer riscos referentes à repulsão do ramo instável e atração do ramo estável inferior, ou seja, perturbações podem fazer o processo ser atraído para outro estado de equilíbrio, o de menor conversão.



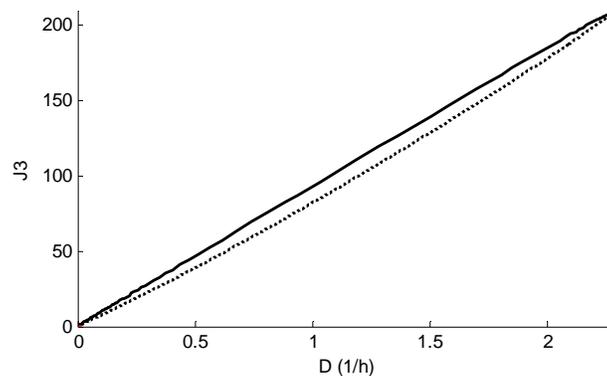
**Figura 4.3:** Função objetivo  $J_3$ : ramo estável superior (a), instável (b), estável inferior (c) e sobreposição das soluções (d).

Outro aspecto interessante diz respeito ao fato de que para cada valor de concentração de substrato alimentado existe um valor ótimo da função objetivo. Esse ótimo refere-se à bifurcação sela do modelo que varia com os dois parâmetros da análise de bifurcação bidimensional. À medida que as concentrações iniciais de substrato aumentam, o máximo da função analisada também aumenta, revelando uma falha existente no modelo de Jobses *et al.* (1986): a inibição por substrato. Certamente a fermentação irá sofrer influência de determinadas concentrações de açúcares alimentados, que prejudicarão a conversão do sistema. O fato da curva 4.3c não apresentar sensibilidade à variação de  $C_{So}$  e das curvas 4.3a e 4.3b não sofrerem efeitos inibitórios, em altas concentrações de  $C_{So}$ , indicam que há regiões de incertezas no modelo utilizado. Contudo, Elnashaie *et al.* (2006) comprovaram a existência da região de “superprodução” para concentrações de substrato alimentado de  $200 \text{ kg/m}^3$ , o que aumenta a confiabilidade dos resultados da análise não-linear, no modelo de Jobses *et al.* (1986) até tal concentração. Ainda que exista uma região ótima para cada  $C_{So}$ , o ponto escolhido para posteriores análises será em  $200 \text{ kg/m}^3$  com uma taxa de diluição de  $2 \text{ h}^{-1}$ . Caso as incertezas do modelo levem futuramente à conclusão da inviabilidade de operação real em

tal equilíbrio, as considerações e análises descritas neste trabalho serão válidas para outros valores de  $C_{S_0}$  e  $D$ .

Fica clara a vantagem de se trabalhar no ramo estável superior o mais próximo possível das bifurcações sela. A Figura 4.4 mostra a perspectiva em duas dimensões dessa região para uma concentração de  $C_{S_0}$  igual a  $200 \text{ kg/m}^3$ .

Apesar da região ótima de operação ser aquela que mais se aproxima da fronteira de estabilidade, a biestabilidade conduz a uma importante consideração: o risco de mudança de equilíbrio durante a operação próximo ao ponto sela. No processo real, o sistema está constantemente sujeito a distúrbios potencialmente hábeis a alterar o estado estacionário ideal, podendo induzir a reação a uma conjuntura indesejada. Deste modo, o controle do processo torna-se mais relevante no sentido de prevenir tal situação.



**Figura 4.4:** Região estável superior (—) e instável (---).

## 4.2 Estrutura de controle

O objetivo de um sistema de controle é manter as saídas  $y$  da planta com um desejado comportamento, através da manipulação das entradas  $u$ . O projeto desse sistema é baseado numa série de procedimentos que pode ser resumido na modelagem e análise do modelo, determinação da configuração de controle mais apropriada, escolha dos tipos de controladores, especificações de performance, *design* dos controladores e simulação dos resultados em malha fechada. Em adição a tal metodologia encontra-se a escolha dos

sensores, atuadores, *hardwares* e sintonia *on line* dos controladores, se necessário (Skogestad e Postlethwaite, 1996).

A estrutura de controle de um sistema representa a escolha das entradas e saídas. Essas variáveis são escolhidas através da sua capacidade de atingir as metas globais do processo. No caso do reator de fermentação com *Z. mobilis*, a escolha dessas variáveis deve ser feita de tal forma que a manipulação e manutenção da operação sejam feitas com eficácia, o que significa manter o processo na região operacional ótima. Para que isso seja possível, é necessário em primeiro lugar se determinar uma maneira de conduzir o equilíbrio para o estado desejado. Como visto no Capítulo 3, as condições iniciais da simulação do modelo eram capazes de conduzir os estados para diferentes equilíbrios devido à biestabilidade e à região instável. Essas características geram um campo de atração/repulsão que é o responsável por conduzir o sistema para determinado ramo de soluções.

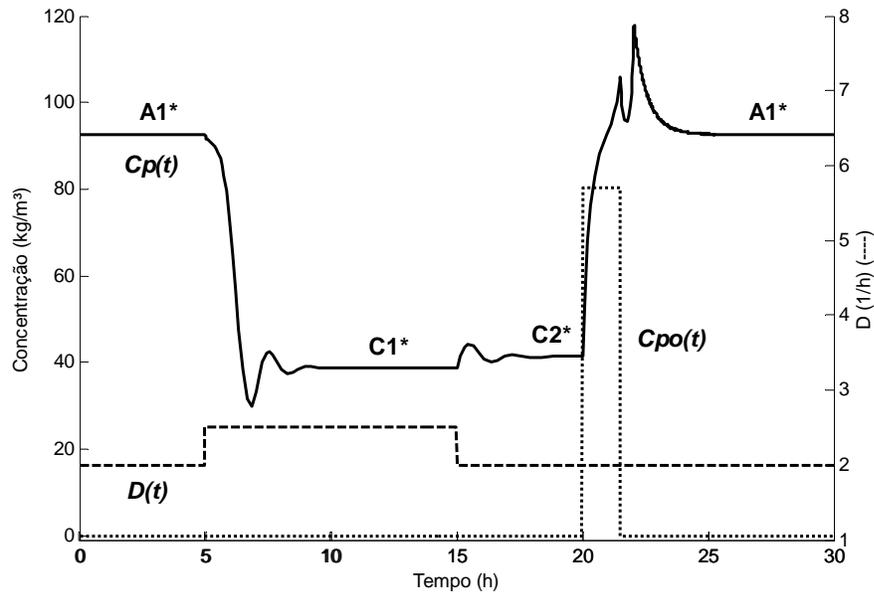
Nas simulações realizadas a CI referente à concentração de produto, revelou considerada influência no estado de convergência do modelo para um ponto estático. Associado a isso, a manipulação dessa variável numa planta real é certamente mais simples comparada aos demais estados do sistema. Por conseguinte, os fatos apontam para a manipulação de  $C_{Po}$  quando a meta é levar à condição reacional a região de “superprodução”.

A Figura 4.5 mostra uma simulação, em malha aberta, onde é possível observar a transição dinâmica das soluções estacionárias do modelo, sendo que  $A_1^*$ ,  $C_1^*$  e  $C_2^*$  representam equilíbrios do sistema. No tempo igual a 5 h um aumento em  $D$  faz com que haja uma passagem do ramo estável superior para o ramo estável inferior. Em 15 h a taxa de diluição volta ao seu valor inicial. Contudo essa ação não é eficiente quando a finalidade é conduzir o processo à zona de alta conversão. Em 20 h foi adicionado etanol ao reator resultando na transição de ramos operacionais, do inferior para o superior, com êxito.

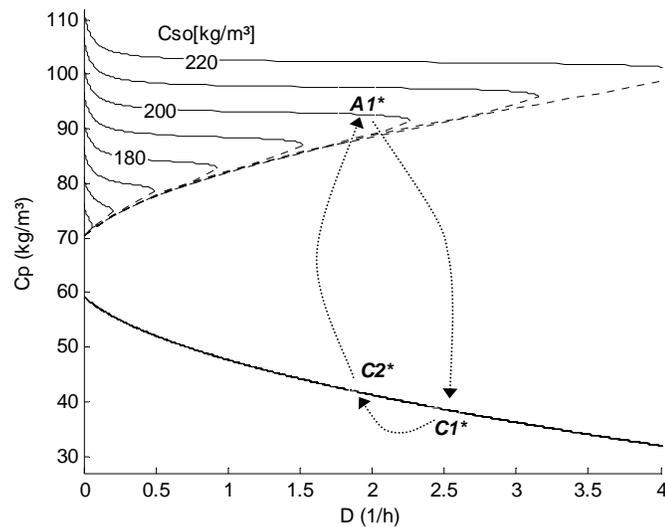
A trajetória dos estados estacionários, consequentes da resolução do modelo, pode ser visualizada na Figura 4.6. Desta forma é perceptível que a adição de etanol é uma ação apropriada quando o quesito é a transposição da região de atuação.

Outra questão relevante na configuração de controle diz respeito às variáveis manipuladas para se alcançar o ótimo operacional. Na Figura 4.6, o ponto  $A_1^*$  está nas proximidades dessa região para uma concentração de  $C_{So}$  de 200  $kg/m^3$ . Nesta faixa

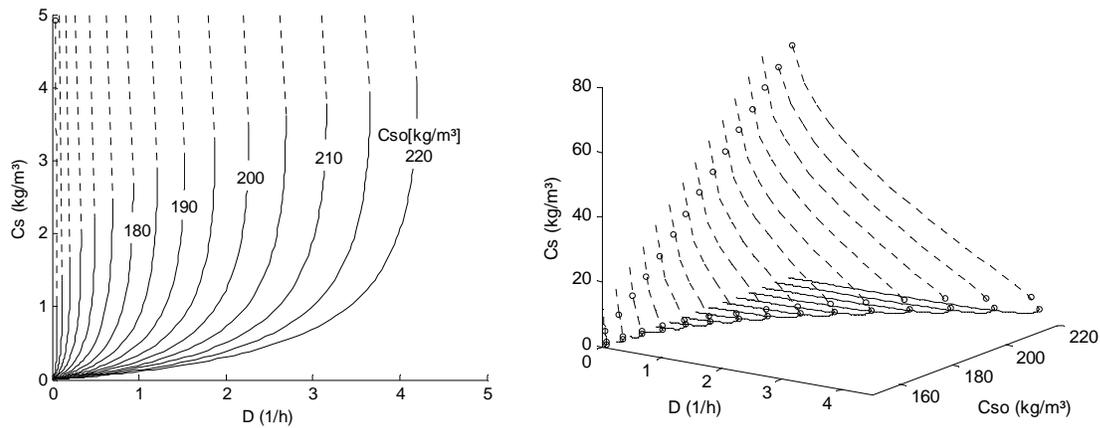
operacional o ganho de  $C_P$  é muito baixo para variações de  $D$ , contudo a Figura 4.7 mostra que a taxa de diluição apresenta uma forte relação com a concentração de substrato, na zona de “superprodução”. O ganho de  $C_S$  em relação a  $D$ , visto na Figura 4.7a, torna propício o controle de  $C_S$  através da manipulação de  $D$ , para a região em questão. Nestes diagramas as linhas contínuas representam o ramo de alta conversão, enquanto que as curvas pontilhadas indicam as soluções instáveis.



**Figura 4.5:** Manipulação de  $C_{P_0}$  conduzindo o sistema ao patamar de “superprodução”.



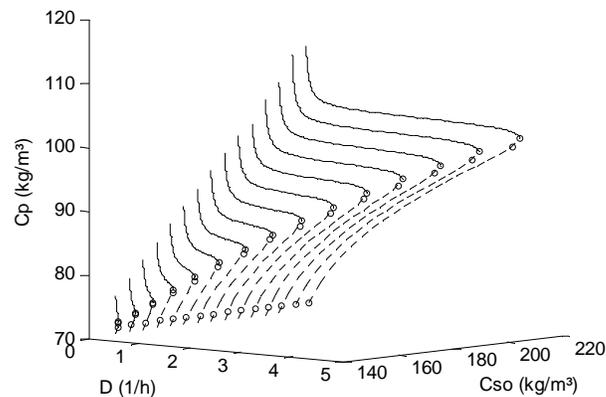
**Figura 4.6:** Rota de equilíbrios percorrida.



**Figura 4.7:** Comportamento de  $C_S$  em relação à  $D$  em duas (a) e três dimensões (b).

Quando analisado o ganho da concentração de produto  $C_P$  frente a variações na concentração de substrato alimentado  $C_{S0}$ , Figura 4.8, é possível constatar sua potencialidade como variável manipulada para o sistema controle. As regiões apresentadas na figura equivalem às soluções estáveis de alta conversão (linhas contínuas) e às soluções instáveis (linhas pontilhadas).

A estrutura de controle analisada possui duas entradas e duas saídas. As entradas são a taxa de diluição ( $D$ ) e a concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ), enquanto que as saídas são as concentrações de produto ( $C_P$ ) e de substrato ( $C_S$ ). Essas variáveis, posteriormente associadas à alimentação de etanol para manipulação do campo de convergência, apresentam grande potencial para alcançar as condições operacionais requeridas.



**Figura 4.8:** Ganho de  $C_P$  em relação à  $C_{S0}$  para o ramo superior.

### 4.3 Análise de controlabilidade operacional

O entendimento do processo, frequentemente baseado em modelos matemáticos, é essencial para o êxito de um sistema de controle. Além de tornar viável o estudo de particularidades da planta, de forma relativamente rápida, possibilita uma série de análises que servem de base para definições do projeto de controle. Entre estas, cabe mencionar o grau de não-linearidade, a interação e o emparelhamento dos canais. Além disso, as limitações dinâmicas de um sistema linearizado podem ser identificadas através do mapeamento dos zeros e pólos da região operacional. Apesar de a maioria das descrições matemáticas de processos serem não-lineares, a utilização de modelos lineares é comum, desde que o comportamento do sistema na região operacional possa ser descrito satisfatoriamente por aproximações lineares. Neste sentido, a teoria de controle é muito bem desenvolvida e as equações lineares permitem uma obtenção de resultados simples e rápidos. Alguns resultados mostrados ao longo do trabalho foram gerados pelo *RPN-Toolbox* 3.0, uma ferramenta implementada em Matlab<sup>®</sup> para o estudo da controlabilidade de sistemas.

Um modo de descrever um modelo linearizado, em um ponto de operação, é a representação em espaço de estado (Mikles e Fikar, 2007). A relação (4.4) mostra a relação de variáveis do modelo de Jöbses em espaço de estado, onde  $x$ ,  $u$  e  $y$  são os estados, entradas e saídas do sistema, respectivamente. Os coeficientes  $A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$  são resultantes da linearização do modelo. As matrizes dos coeficientes da representação no espaço de estado podem ser vistas em (4.5), onde o subscrito  $s$  indica estado estacionário.

Nas posteriores análises, serão avaliados três pontos operacionais nominais ( $P_{nA}$ ,  $P_{nB}$  e  $P_{nC}$ ), conforme Figura 4.9, cada um pertencente a um conjunto de soluções do modelo. As variáveis  $D$  e  $C_{So}$  escolhidas foram de  $2 \text{ h}^{-1}$  e  $200 \text{ kg/m}^3$  respectivamente, pelo fato de ser um valor próximo à mudança de estabilidade, região operacional considerada ótima. A Tabela 4.1 relaciona as coordenadas dos pontos operacionais.

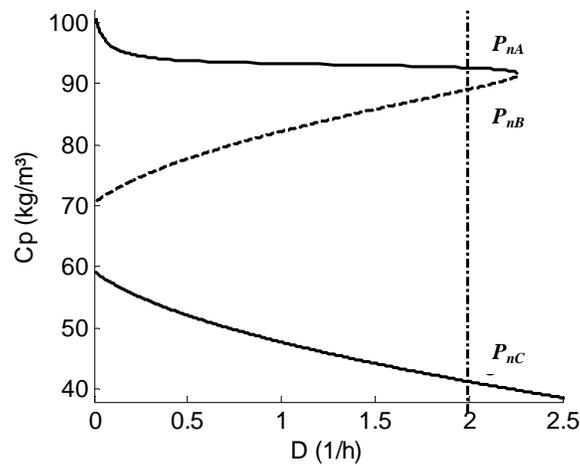
$$\begin{aligned} \dot{x} &= Ax + Bu \\ y &= Cx + Du \end{aligned} \quad \dot{x} = \begin{bmatrix} \frac{dC_s}{dt} \\ \frac{dC_x}{dt} \\ \frac{dC_e}{dt} \\ \frac{dC_p}{dt} \end{bmatrix}, \quad x = \begin{bmatrix} C_s \\ C_x \\ C_e \\ C_p \end{bmatrix}, \quad u = \begin{bmatrix} D \\ C_{So} \end{bmatrix}, \quad y = \begin{bmatrix} C_s \\ C_p \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{C_{es}}{Y_{Sx}(K_S + C_{Ss})} \left( \frac{C_{Ss}}{K_S + C_{Ss}} - 1 \right) - D_s & -m_s & \frac{C_{Ss}}{Y_{Sx}(K_S + C_{Ss})} & 0 \\ \frac{C_{es}}{K_S + C_{Ss}} \left( 1 - \frac{C_{Ss}}{K_S + C_{Ss}} \right) & -D_s & \frac{C_{Ss}}{K_S + C_{Ss}} & 0 \\ \frac{C_{es}(k_1 - k_2 C_{Ps} + k_3 C_{Ps}^2)}{(K_S + C_{Ss})} \left( 1 - \frac{C_{Ss}}{K_S + C_{Ss}} \right) & 0 & \frac{C_{Ss}(k_1 - k_2 C_{Ps} + k_3 C_{Ps}^2)}{(K_S + C_{Ss})} - D_s & \frac{C_{es} C_{Ss} (2k_3 C_{Ps} - k_2)}{(K_S + C_{Ss})} \\ \frac{C_{es}}{Y_{Px}(K_S + C_{Ss})} \left( 1 - \frac{C_{Ss}}{K_S + C_{Ss}} \right) & m_p & \frac{C_{Ss}}{Y_{Px}(K_S + C_{Ss})} & -D_s \end{bmatrix} \quad (4.5)$$

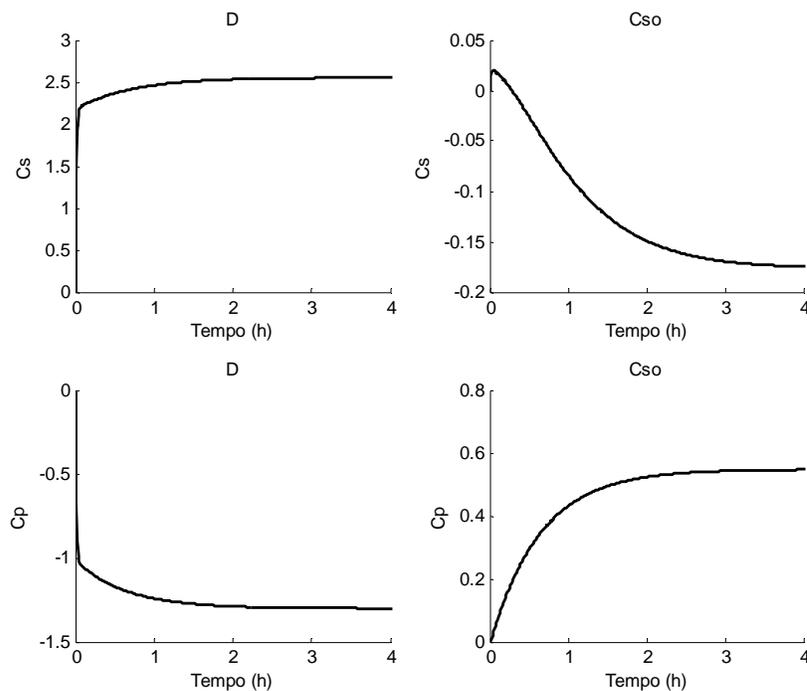
$$B = \begin{bmatrix} C_{S0} - C_S & D_s \\ C_{x0} - C_x & 0 \\ C_{e0} - C_e & 0 \\ C_{p0} - C_p & 0 \end{bmatrix} \quad C = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad D = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

**Tabela 4.1:** Variáveis de estado no equilíbrio.

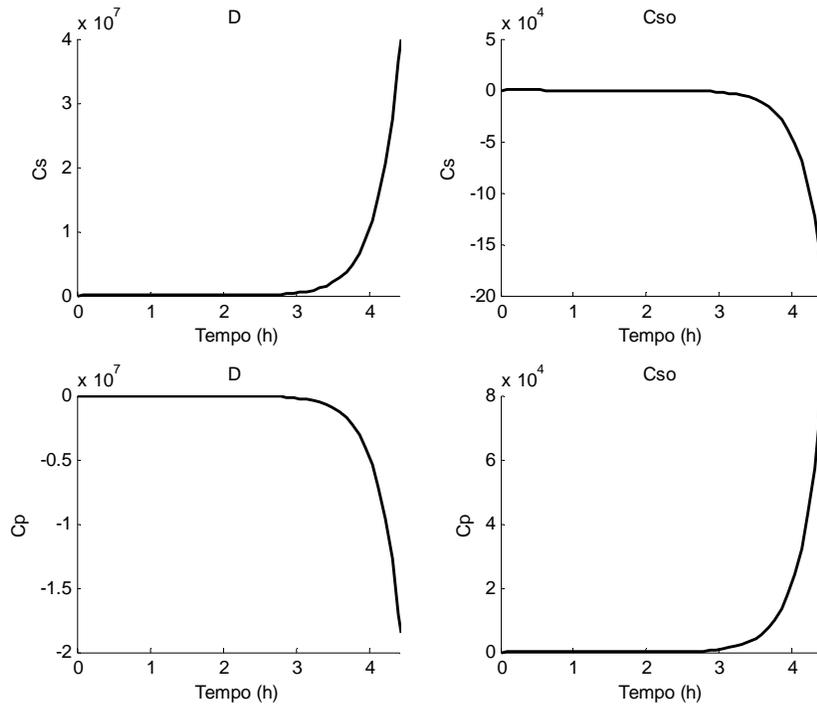
Equilíbrio	$C_{Ss} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$C_{xs} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$C_{es} \text{ (kg/m}^3\text{)}$	$C_{Ps} \text{ (kg/m}^3\text{)}$
$P_{nA}$	1,2326	4,7348	13,3139	92,5656
$P_{nB}$	8,7786	4,5550	9,6290	89,0513
$P_{nC}$	111,3433	2,1119	4,2421	41,2873

**Figura 4.9:** Pontos operacionais.

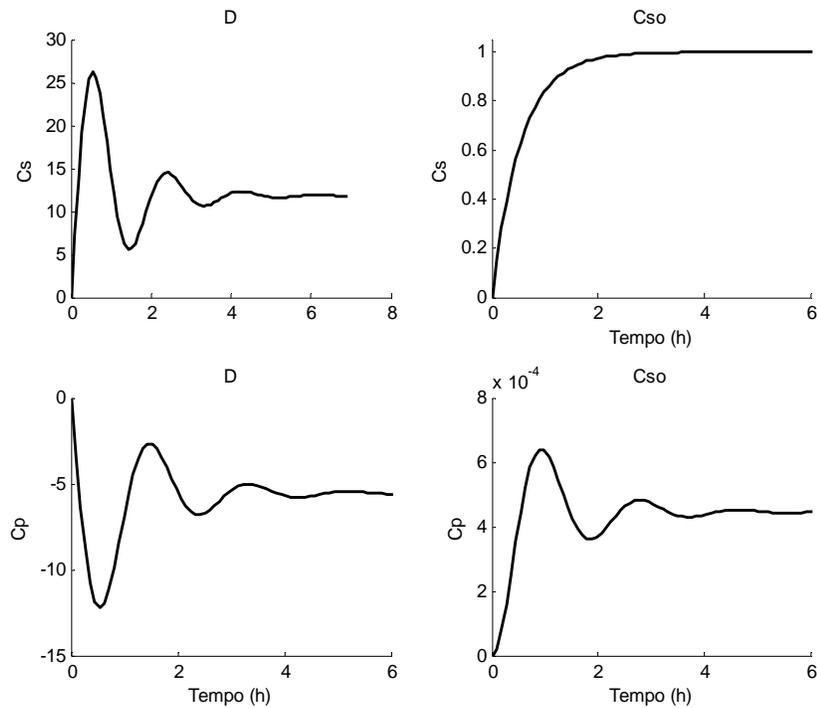
A resposta do modelo linearizado, a um degrau unitário em  $D$  e  $C_{S_0}$ , para os pontos de operação  $P_{nA}$ ,  $P_{nB}$  e  $P_{nC}$  é mostrada de forma respectiva nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12. Para  $P_{nA}$  e  $P_{nC}$  as respostas são estáveis, ao contrário de  $P_{nB}$  que instabiliza quando aplicada a variação nas entradas da matriz de transferência. Os ganhos da Figura 4.10 induzem a idéia de emparelhamento direto para o ponto  $P_{nA}$ , pois revelam maior sensibilidade entre as entradas e saídas do modelo. Já o ponto  $P_{nC}$ , visto na Figura 4.12, mostra que a variação de  $C_P$  em relação a  $C_{S_0}$  é insignificante, o que remete a idéia de inversão do emparelhamento. Entretanto a diferença de grandeza nas unidades pode levar a conclusões precipitadas do emparelhamento. Uma análise mais apropriada será discutida na Seção 4.3.4.



**Figura 4.10:** Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S_0}$ ): ponto de operação  $P_{nA}$ .



**Figura 4.11:** Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): ponto de operação  $P_{nB}$ .



**Figura 4.12:** Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{S0}$ ): ponto de operação  $P_{nC}$ .

### 4.3.1 SVD e condicionamento mínimo

Analogamente a um sistema monovariável (*single input/single output*, SISO), a matriz de ganhos  $G(s \rightarrow 0)$  de um sistema multivariável (*multi input/multi output*, MIMO) é obtida com a matriz de transferência tendendo a zero, o que tem o mesmo significado de tender o tempo ao infinito para uma descrição no domínio do tempo. Através da decomposição em valores singulares (SVD) da matriz de ganhos é possível analisar seu condicionamento, que é uma forma de se quantificar o grau de direcionalidade do sistema. Entende-se por grau de direcionalidade o quão variável é o ganho entre as saídas e entradas do processo. Neste sentido, a magnitude da energia imposta na entrada é uniforme e obedece à relação de direções dada pela norma Euclidiana unitária. Quando o ganho varia significativamente, entre diferentes direções de entrada, o sistema é dito mal condicionado. Já quando este ganho apresenta baixas variações o sistema é dito bem condicionado (Seborg *et al*, 1989).

A definição (4.9) ilustra a SVD, onde as matrizes  $M$ ,  $U$ ,  $V^H$  representam genericamente  $G(0)$ , as direções de saída e entrada, respectivamente. A matriz diagonal  $\Sigma$  reúne os ganhos máximo  $\bar{\sigma}$  e mínimo  $\underline{\sigma}$ , onde a razão entre estes define o condicionamento  $\gamma$  do sistema. Valores elevados de  $\gamma$  indicam um condicionamento ruim, o que pode acarretar na perda de graus de liberdade do sistema e na dificuldade no projeto de controladores, independentemente do emparelhamento ou de técnicas avançadas de controle. Mais precisamente, o significado de uma matriz mal condicionada diz respeito ao controlador requer grandes mudanças nas variáveis manipuladas para influenciar as variáveis controladas (Seborg *et al*, 1989).

$$M = U\Sigma V^H \quad (4.9)$$

$$\gamma = \frac{\bar{\sigma}}{\underline{\sigma}} \quad (4.10)$$

Em (4.11), (4.12) e (4.13) são apresentadas as matrizes de ganho, a matriz  $\Sigma$  e o condicionamento para os três pontos de operação do fermentador. O ponto  $P_{nA}$  é relativamente bem condicionado, enquanto que os  $P_{nB}$  e  $P_{nC}$  não mostram valores de condicionamento tão bons.

$$G_{nA}(0) = \begin{bmatrix} 2,5543 & -0,1765 \\ -1,3010 & 0,5479 \end{bmatrix}, G_{nB}(0) = \begin{bmatrix} -14,7023 & 1,1772 \\ 6,7397 & -0,0825 \end{bmatrix}, G_{nC}(0) = \begin{bmatrix} 11,8159 & 0,9990 \\ -5,5524 & 0,0004 \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

$$\Sigma_{nA} = \begin{bmatrix} 2,8958 & 0 \\ 0 & 0,4040 \end{bmatrix}, \Sigma_{nB} = \begin{bmatrix} 16,2112 & 0 \\ 0 & 0,4146 \end{bmatrix}, \Sigma_{nC} = \begin{bmatrix} 13,0868 & 0 \\ 0 & 0,4243 \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

$$\gamma_{nA} = 7,1679 \quad \gamma_{nB} = 39,1036 \quad \gamma_{nC} = 30,8453 \quad (4.13)$$

O número de condicionamento está intrinsecamente ligado ao escalonamento das unidades da matriz. Isso significa que um mau condicionamento pode estar relacionado com a ordem de grandeza das variáveis de entrada e/ou de saída e não com o grau de direcionalidade natural do sistema. Sendo assim, faz-se necessária uma relativização das variáveis envolvidas, o que resulta no chamado condicionamento mínimo  $\gamma^*$ . Na realidade, em termos de controle o que realmente interessa é o condicionamento mínimo, pois este permite a análise do condicionamento em uma situação relativizada, ou seja, com o sistema escalonado (Trierweiler, 1997). O número de condicionamento mínimo é expresso matematicamente pelo problema de otimização (4.14), que significa obter o menor número de condicionamento para todas as possibilidades de escalonamento. Nesta formulação  $L$  e  $R$  são matrizes diagonais, reais e não nulas responsáveis pelo escalonamento na saída e na entrada, respectivamente.

$$\gamma^*(M) = \min_{L,R} \gamma(LMR) \quad (4.14)$$

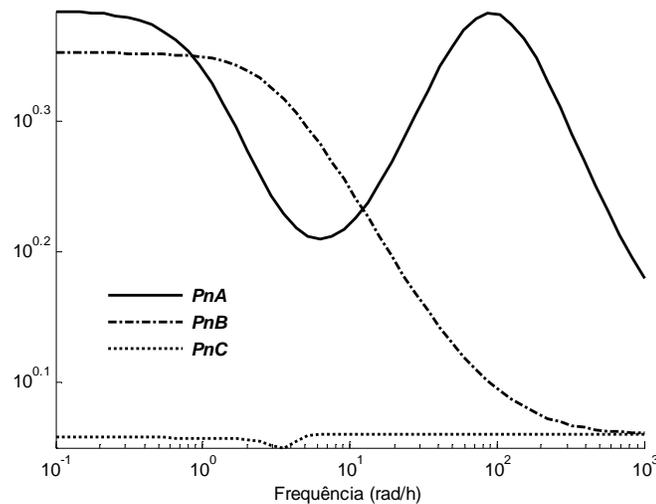
O resultado do cálculo do condicionamento mínimo mostrado em (4.15), na frequência zero, revela que os maus condicionamentos apresentados em (4.13) se devem ao escalonamento das entradas e saídas do sistema. Todos os pontos operacionais são bem condicionados tornando factível a inversão da planta, ou seja, o projeto dos controladores.

$$\gamma_{nA}^* = 2,3617 \quad \gamma_{nB}^* = 2,2841 \quad \gamma_{nC}^* = 1,000 \quad (4.15)$$

O condicionamento mínimo apresentado em (4.15) é uma medida no estado estacionário, visto que neste caso a frequência  $s$  tende a zero. Contudo, a análise de  $\gamma^*$  para demais frequências revela características da controlabilidade durante o transiente. Isso explicita as velocidades com que o sistema deve atuar para que haja melhor robusteza do

controlador. A Figura 4.14, gerada no RPN-*Toolbox* 3.0, mostra o comportamento de  $\gamma^*$  na frequência para os diversos pontos de operação.

A análise do condicionamento mínimo dinâmico para  $P_{nA}$  apresenta duas regiões operacionais onde é mais adequada a atuação; a primeira delas está na faixa de frequência de  $10^0$  à  $10^1$ , enquanto que a segunda se localiza nas maiores faixas de frequência analisadas. Isso imprime certa dificuldade no sistema de controle visto que as melhores condições de controlabilidade variam de forma heterogênea à abscissa da Figura 4.3. Contudo, o valor absoluto de  $\gamma^*$  para qualquer região é baixo, o que não compromete o desempenho de um sistema de controle para o processo. Para o ponto de operação  $P_{nB}$  é mais apropriado o trabalho em altas frequências para se alcançar um estado de melhor performance, ou seja, qualitativamente o controlador deve ser rápido. O ponto  $P_{nC}$  não apresenta variações expressivas do condicionamento mínimo, o que significa que não há restrições significativas quanto a faixa de frequência operacional.



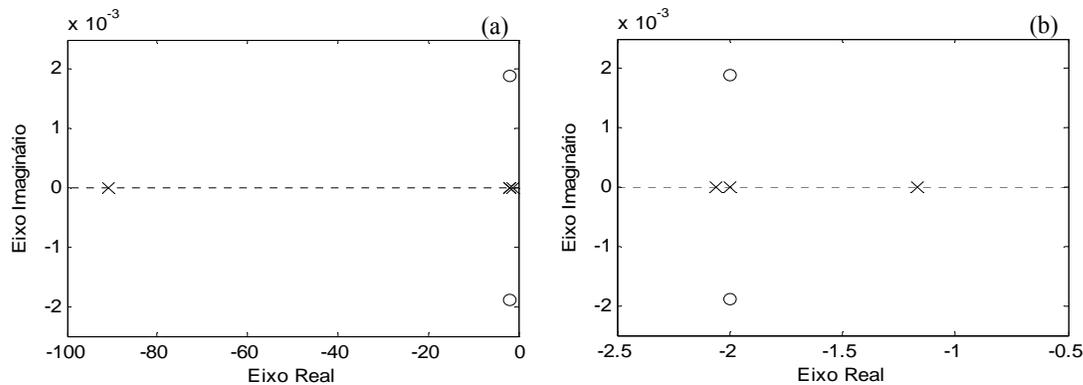
**Figura 4.13:** Número de condicionamento mínimo.

#### 4.3.2 RHP-zero e -pólo

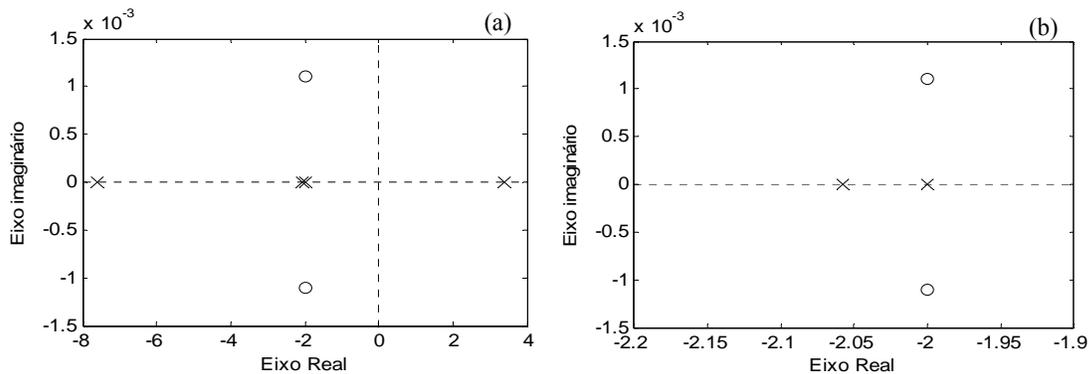
A caracterização dinâmica qualitativa de um modelo linearizado, pode ser traçada por seus zeros e pólos. Os autovalores da matriz Jacobiana dos estados ou a matriz de coeficientes  $A$ , da descrição em espaço de estado, representam os pólos do sistema. Os pólos, raízes do denominador de uma função de transferência  $G(s)$ , definem comportamentos como respostas

oscilatórias (pólo complexo conjugado) ou monotônicas (pólo real), além de revelar o caráter da estabilidade de  $G(s)$ . Um pólo estável localiza-se no semi-plano esquerdo (*left-half plane, LHP*), do plano complexo  $s$ , enquanto que um pólo instável localiza-se no semi-plano direito, (*right-half plane, RHP*) (Skogestad e Postlethwaite, 1996).

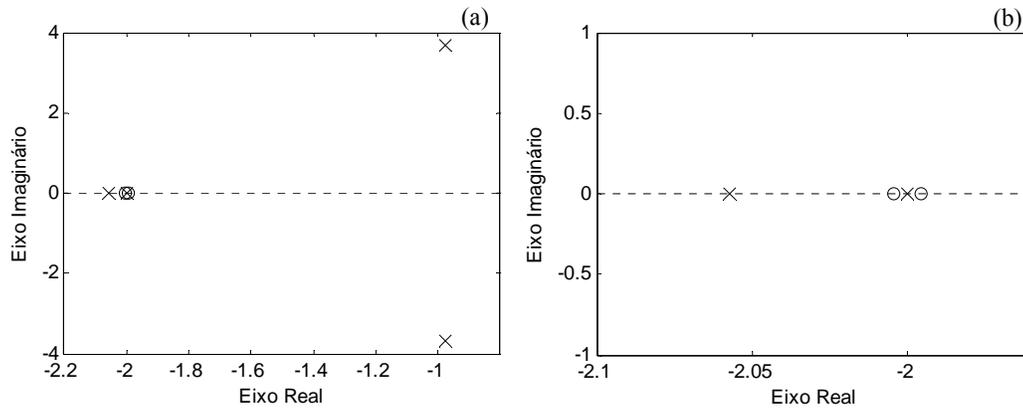
A dinâmica de um processo também é afetada pelos valores de  $s$  que zeram o numerador da função de transferência. Esses valores são chamados de zeros e sua presença não influi no número ou na posição de pólos, a menos que haja uma sobreposição dos mesmos gerando um cancelamento mútuo. Zeros surgem dos efeitos da competição de dinâmicas em paralelo, podendo ser responsável por respostas inversas (*RHP-zero*) e sobre-elevações comumente referenciadas como *overshoots* (Seborg *et al*, 1989). Em sistemas multivariáveis os zeros são chamados de zeros de transmissão, para que sejam diferenciados daqueles provenientes dos canais, e sua direção implica em ganho nulo da matriz de transferência (Skogestad e Postlethwaite, 1996). O mapeamento dos zeros ( $\circ$ ) e pólos ( $\times$ ) dos pontos três pontos operacionais podem ser visualizados no plano complexo  $s$  das Figuras 4.15, 4.16 e 4.17.



**Figura 4.14:** Pólos e zeros de  $P_{nA}$  (a). Trecho ampliado (b).



**Figura 4.15:** Pólos e zeros de  $P_{nB}$  (a). Trecho ampliado (b).



**Figura 4.16:** Pólos e zeros de  $P_{nC}$  (a). Trecho ampliado (b).

O ponto  $P_{nA}$  não apresenta *RHP*-zeros e *RHP*-pólos, e a resposta do sistema tem caráter superamortecido devido aos pólos reais negativos. A existência de um zero complexo próximo à origem justifica o transiente verificado anteriormente na Figura 4.10, onde aparentemente há duas dinâmicas envolvidas na resposta.

A natureza divergente do ponto  $P_{nB}$  é captada pela existência de um *RHP*-pólo. A característica monotônica da resposta se dá devido ao pólo ser um número real. As demais características dinâmicas são pouco significativas perante a influência do pólo positivo.

Finalmente, o ponto  $P_{nC}$  apresenta todos os pólos e zeros no semi-plano esquerdo. A característica oscilatória das trajetórias de saída do processo é causada pela existência de um pólo complexo. Esta região de trabalho apresenta as menores limitações a um sistema de controle.

### 4.3.3 Interação estática/dinâmica

Problemas de controle MIMO são inerentemente mais complexos do que problemas SISO, devido a interações entre as variáveis manipuladas e controladas. Essas interações são sentidas quando uma variável manipulada afeta mais de uma saída do processo e torna a seleção do emparelhamento uma árdua tarefa. Por exemplo, se um sistema multivariável apresenta  $n$  entradas e  $n$  saídas, onde  $n = 5$ , existem 120 possíveis configurações diferentes de estrutura de controle (Seborg *et al.*, 1989). Um emparelhamento incorreto pode resultar no baixo desempenho do sistema de controle e na redução das margens de estabilidade da malha.

A primeira aproximação sistemática da interação entre malhas de controle foi desenvolvida na década de 60 e necessita apenas de informações do processo no estado estacionário. A análise é baseada no conceito de ganho relativo ( $\lambda$ ) que, representada na forma matricial, é habitualmente referenciada como *RGA* (*relative gain array*). Intuitivamente, a magnitude das respostas do processo pode dar idéia do emparelhamento, contudo a escolha das unidades pode ocultar a natureza do sistema. O *RGA* é uma medida que independe do escalonamento, o que revela a real essência do comportamento dos canais (Skogestad e Postlethwaite, 1996). A definição de ganho relativo  $\lambda_{ij}$ , entre uma variável controlada  $C_i$  e uma variável manipulada  $M_j$ , é mostrada a seguir por (4.16), enquanto que a matriz *RGA* ( $\Lambda$ ) pode ser visualizada em (4.17).  $K_{open-loop}$  e  $K_{closed-loop}$  representam o ganho em malha aberta e o ganho em malha fechada, respectivamente.

$$\lambda_{ij} = \frac{\left( \frac{\partial C_i}{\partial M_j} \right)_M}{\left( \frac{\partial C_i}{\partial M_j} \right)_C} = \frac{K_{open-loop}}{K_{closed-loop}} \quad (4.16)$$

$$\Lambda = \begin{matrix} & \begin{matrix} M_1 & M_2 & M_3 \end{matrix} \\ \begin{matrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{matrix} & \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} & \lambda_{23} \\ \lambda_{31} & \lambda_{32} & \lambda_{33} \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (4.17)$$

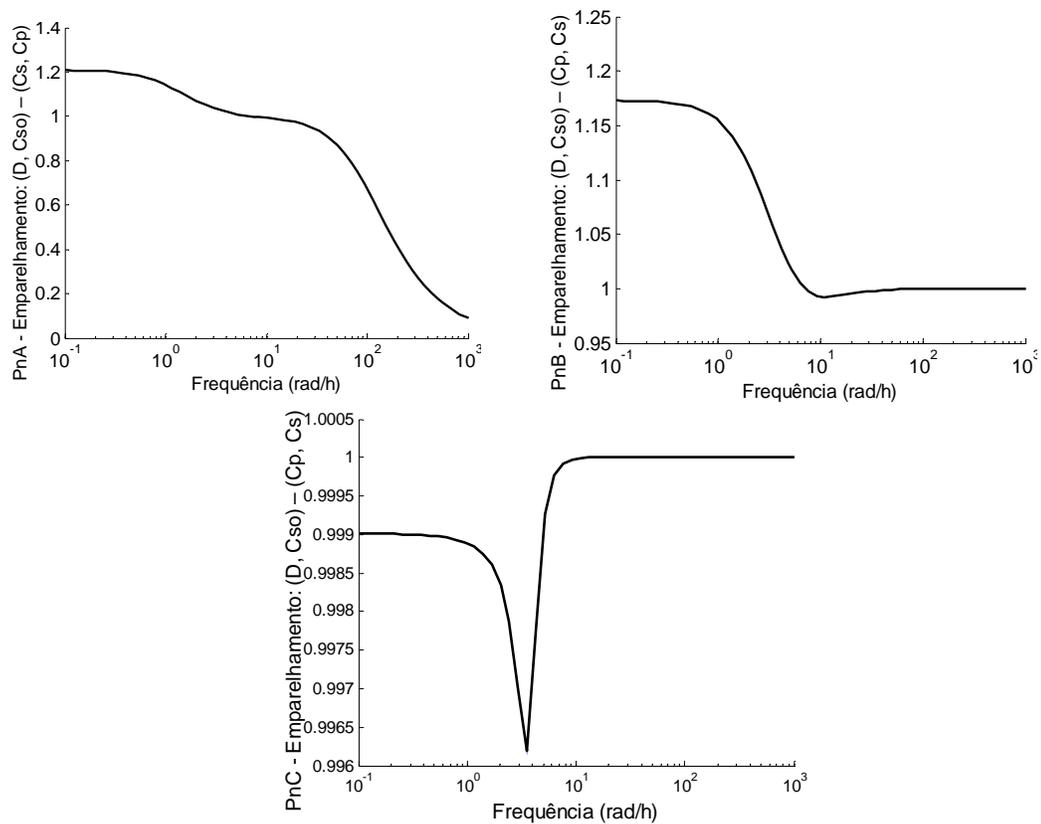
O *RGA* de cada um dos pontos de operação é apresentado na Tabela 4.2 e é possível verificar que para o ponto  $P_{nA}$  o emparelhamento mais adequado é o direto, enquanto que para os outros dois pontos de operação o emparelhamento deve ser invertido. Quando o ganho relativo aproxima-se de 1 há exclusivamente efeito direto entre a entrada  $u$  e a saída  $y$  e se esse valor for zero indica a existência de efeito indireto apenas. Quanto maior for o ganho relativo mais interação é percebida e caso este valor seja negativo um indesejável efeito surge causando uma “batalha” entre os controladores (Seborg *et al*, 1989). No fermentador em questão, a análise de *RGA* revela baixas interações quando o emparelhamento é ajustado de forma apropriada, aumentando o potencial de controlabilidade dos pontos de operação.

**Tabela 4.2:** *RGA*.

$P_{nA}$		$P_{nB}$		$P_{nC}$	
1,20	-0,20	-0,18	1,18	0,01	0,99
-0,20	1,20	1,18	-0,18	0,99	0,01

Emparelhamento:  $(D, C_{So}) - (C_S, C_P)$

O *RGA* discutido até então é uma medida estática, ou seja, revela informações do processo no estado estacionário. Contudo uma análise do *RGA* dinâmico é relevante pelo fato de que mapeia as frequências, definindo regiões de operação de maior ou menor interação. A análise dinâmica do comportamento da interação pode identificar o nível de acoplamento na frequência de trabalho do controlador. Eventualmente, o desempenho almejado para um controlador pode implicar na troca do emparelhamento do sistema, devido a alterações expressivas no *RGA*. O *RGA* dinâmico, resultante do *RPN-Toolbox* 3.0, para os três pontos operacionais é mostrado na Figura 4.18. O emparelhamento utilizado nesta análise foi determinado pela avaliação do *RGA* estático.

**Figura 4.17:** *RGA* dinâmico.

Como visto,  $P_{nA}$  exibe certa interação para baixas frequências que tende a aumentar conforme a frequências cresce. Em altas frequências (acima de 0,01) o  $RGA$  indica que o mais adequado é a inversão do emparelhamento. O  $RGA$  de  $P_{nB}$ , gerado com o emparelhamento invertido, revela que o trabalho com controladores rápidos elimina totalmente a interação entre os canais. Caso sejam utilizados controladores lentos, surgirá certa interação que tende a diminuir conforme a velocidade desses controladores é incrementada. No ponto  $P_{nC}$  o emparelhamento é trocado e a análise dinâmica, da matriz de ganhos relativos, conduz a conclusão de que tanto controladores lentos como rápidos podem ser utilizados de forma descentralizada, já que a interação é praticamente inexistente.

#### 4.3.4 RPN e rRPN

O projeto de um sistema de controle confiável requer robustez e estabilidade dos controladores. A estabilidade pode ser genericamente conceituada através da premissa de que sinais finitos na entrada da malha, em qualquer ponto, resultam em sinais também finitos na saída da malha. O conceito de robustez está essencialmente ligado à definição de estabilidade, onde a robustez reflete a capacidade de uma malha de controle manter a estabilidade, quando parâmetros do processo afastam-se dos seus valores nominais (Skogestad e Postlethwaite, 1996).

O desempenho de um sistema é um fator que envolve a relação entre a entrada e a saída de uma malha fechada. Geralmente representado por  $T$ , o desempenho é uma função do desempenho desejado, sendo limitado por efeitos de fase não mínima ( $RHP$ -zeros,  $RHP$ -pólos e tempo morto), por saturação de variáveis manipuladas e ruídos de medição e/ou processo (Seborg *et al*, 1989). Na definição (4.18),  $C$  e  $G$  representam as funções de transferência do controlador e do processo, respectivamente. O sistema de controle apresenta um desempenho robusto se uma vez projetado um controlador, para determinada condição, o processo se mantenha estável para nenhum dos seus pontos operacionais.

$$T = \frac{CG}{1 + CG} \quad (4.18)$$

Uma forma sistemática de se quantificar a possibilidade de operação de forma robusta, para um determinado desempenho, foi proposto por Trierweiler (1997). O *Robust Performance Number* (RPN), desenvolvido pelo autor, permite a determinação da “facilidade/dificuldade” de se operar um sistema, com um desejado desempenho, sem a necessidade de testes com controladores específicos.

A definição matemática de RPN ( $\Gamma_{\text{sup}}(G, T, \omega)$ ) leva em consideração o condicionamento mínimo do sistema  $\gamma^*(G(j\omega))$ , o desempenho na frequência de corte  $T(j\omega)$  e o máximo valor singular da matriz de transferência  $\bar{\sigma}(I - T(j\omega))T(j\omega)$ .

Uma forma relativizada de se quantificar o quanto alcançável é o desempenho desejado, é através do RPN relativo denotado por rRPN. Este índice é dependente das áreas formadas pelo RPN e pelo seu mínimo valor, o  $\text{RPN}_{\text{min}}$ . O valor mínimo de RPN é obtido para o menor valor de condicionamento mínimo teoricamente possível. Para uma descrição mais detalhada da metodologia deve-se consultar o trabalho de Trierweiler (1997).

$$RPN = \Gamma_{\text{sup}}(G, T, \omega) = \sup_{\omega \in R} \left\{ \sqrt{\bar{\sigma}(I - T(j\omega))T(j\omega) \left[ \gamma^*(G(j\omega)) + \frac{1}{\gamma^*(G(j\omega))} \right]} \right\} \quad (4.19)$$

$$rRPN = \frac{\int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} RPN d \log \omega - \int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} RPN_{\text{min}} d \log \omega}{\int_{\omega_{\text{min}}}^{\omega_{\text{max}}} RPN_{\text{min}} d \log \omega} \quad (4.20)$$

Para o sistema analisado, o RPN e o rRPN, calculados no *RPN-Toolbox* 3.0, estão relacionados na Tabela 4.4. O desempenho desejado  $d_j$  relaciona as velocidades de 2, 6 e 12 vezes mais rápido do que o canal mais lento em malha aberta do ponto operacional em questão. O subíndice  $j$  indica o desempenho desejado do canal e os emparelhamentos são:  $(D, C_{So}) - (C_S, C_P)$  para  $P_{nA}$  e  $(D, C_{So}) - (C_P, C_S)$  para os pontos  $P_{nB}$  e  $P_{nC}$ .

Heuristicamente, valores de RPN acima de 3,0 são considerados elevados e indicam que o sistema apresenta fortes efeitos de fase não mínima, o que implica em severas limitações para os controladores. Nenhum dos pontos operacionais apresenta valores elevados de RPN, independentemente do desempenho, o que induz à conclusão de que é possível a operação de forma robusta. No entanto o rRPN leva a uma interpretação ligeiramente distinta.

Quanto mais distante do desempenho alcançável for o desempenho desejável, maior será o indicador rRPN. Valores maiores do que 1,0 são característicos de situações onde a desempenho não é atingível. No caso em estudo, apenas  $G_B$  apresenta essa particularidade. Entretanto, à medida que o tempo de subida desejado aumenta, melhores são os valores de rRPN. Isso ocorre devido ao fato do ponto  $P_{nB}$  ser instável, o que requer atuação rápida para estabilizar o sistema. Para  $G_B$  com tempo de subida de 0,085 h, o equivalente a 13 vezes mais rápido do que a malha aberta do ponto  $P_{nC}$ , o rRPN é igual a 1,0. Assim, conclui-se que o desempenho robusto para  $G_B$  é alcançável em velocidades acima desta. Os demais pontos,  $G_A$  e  $G_C$ , apresentam baixos valores de rRPN, o que conduz a conclusão de que os desempenhos desejados são realmente factíveis de serem alcançados.

**Tabela 4.4:** RPN e rRPN.

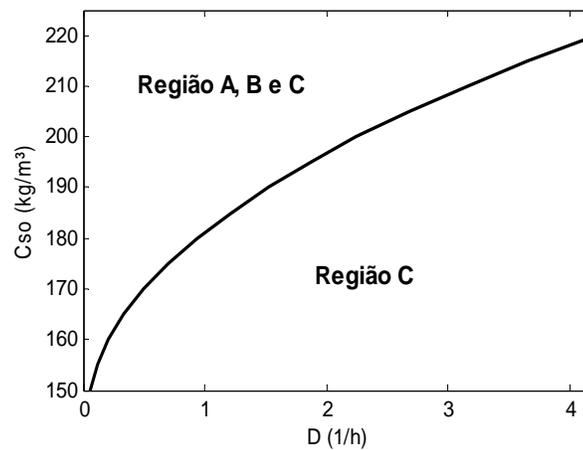
		Desempenho relativo ao ponto nominal $P_{nA}$			Desempenho relativo ao ponto nominal $P_{nC}$		
		$d_{2x}$	$d_{6x}$	$d_{12x}$	$d_{2x}$	$d_{6x}$	$d_{12x}$
Tempo de subida do canal mais lento em malha aberta		2,180			1,110		
Desempenho	<i>Rise time</i> (h)	1,09	0,363	0,182	0,555	0,185	0,092
	<i>Overshoot</i> (%)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
RPN	$P_{nA} (G_A)$	1,6848	1,5993	1,5936	1,6123	1,5981	1,6551
	$P_{nB} (G_B)$	3,3002	2,2801	1,9327	2,5565	1,9292	2,0717
	$P_{nC} (G_C)$	1,5194	1,5171	1,5082	1,5030	1,5124	1,5202
rRPN	$P_{nA} (G_A)$	0,1113	0,1102	0,1154	0,1092	0,1153	0,1234
	$P_{nB} (G_B)$	16,1589	5,6489	2,6955	8,5509	2,7476	1,1200
	$P_{nC} (G_C)$	0,0047	0,0048	0,0049	0,0048	0,0049	0,0049

### 4.3.1 Região de viabilidade

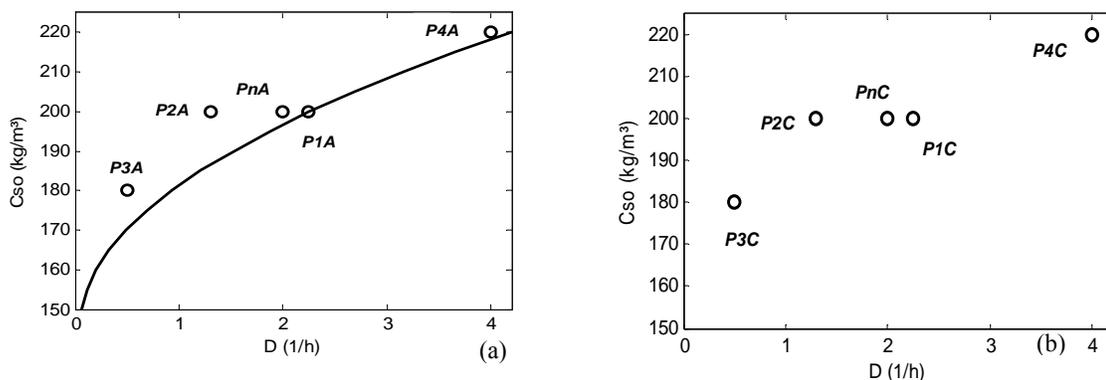
A partir das análises dos diagramas de bifurcação de codimensão-2, é possível se obter a curva que representa a fronteira de estabilidade das soluções estacionárias do modelo de Jöbses *et al* (1986). Esta curva, representada na Figura 4.19, relaciona as coordenadas dos parâmetros  $C_{S_0}$  e  $D$  onde o sistema torna-se marginalmente estável. O ramo de soluções superiores, que conduz o processo a um patamar de alta conversão, é representado pela região

*A*. A região *B* corresponde às soluções instáveis e a região *C* aos equilíbrios de baixa conversão. De uma forma teórica, esse limite de estabilidade divide o campo de entrada do sistema ( $C_{S_0}$  e  $D$ ) em uma área com multiplicidade e outra com equilíbrios únicos. Desta forma, a região *C* de baixa produção de etanol pode assumir todas as combinações de ( $C_{S_0}$  e  $D$ ), enquanto *A* e *B* apenas existem em um dos lados da fronteira de estabilidade.

Um conjunto de pontos operacionais foi definido de modo a gerar dois polítopos, mostrados na Figura 4.20, para a análise da não-linearidade do sistema. O polítopo *A* representa a região de alta conversão e o polítopo *C* a região baixa conversão. A Tabela 4.3 mostra as coordenadas desses pontos. Com o intuito de conservar o mesmo critério de análise, os valores dos parâmetros para ambas as regiões foi mantida sob o mesmo intervalo de variações. O grau de não-linearidade e suas características são analisados na próxima Seção por modelos linearizados nos pontos operacionais dos polítopos *A* e *C*.



**Figura 4.18:** Fronteira de estabilidade: a origem da divisão entre as combinações viáveis de  $D$  e  $C_{S_0}$  para as regiões operacionais.



**Figura 4.19:** Polítopo *A* (a) e polítopo *C* (b).

**Tabela 4.3:** Definição dos politopos para as regiões  $A$  e  $C$ .

Ponto de Operação	$D$ ( $h^{-1}$ )	$C_{So}$ ( $kg/m^3$ )	Politopo $A$ ( $C_S; C_P$ )	Politopo $C$ ( $C_S; C_P$ )
$P_{n(A,C)}$	2,00	200	(1,23; 92,57)	(111,34; 41,29)
$P_{1(A,C)}$	2,25	200	(2,75; 91,83)	(114,22; 39,94)
$P_{2(A,C)}$	1,30	200	(0,40; 93,07)	(102,29; 45,56)
$P_{3(A,C)}$	0,50	180	(0,31; 84,24)	(68,90; 52,09)
$P_{4(A,C)}$	4,00	220	(2,04; 101,38)	(151,16; 32,02)

### 4.3.2 Medida de não-linearidade: índice nRPN

Farenzena e Trierweiler (2004) propuseram um modo quantitativo de se determinar a não-linearidade de um sistema politópico, fundamentado na metodologia RPN, o *Nonlinear Robust Performance Number* (nRPN – equação 4.21). O nRPN, capaz de avaliar a não-linearidade de determinada região de operação, é baseado na razão entre a diferença da área do RPN e de um número denominado  $RPN^\#$ . O  $RPN^\#$  é um índice que leva em consideração a máxima variação de direcionalidade ( $\Delta\gamma^\#(P)$ ) dos modelos que compõem o politopo  $P$ , a variação do ganho multivariável ( $\sigma^\#(P(j\omega))$ ) na frequência de operação e por um termo ( $v^\#(P(0))$ ) capaz de captar a inversão de ganho multivariável do sistema no estado estacionário. Sob tal concepção, o nRPN representa a não-linearidade estática e dinâmica do multimodelo, captadas pelos indicadores  $nRPN_{stat}$  e  $nRPN_{dyn}$ . No sentido de estabelecer o tipo de controlador mais apropriado para o processo, a definição da contribuição estática e dinâmica, na não-linearidade, é fundamental. O equacionamento completo e a descrição matemática detalhada, relativa à formulação do método, são apresentados em Farenzena (2003).

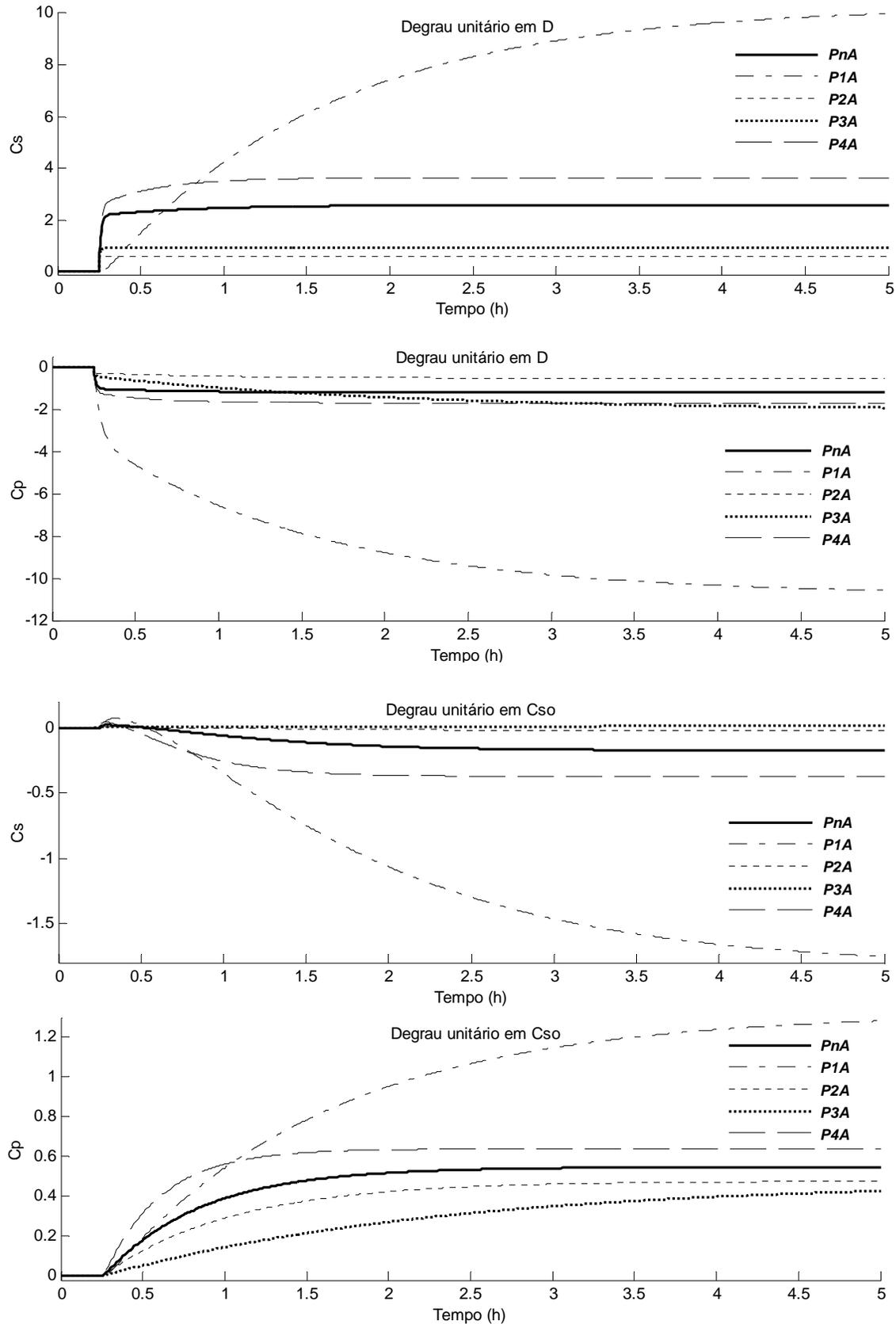
A Tabela 4.5 mostra a análise de nRPN para o biorretor de *Zymomonas mobilis*, para três multimodelos. Os politopos  $A$  (emparelhamento direto) e  $C$  (emparelhamento inverso) referem-se às regiões operacionais  $A$  e  $C$ , enquanto que o politopo  $M$  (emparelhamento direto) é um multimodelo misto constituído pelos modelos da região  $A$  e  $C$ .

$$nRPN = \frac{\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} RPN^{\#} d \log \omega - \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} RPN d \log \omega}{\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} RPN d \log \omega} \quad (4.21)$$

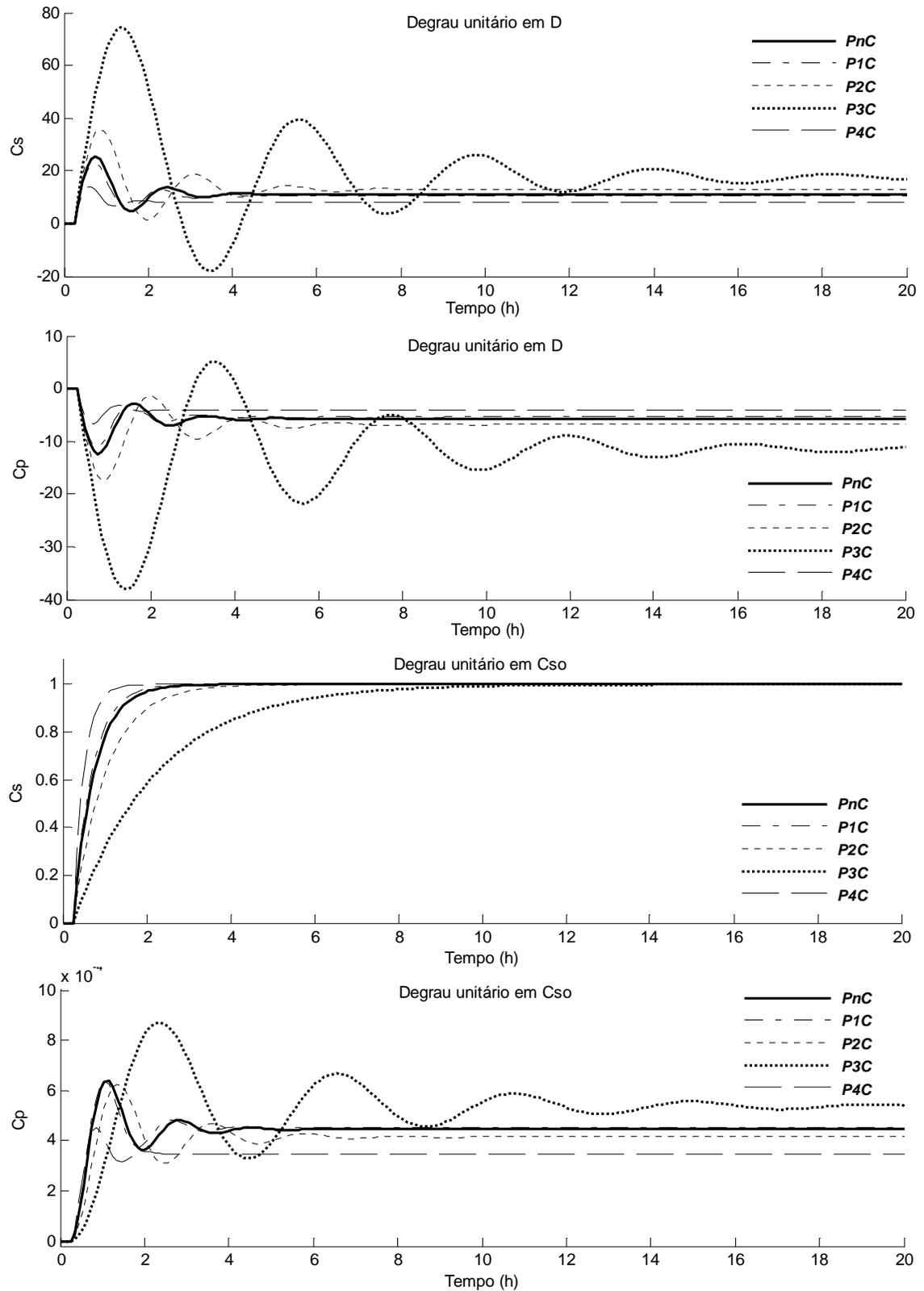
Os resultados mostram que o polítopo  $A$  é mais não-linear do que o polítopo  $C$ . Em  $A$  há uma predominância estática da não-linearidade, enquanto que em  $C$  a não-linearidade é essencialmente dinâmica. Obviamente o polítopo  $M$  apresenta o maior índice de não-linearidade, com contribuições estáticas e dinâmicas. Entretanto desempenhos rápidos tendem a minimizar os efeitos não-lineares de caráter dinâmico, o que leva a conclusão de que altos desempenhos tornam a não-linearidade essencialmente estática para o sistema como um todo. A resposta dos modelos linearizados, para os polítopos  $A$  e  $C$ , está relacionada na Figura 4.21 e 4.22. As subdivisões (a), (b), (c) e (d) dessas figuras mostram o comportamento de  $C_S$  e  $C_P$  a degraus unitários em  $D$  e  $C_{S0}$ . Para (a) e (b) o degrau foi aplicado na taxa de diluição e para (c) e (d) na concentração de substrato alimentado. Tais distúrbios foram aplicados no tempo equivalente a uma hora. Os resultados reforçam as conclusões obtidas na análise do índice nRPN.

**Tabela 4.5:** nRPN.

		Desempenho relativo ao ponto nominal $P_{nA}$			Desempenho relativo ao ponto nominal $P_{nC}$		
		$d_{2x}$	$d_{6x}$	$d_{12x}$	$d_{2x}$	$d_{6x}$	$d_{12x}$
Tempo de subida do canal mais lento em malha aberta (h)		2,180			1,110		
Desempenho	<i>Rise time</i> (h)	1,09	0,363	0,182	0,555	0,185	0,092
	<i>Overshoot</i> (%)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
nRPN	Polítopo $A$	0,965	0,844	0,791	0,885	0,792	0,745
	Polítopo $C$	0,260	0,234	0,236	0,237	0,236	0,240
	Polítopo $M$	1,792	1,477	1,276	1,610	1,280	1,126
nRPN <sub>stat</sub>	Polítopo $A$	0,612	0,612	0,612	0,612	0,612	0,612
	Polítopo $C$	-0,313	-0,313	-0,313	-0,313	-0,313	-0,313
	Polítopo $M$	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844	0,844
nRPN <sub>dyn</sub>	Polítopo $A$	0,098	-0,151	-0,293	-0,060	-0,290	-0,444
	Polítopo $C$	0,430	0,394	0,387	0,399	0,397	0,402
	Polítopo $M$	0,895	0,517	0,232	0,684	0,238	0,102



**Figura 4.20:** Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{So}$ ): pontos de operação da região  $A$ .



**Figura 4.21:** Resposta a degrau unitário na taxa de diluição ( $D$ ) e na concentração de substrato alimentado ( $C_{so}$ ): pontos de operação da região  $C$ .

### 4.3.3 Sistema de controle

Um sistema de controle deve satisfazer requisitos servo e regulatórios, ou seja, deve ser capaz de seguir referências ou rejeitar distúrbios. Essa premissa, aplicada ao reator de fermentação alcoólica em estudo, conduz a uma importante questão: a transição de regiões de equilíbrio. O biorreator, analisado através da modelagem proposta por Jöbses *et al.* (1986), apresenta multiplicidade de equilíbrios dentro de uma faixa operacional. Mais precisamente surgem dois conjuntos de soluções estáveis e um instável. Dentre os ramos estáveis, há um cuja conversão de substrato em produto é substancialmente mais atrativa, a qual foi denominada região  $A$ , ramo superior ou zona de “superprodução”. Entretanto, no outro conjunto de equilíbrios estável, dito região  $C$  ou ramo inferior, a operação é intuitiva. Características de atração/repulsão conduzem os estados do sistema ( $C_S$ ,  $C_x$ ,  $C_e$  e  $C_P$ ) naturalmente para equilíbrios estáveis, onde a convergência é dependente dos valores iniciais desses estados. No sentido de levar o reator aos equilíbrios da região  $A$ , o controle do processo deve ser feito através do *feedback* de estados. Mais precisamente, a variável  $C_{P_0}$  apresenta influência acentuada no campo de convergência, sendo capaz de conduzir o ponto de conversão pela sua manipulação. Além disso, a adição de etanol no meio reacional é uma ação relativamente simples em uma planta real.

A linearização do modelo, nos ramos de operação estável superior ( $P_{nA}$ ), instável ( $P_{nB}$ ) e estável inferior ( $P_{nC}$ ), é a base para uma série de análises referentes às características de controlabilidade do reator. Inicialmente, o critério de controlabilidade de Kalman é satisfeito, indicando que é possível controlar os estados do modelo através da manipulação da taxa de diluição ( $D$ ) e da concentração de substrato alimentado ( $C_{S_0}$ ). Pela estrutura de controle proposta, os estados que se deseja controlar são  $C_S$  e  $C_P$ . A análise de RGA dessa estrutura revela que para o ponto  $P_{nA}$  o emparelhamento deve ser direto ( $D$  manipulando  $C_S$  e  $C_{S_0}$  manipulando  $C_P$ ), enquanto que para os demais pontos de operação o emparelhamento deve ser invertido. Mesmo com alguma interação nos pontos  $P_{nA}$  e  $P_{nB}$ , o RGA é baixo, o que significa que controladores descentralizados podem ser utilizados, principalmente para o ponto  $P_{nC}$  que não apresenta interação significativa em nenhuma frequência de operação.

Independentemente da frequência analisada, o sistema mostra-se bem condicionado e a caracterização dinâmica, através da análise de pólos e zeros, não impõe grandes limitações, já que não há zeros de transmissão positivos e o único pólo positivo é responsável pela

instabilidade de  $P_{nB}$ . Essa instabilidade requer velocidade de atuação, na malha de controle, para que seja possível alcançar a estabilidade do processo. Entretanto, a região instável não é de interesse ao projeto de controle, pois o ramo superior apresenta uma maior conversão de matéria-prima em produto.

De um modo geral, a operação rápida beneficia o desempenho do processo. Os índices de condicionamento mínimo, RGA, RPN e nRPN são favorecidos em altas freqüência de trabalho e não há grandes limitações dinâmicas na velocidade de ação dos controladores.

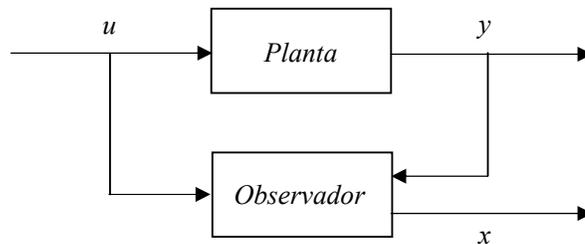
Segundo o RPN, o desempenho robusto é alcançável para os pontos  $P_{nA}$  e  $P_{nC}$ , enquanto que para o  $P_{nB}$  o desempenho robusto só pode ser alcançado para velocidades maiores do que treze vezes a velocidade do canal mais lento, em malha aberta, de  $P_{n3}$ . Uma extensão do método, o nRPN, revela a existência de não-linearidade, predominantemente estática na região  $A$ . A região  $C$  apresenta uma não-linearidade com predominância dinâmica. De uma maneira global, o processo é não-linear com contribuições estáticas e dinâmicas como verificado nos modelos do politopo  $M$ . O nRPN deste politopo, que representa as regiões  $A$  e  $C$ , revela que o trabalho com desempenhos rápidos reduz a influência da não-linearidade dinâmica tornando a parcela estática dominante. Neste contexto, pode surgir a necessidade de se projetar controladores não-lineares com compensação estática, chamados *gain scheduling* (Ogunnaike e Ray, 1994). No entanto, a ordem de grandeza do  $nRPN_{stat}$  (0,844) revela que é possível operar o processo, de forma global, através de um controlador linear.

A operação na região viável do ramo superior de soluções (região  $A$ ) implica em se criar restrições de atuação das entradas ( $D$  e  $C_{So}$ ) para que o sistema não seja levado ao ramo inferior de soluções. Mais precisamente, essa restrição deve ser a fronteira de estabilidade. Isso significa que os controladores não devem ultrapassar esta barreira, sendo este seu limite de atuação. Quanto mais perto da fronteira de estabilidade, mais suscetível está o processo de migrar da região  $A$  para a região  $C$ , devido a distúrbios externos. No Capítulo 5 será discutido um método para limitar o campo de atuação da ação de controladores puramente retro alimentados (PID) e preditivos (MPC).

## 4.4 Análise de observabilidade

Na teoria de controle, um sistema linear é dito observável se o cálculo dos seus estados internos é exequível através de medidas externas, dentro de um intervalo de tempo finito (Simon, 2006). Uma planta é totalmente observável se todos seus estados são observáveis (Bubnicki, 2002).

O conceito de observabilidade é conveniente para contornar o problema de restauração das variáveis de estado não medidas, a partir de variáveis mensuráveis. Estimar tais variáveis é de vital relevância, por exemplo, para sistemas de controle ótimo quando determinados estados não são acessíveis de forma direta (Ogata, 1982). O esquema de um estimador de estados baseado em observação pode ser visto na Figura 4.23.



**Figura 4.23:** Sistema observador. *Adaptado: Bubnicki, 2002.*

Primordialmente definido por Kalman para representações no espaço de estado, o conceito de observabilidade não se restringe unicamente a tal forma de descrição (Wolovich, 2000). Uma planta é dita completamente observável se o posto de sua matriz de observabilidade ( $\hat{o}$ ), que representa o número de linhas ou colunas linearmente independentes, é igual ao número de estados ( $n_s$ ) do sistema (Ogata, 1982). A condição (4.22) é suficiente para que um sistema seja dito completamente observável.

$$p(\hat{o}) = n_s \quad (4.22)$$

A matriz  $\hat{o}$  é mostrada em (4.23), onde o sobrescrito  $t$  indica que as matrizes de coeficientes  $A$  e  $C$ , do espaço de estado, são transpostas.

$$\hat{o} = \begin{vmatrix} (A^t)^0 C^t & (A^t)^1 C^t & \dots & (A^t)^{n_s-1} C^t \end{vmatrix} \quad (4.23)$$

A determinação da observabilidade, do sistema de fermentação com *Zymomonas mobilis*, vem a ser importante a partir do momento em que a predição de estados, de difícil aquisição, torna-se viável. Isso significa que há possibilidades de se inferir propriedades do meio a partir da leitura *on line* de um único estado.

Para ambos três pontos de operação nominais supracitados, o posto da matriz de observabilidade resultou em  $p(\hat{\delta}) = 4$ . Como  $n_s = 4$ , o critério (4.22) é satisfeito revelando que o sistema é completamente observável. Isso significa que todos os estados podem ser estimados a partir da medida da concentração de substrato ( $C_S$ ) ou da concentração de etanol ( $C_P$ ) no meio reacional.



# Capítulo 5

---

## Sistema de Controle

*“Robôs fazem carros em fábricas, mas nenhum robô pode arrumar uma cama, ou limpar sua casa. Computadores podem resolver equações diferenciais, mas não conseguem entender uma simples história infantil; podem vencer pessoas no xadrez, mas não são capazes de encher o seu copo.”*

Marvin Minsky (★ 1927)

## 5.1 Solução do problema de restrição

No Capítulo anterior foi definida a região de viabilidade para a alta produção de etanol. Esta faixa operacional, denominada região  $A$ , está dentro do campo dimensional dos parâmetros  $C_{So}$  e  $D$  e sua origem é proveniente da fronteira de estabilidade. Esse limite de estabilidade é uma curva que divide o sistema em dois segmentos: um com três conjuntos de equilíbrios e outro somente com um conjunto de equilíbrios. Determinadas combinações de  $C_{So}$  e  $D$ , que resultam em múltiplas soluções estacionárias do modelo de Jöbses, formam o espaço  $E_M$ . A inexistência de soluções de alto rendimento se dá numa faixa dita não desejável, denominada espaço operacional  $E_S$ . Em outras palavras  $E_S$  apresenta uma única solução estacionária para o modelo de Jöbses.

A fronteira de estabilidade representa o limite de operação do sistema de controle, quando se visa o trabalho na área da região  $A$ . Isso significa que se o sistema estiver sendo operado na região  $A$ , a transposição desta fronteira irá levar os estados do processo ao ramo de soluções inferiores, a região  $C$ . Esse fato implica em certo risco operacional e requer ações do sistema de controle no sentido de evitar a mudança do ramo de equilíbrios.

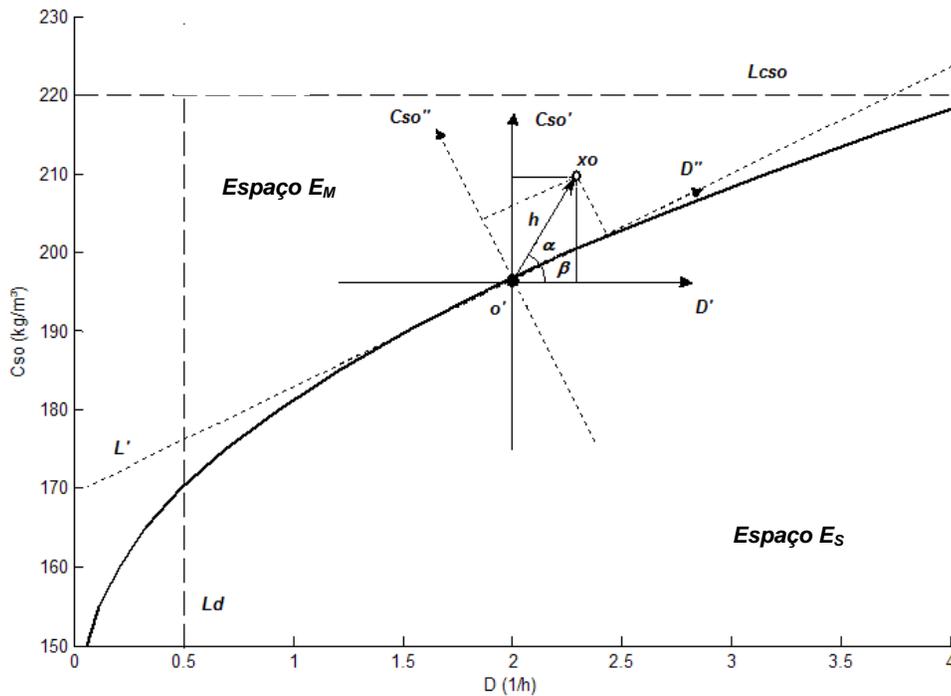
A solução deste problema está em se restringir os valores das variáveis  $C_{So}$  e  $D$  de modo que sua atuação seja feita na área operacional desejável. Esta área, relativa ao espaço com multiplicidade  $E_M$ , pode ser visualizada na Figura 5.1. As linhas  $L_{C_{So}}$  e  $L_d$  representam restrições de igualdade, com a finalidade de tornar finita a mobilidade dos parâmetros de entrada. A alteração de seus valores nominais não implica em modificações significativas no projeto de controle.

A curva  $L'$ , formada pela reta tangente ao ponto  $o'$  da fronteira de estabilidade, é uma restrição que impede as variáveis  $C_{So}$  e  $D$  de assumir valores correspondentes ao espaço não desejável  $E_S$ . Para a verificação desta restrição os eixos transpostos  $C_{So}'$  e  $D'$  são rotacionados no ângulo  $\beta$  e então o vetor  $x_o$  das ações de controle são recalculadas nos eixos  $C_{So}''$  e  $D''$ . Assim,  $C_{So}''$  deve ser positivo para que a região de saída do sistema de controle esteja dentro da área de atuação da região de operação viável.

A transformação nas variáveis de controle é facilmente realizável através da matriz de rotação  $R$ . Assim,  $C_{So}'' > 0$  garante que as entradas do sistema de controle estão inseridas em

$E_M$ , assegurando a operação nesta faixa de trabalho. Obviamente esta garantia considera a inexistência de perturbações causadas por distúrbios não medidos nessas entradas ou na planta.

$$R = \begin{bmatrix} \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{bmatrix} \quad (5.1)$$



**Figura 5.1:** Espaço  $E_M$ : área de atuação do controlador.

## 5.2 Parametrização

Neste trabalho são avaliados controladores puramente retro alimentados (*feedback*) e preditivos. Configurações multi-SISO e MIMO são consideradas no decorrer dos testes. A parametrização ou sintonia desses controladores constitui a escolha e ajuste dos seus parâmetros. Tais ajustes foram determinados pelo *RPN-Toolbox* 3.0 para duas condições operacionais definidas no Capítulo 4: a região de alta conversão ( $A$ ) e a região de baixa conversão ( $C$ ). Os projetos locais foram baseados nos modelos linearizados nos pontos de operação nominais  $P_{nA}$  para a região  $A$  e  $P_{nC}$  para a região  $C$ .

As sintonias dos controladores PID deste trabalho são baseadas em Escobar (2006), que generalizou a abordagem SISO desenvolvida por Faccin (2004). Em suma é uma metodologia sistemática para o projeto de controladores estruturados de baixa ordem. Permite a seleção do desempenho para o sistema, que é aproximado do domínio da frequência para um controlador de ordem e estrutura determinado pelo projetista. A fatoração em blocos do controlador PID, permite considerar as distintas formas nas quais a ação derivativa é implementada nas versões comerciais (Escobar, 2006).

Controladores preditivos também são avaliados no trabalho. Basicamente um MPC é configurado por algumas variáveis como o tempo de amostragem, o horizonte de controle e predição, e matrizes de pesos das entradas e saídas. Esses parâmetros podem ser ajustados com base em um modelo linear do processo. Os controladores preditivos, utilizados neste trabalho, são resultado da sintonia definida por Trierweiler e Farina (2003). A estratégia dos autores é baseada na metodologia RPN.

As ações de controle do MPC são calculadas por um algoritmo de otimização que compara as saídas previstas com uma trajetória de referência (se utilizada), definida pelo desempenho desejado para o processo, entre outros possíveis termos (Camacho e Bordons, 1999).

### **5.2.1 Controle local**

Os controladores PID têm dominado as aplicações industriais por mais de 50 anos (Wang *et al.*, 2008). Em um primeiro momento no formato SISO, ganhou espaço em problemas MIMO a partir do desenvolvimento da teoria de controle moderna. No caso em estudo, as duas versões são avaliadas para a região de alta conversão A, enquanto que para a região de baixa conversão C apenas a versão SISO é utilizada, isto porque a análise de RGA revela que a interação entre os canais de controle é pequena para  $P_{nA}$  e praticamente inexistente para  $P_{nC}$ .

Desconsiderando o ramo instável, não existem comportamentos de fase não-mínima (RHP-zeros, RHP-pólos e tempo morto). Neste caso, desempenhos rápidos tendem a reduzir os valores de rRPN, o que significa que uma melhor performance pode ser obtida com

controladores rápidos. Sendo assim, todos os controladores projetados e simulados neste trabalho terão desempenho com tempo de subida de  $0,10 h$  e *overshoot* de 10 %. Neste desempenho, o tempo de subida é aproximadamente doze vezes mais rápido que a resposta mais lenta ( $d_{12x}$ ), em malha aberta, para os pontos nominais das duas regiões de operação estável  $P_{nA}$  e  $P_{nC}$ .

Todos controladores *feedback* utilizados são compostos de ação proporcional e integral. Sua representação no domínio da frequência é expressa em (5.2), onde os parâmetros  $K_P$  e  $\tau_i$  são o ganho e a constante de tempo integral do controlador. A Tabela 5.1 relaciona os parâmetros de controladores PI SISO e MIMO para  $P_{nA}$  e  $P_{nC}$ . O emparelhamento é indicado ao final da tabela.

$$PI = \begin{bmatrix} K_{P,11} \left( 1 + \frac{1}{\tau_{i,11}S} \right) & K_{P,12} \left( 1 + \frac{1}{\tau_{i,12}S} \right) \\ K_{P,21} \left( 1 + \frac{1}{\tau_{i,21}S} \right) & K_{P,22} \left( 1 + \frac{1}{\tau_{i,22}S} \right) \end{bmatrix} \quad (5.2)$$

Neste trabalho, a sintonia dos controladores preditivos segue a estratégia, implementada no RPN-*Toolbox* 3.0, descrita por Trierweiler e Farina (2003). Cabe salientar que a implementação dessa metodologia em um MPC comercial é bastante simples e para tanto é necessário incluir matrizes de escalonamento nos pesos do algoritmo de otimização. Os pesos resultantes são as matrizes não escalonadas  $W^U$  e  $Q^U$  (Trierweiler e Farina, 2003), referentes às entradas e saídas respectivamente.

Os controladores MPCs utilizam duas entradas e duas saídas, o que caracteriza um sistema MIMO. Sua parametrização está relacionada na Tabela 5.2 para as regiões A e C, baseados respectivamente nos modelos linearizados dos pontos  $P_{nA}$  e  $P_{nC}$ . Da mesma forma, esses modelos são utilizados na etapa de predição dos controladores. O método RPN de projeto gera o valor máximo permitido de tempo de amostragem ( $T_S$ ) que foi reduzido em aproximadamente a metade.

Os resultados dos modelos lineares com os controladores PI e MPC podem ser visualizados nas Figuras 5.2 e 5.3. Nas simulações efetuadas no RPN-*Toolbox* 3.0, o *set point* de  $C_P$  foi variado em uma unidade e  $C_S$  mantido constante. A magnitude dos distúrbios aplicados foi de 0,2 para a taxa de diluição e 1,0 para a concentração de substrato na

alimentação. A ordenada dos gráficos das simulações representa o desvio da variável controlada e manipulada de um valor nominal.

**Tabela 5.1:** Sintonia dos controladores PI.

Parâmetros	Região A		Região C	
	SISO	MIMO	SISO	
$K_{P,11}$ $K_{P,12}$	-0,11 0,0	-0,18 -0,10	-0,12 0,0	
$K_{P,21}$ $K_{P,22}$	0,0 13,7	7,09 15,6	0,0 7,39	
$\tau_{i,11}$ $\tau_{i,12}$	-0,02 0,0	-0,02 -0,10	0,10 0,0	
$\tau_{i,21}$ $\tau_{i,22}$	0,0 0,45	0,45 0,47	0,0 0,41	

Emparelhamento:  $P_{nA}(D, C_{So}) - (C_S, C_P)$  e  $P_{nC}(D, C_{So}) - (C_P, C_S)$

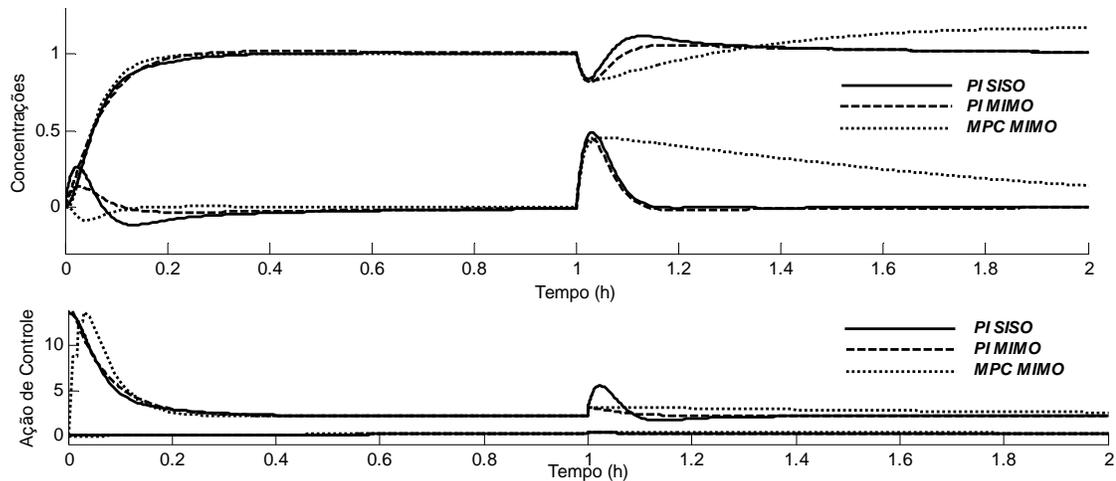
**Tabela 5.2:** Sintonia dos controladores MPC.

Parâmetros	Região A	Região C
$T_S$ – Tempo de amostragem (h)	0,01	0,01
$P$ – Horizonte de predição	12,00	12,00
$M$ – Horizonte de controle	3,00	3,00
$[W_D^U \ W_{C_{So}}^U]$ – Peso das entradas	[1,020 0,020]	[0,671 0,002]
$[Q_{C_P}^U \ Q_{C_S}^U]$ – Peso das saídas	[0,326 0,339]	[0,147 0,010]

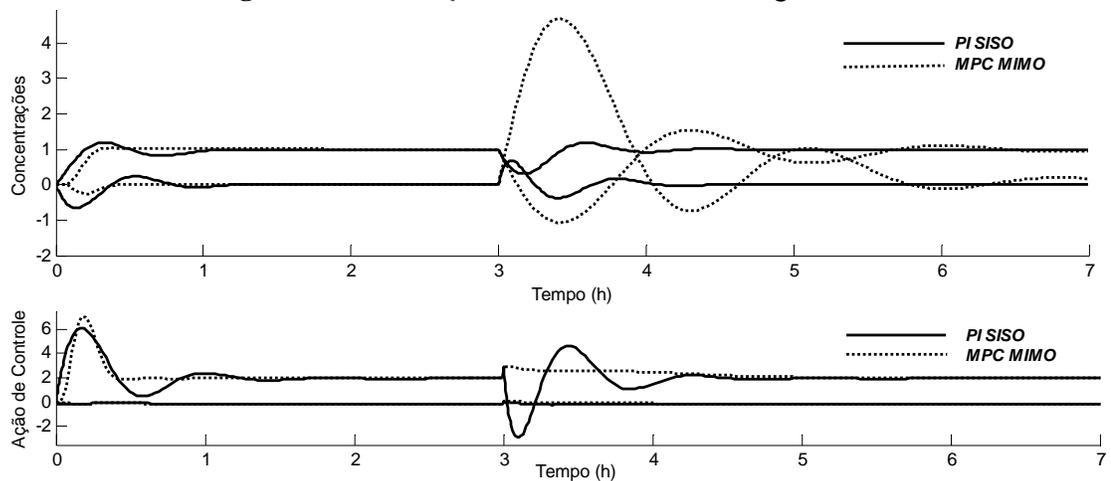
Para a região A os controladores PI apresentaram desempenho semelhante, com ligeira vantagem na utilização do sistema de controle multivariável. Contudo o controlador descentralizado apresentou resultados satisfatórios a ponto de que sua utilização, frente ao PI MIMO, não compromete a eficiência do sistema de controle. O MPC resulta em boa eficiência quando analisadas as suas características servo, entretanto as propriedades regulatórias mostraram-se inferiores às dos controladores PI.

Nos resultados apresentados na simulação da Figura 5.3, para a região C, fica claro que o PI SISO é mais adequado do que o MPC MIMO. Embora o comportamento servo do MPC e do PI sejam semelhantes, a capacidade de rejeição a distúrbios do MPC é muito

inferior. Para este ponto de operação não foi implementado o PI MIMO, pois seus resultados são praticamente iguais ao PI SISO em questão.



**Figura 5.2:** Simulação dos controladores da região A.



**Figura 5.3:** Simulação dos controladores da região C.

### 5.2.2 Controle global

Os sistemas de controle locais, apresentados na Seção anterior, permitem controlar o processo em situações distintas: na região A ou C. Para que um controlador linear possa operar em ambas as regiões operacionais é necessário que as características não-lineares da planta sejam suficientemente baixas. Segundo o índice nRPN, o trabalho com desempenho rápido reduz a contribuição dinâmica da não-linearidade tornando-a essencialmente estática. Para esse tipo de predominância não-linear é indicado o uso de uma estratégia de

compensação de ganho conhecida como *gain scheduling* (Ogunnaike e Ray, 1994). No entanto com o valor de  $nRPN_{\text{stat}}$  igual a 0,88, para o desempenho com tempo de subida de 0,1 h e sobre elevação de 10 %, acredita-se que um controlador linear seja apto para atuar de forma global no processo.

Um controlador global deve operar com a mesma parametrização e emparelhamento em ambas as situações de trabalho (região A e C). Contudo, nas análises de RGA, do Capítulo anterior, verificou-se que o emparelhamento indicado troca quando se muda a região de operação. As matrizes de ganho para os pontos de operação nominais  $P_{nA}$  e  $P_{nC}$  são apresentadas abaixo. Na matriz de ganho  $K_{nC}$  há um canal com ganho aproximadamente nulo, o que indica que a manipulação na variável  $C_{So}$  não causa efeitos em  $C_P$ . Esse fato torna o emparelhamento  $(D, C_{So}) - (C_S, C_P)$  inapropriado quando a finalidade é o controle global do biorreator.

$$K_{nA} = \begin{matrix} & D & C_{So} \\ C_S & \begin{bmatrix} 2,5543 & -0,1765 \end{bmatrix} \\ C_P & \begin{bmatrix} -1,3010 & 0,5479 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad K_{nC} = \begin{matrix} & D & C_{So} \\ C_S & \begin{bmatrix} 11,8159 & 0,9990 \end{bmatrix} \\ C_P & \begin{bmatrix} -5,5524 & 0,0004 \end{bmatrix} \end{matrix} \quad (5.3)$$

Um fato interessante que ocorre está relacionado aos determinantes das matrizes de ganho. Normalmente, a troca do emparelhamento indicado está relacionada à mudança de sinal do determinante, o que não ocorre com as matrizes  $K_{nA}$  e  $K_{nC}$ . A mudança no sinal do determinante está relacionada à mudança no ganho multivariável, o que é bastante crítico para qualquer estratégia de controle. A razão para este comportamento incomum está relacionada com a mudança do sinal de um dos canais das matrizes quando se troca o ramo de operação.

Os controladores foram testados para os modelos lineares do politopo M, que é composto pelos politopos A e C. Na simulação o *set point* de  $C_P$  foi variado em uma unidade, enquanto que  $C_S$  foi mantido constante. O distúrbio aplicado foi de magnitude unitária para  $C_{So}$  e de 0,2 para  $D$ . O emparelhamento utilizado foi  $(D, C_{So}) - (C_P, C_S)$ .

Nessas condições os controladores PI e MPC projetados para a região A, relacionados na Tabela 5.2 e 5.3, instabilizam a malha de controle na região C. Já os controladores para a região C, anteriormente sintonizados, mostram-se aptos a controlar o sistema na região A.

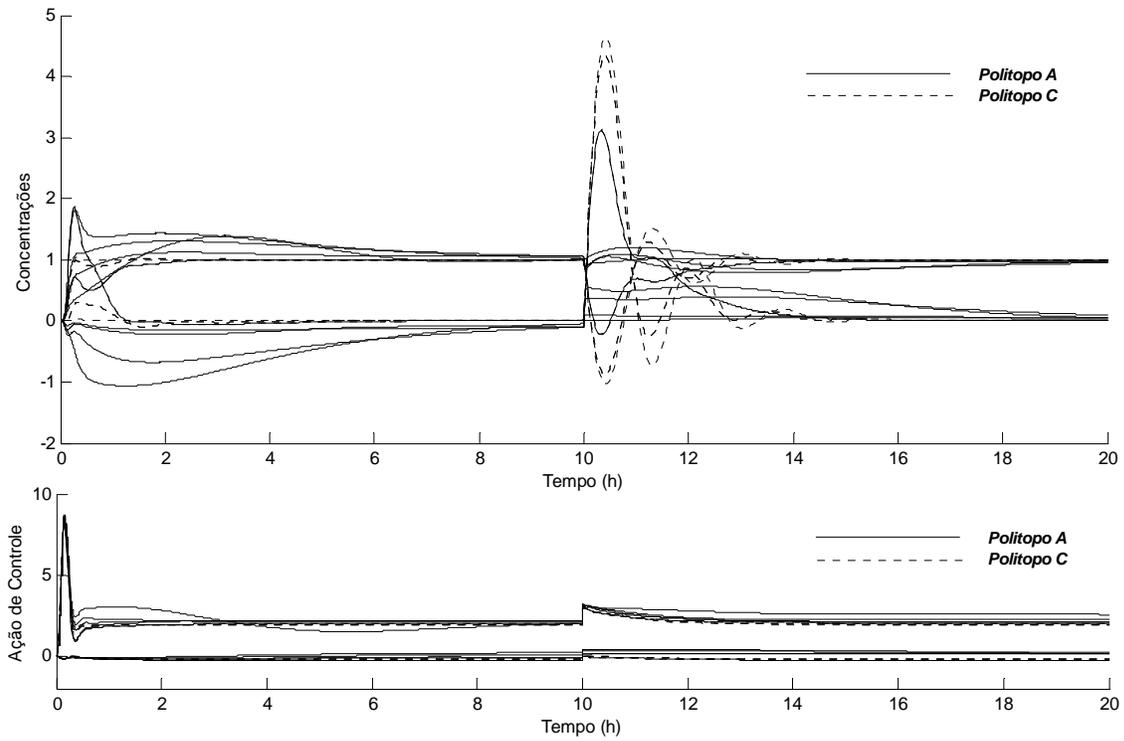
O MPC mostrado na Figura 5.4, com os parâmetros ajustados para o ponto  $P_{nC}$  da região C (Tabela 5.2), foi capaz de controlar o sistema em ambas regiões operacionais, com exceção de  $P_{3C}$  do polítopo C que gera resultados instáveis. Este ponto não está representado graficamente na Figura 5.4 e sua resposta instável está ligada à proximidade com que se encontra do ponto Hopf da região C. Pontos próximos a bifurcações Hopf apresentam fortes oscilações no transiente, o que resulta em discrepâncias significativas entre a predição do MPC (que utiliza um modelo linearizado em  $P_{nC}$ ) e o resultado do modelo em  $P_{3C}$ .

O PI SISO projetado para o ponto  $P_{nC}$  da região C, apresentado anteriormente na Tabela 5.1, mostrou bom desempenho para todos os pontos de operação, exceto para  $P_{3A}$  e  $P_{4A}$  do polítopo A. Para esses pontos o controlador instabilizou o sistema. Sendo assim, um controlador PI MIMO, projetado para o ponto de operação  $P_{nC}$ , foi avaliado. A sintonia desse controlador está relacionada na Tabela 5.3.

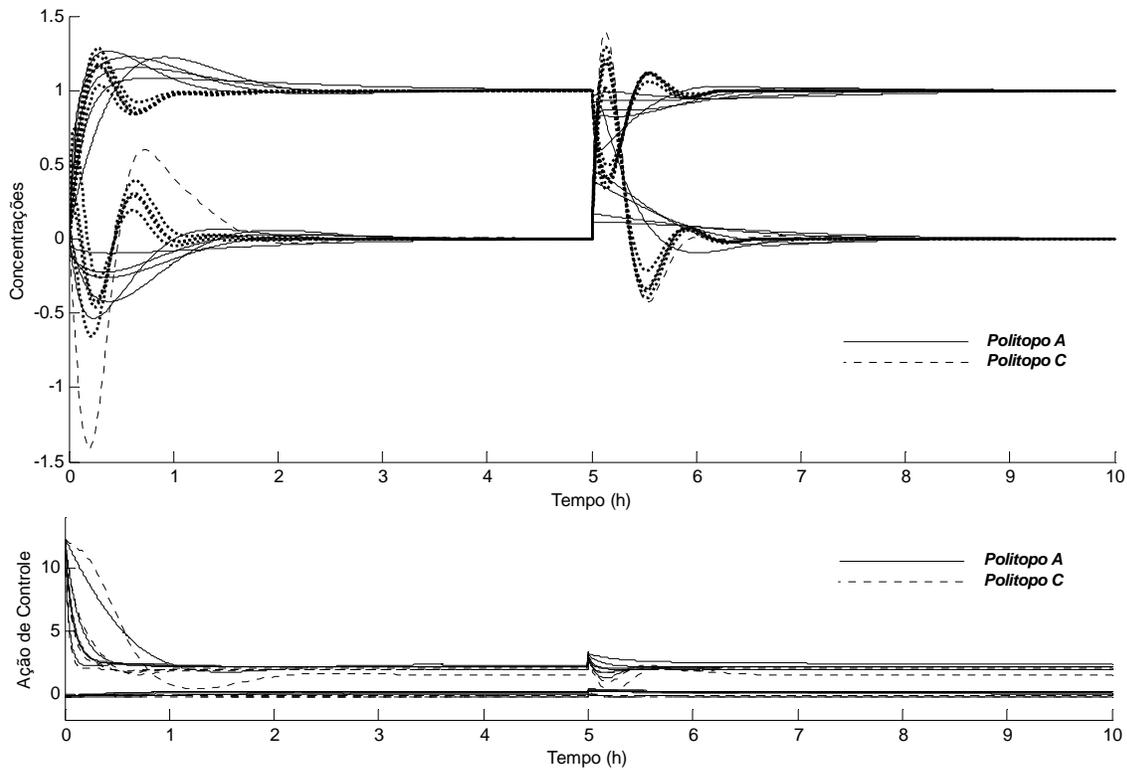
A simulação do PI MIMO, para modelos lineares, pode ser visualizada na Figura 5.5. Os resultados são satisfatórios e uma boa performance foi verificada para todos os 10 modelos do polítopo M. Assim é possível afirmar que um controlador linear multivariável pode controlar o processo em ambos os ramos de trabalho. Além disso, o PI apresenta melhor desempenho do que o MPC. Embora as características servo do MPC e do PI sejam equivalentes, a capacidade de rejeição a distúrbios do PI é muito superior a do MPC. Isto leva a conclusão de que dentre os controladores projetados, o PI MIMO é o mais adequado.

**Tabela 5.3:** Sintonia do controlador PI MIMO.

Parâmetros	Valores
$K_{P,11}$ $K_{P,12}$	-0,160 7,077
$K_{P,21}$ $K_{P,22}$	12,266 6,420
$\tau_{i,11}$ $\tau_{i,12}$	0,113 0,003
$\tau_{i,21}$ $\tau_{i,22}$	0,673 0,361



**Figura 5.4:** Sistema de controle global: MPC MIMO.



**Figura 5.5:** Sistema de controle global: PI MIMO.

## 5.3 Estimador de estados

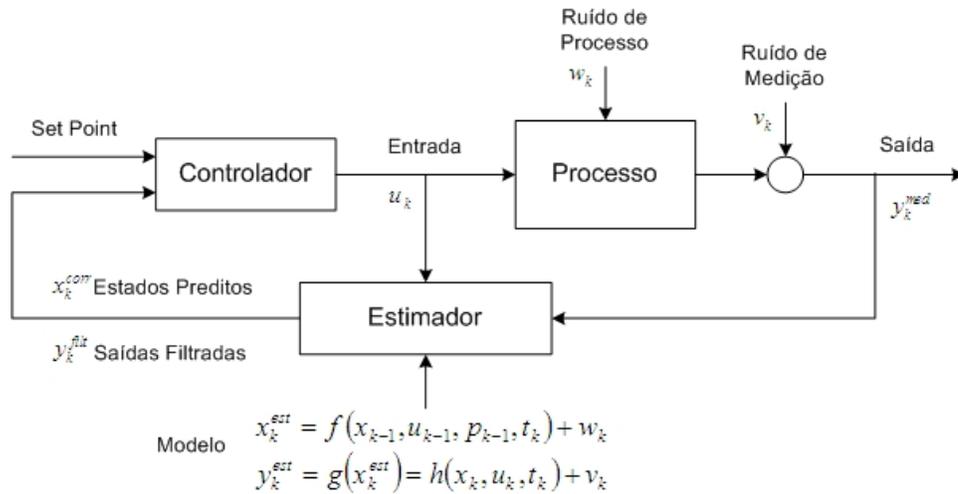
A otimização em tempo real, em processos químicos, tem se tornado cada vez mais atrativa nos últimos anos, devido aos avanços na capacidade computacional e ao desenvolvimento de métodos para a solução de problemas de otimização não-linear. Assim, a atualização *on-line* de modelos, baseado em variáveis secundárias, torna possível a estimação em tempo real de variáveis de difícil aquisição, estados e/ou parâmetros variantes no tempo (Tonel, 2008). A intenção de inferir estados (e/ou parâmetros) está ligada a realimentação de rotinas de controle na busca de melhores desempenhos. Um algoritmo, implementado com essa finalidade, é chamado de estimador de estados.

Estimadores de estado podem ser de natureza determinística ou heurística, de caráter linear ou não-linear. Dentre as técnicas lineares estão o determinístico Observador de Luenberger (Friedland, 2000) e o estocástico Filtro de Kalman (KF) (Levine, 2000). Esses métodos de estimação possuem versões não-lineares, ditas estendidas, como o Filtro de Kalman Estendido (EKF) (Athans, 2000).

Baseado na formulação de espaço de estado de sistemas lineares dinâmicos, o Filtro de Kalman é uma solução recursiva ótima aplicada a estados estacionários e transientes. É computacionalmente muito eficiente devido ao seu método recursivo, que disponibiliza de forma incremental as informações do histórico do processo, eliminando a necessidade de acesso a grandes bancos de dados (Haykin, 2001). A natureza estocástica do KF vem da confiança de suas entradas baseadas em funções de densidade probabilística, assumindo distribuição Gaussiana nos ruídos de medição e estimação (Levine, 2000). A essência da classificação de estimador ótimo vem do fato de utilizar, em uma etapa de correção das predições, uma função de otimização quadrática com finalidade de minimizar o erro de estimação (Welch e Bishop, 2001).

A idéia fundamental de um estimador de estado, esquematizada em forma discreta na Figura 5.5, utiliza três alimentações: as entradas do processo  $u$ , as saídas do processo  $y$  e a predição de um modelo. O subíndice  $k$  denota o instante presente, enquanto que  $k-1$  o momento anterior. A dependência do tempo  $t$  reflete a representatividade em período transiente. Os parâmetros são representados por  $p$  e os ruídos por  $w$  e  $v$ . Além das variáveis de

estado não mensuradas, o estimador permite a filtragem de variáveis medidas que são corrompidas por ruído de medição.



**Figura 5.6:** Estimador de estado.

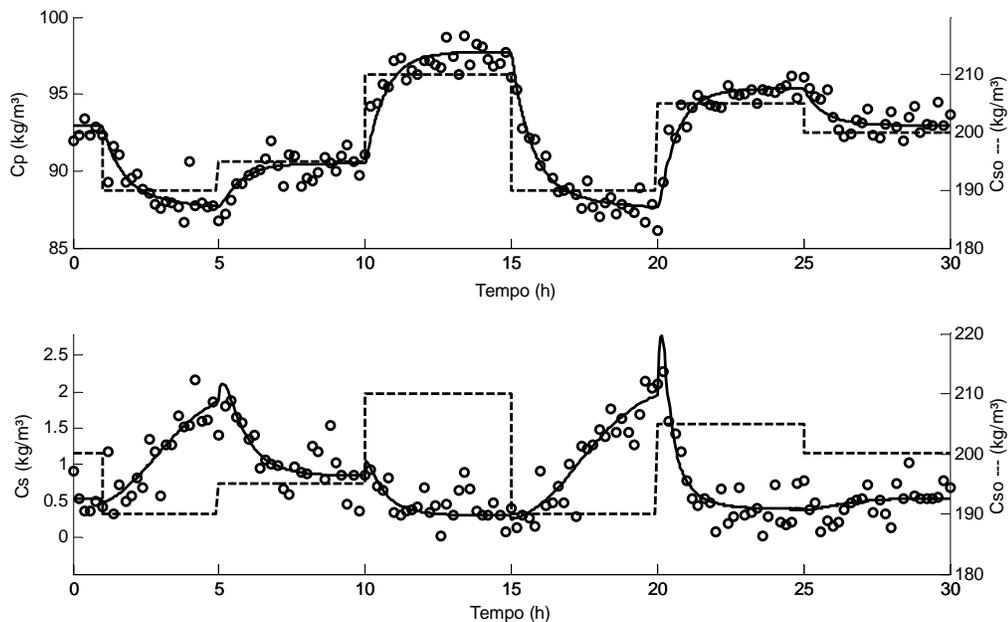
Basicamente, o estimador de Kalman possui uma etapa de predição e outra de estimação. A predição é realizada por um modelo do processo e a estimação é a correção desse valor. Nesta etapa de correção há uma atualização da matriz de covariância dos erros dos estados através da Matriz Dinâmica de Riccati. A covariância, segundo a teoria da probabilidade e estatística, por vezes chamada de medida da dependência linear de duas variáveis, é considerada o grau de variância conjunta de duas variáveis. As matrizes de covariância dos estados e dos ruídos tendem a distribuir o erro encontrado entre as variáveis medidas e a simulação. Assim, são utilizadas em um problema de otimização, com a finalidade de minimização dos erros. A partir dos sinais minimizados dos ruídos são corrigidos os estados e as saídas, compondo respectivamente os estados corrigidos e as saídas filtradas (Welch e Bishop, 2001).

Detalhes e deduções das diversas formulações do Filtro de Kalman e derivados não serão abordados no trabalho. Contudo descrições são largamente difundidas na literatura, como por exemplo, em Petersen e Savkin (1999), Haykin (2001), Welch e Bishop (2001). A seguir será avaliada a eficiência de um Filtro de Kalman Estendido com restrições (CEKF) utilizadas na etapa de otimização. O CEKF permite delimitar a região de busca durante a otimização, tornando mais eficiente a convergência do problema. Esta etapa é realizada por um algoritmo de Programação Quadrática (QP) e implementada no *software* Matlab<sup>®</sup>. Ainda,

a formulação do método de atualização (predição e correção) da matriz de covariância  $P$ , implementada no CEKF do trabalho, é apresentada em Salau *et al* (2007).

A estrutura de controle proposta no Capítulo 4 requer a retro alimentação de dois estados do sistema,  $C_S$  e  $C_P$ . A utilização do CEKF permite estimar uma das variáveis através da leitura de outra, uma vez que o sistema é totalmente observável havendo a medida de  $C_S$  ou  $C_P$ . Isto possibilita a redução do custo com a instrumentação do reator. Além disso, o ruído da variável medida é reduzido pelo efeito de filtragem do estimador de estados.

Na avaliação do CEKF, foram utilizados dados de entrada gerados através de simulação computacional. O sinal do processo foi corrompido com valores randômicos com a intenção de representar a leitura de um medidor em linha que inerentemente apresenta ruídos. Para os testes do CEKF foi gerada a fonte de dados mostrada na Figura 5.7, onde se manipula uma variável de entrada ( $C_{So}$ ) enquanto que a outra ( $D$ ) permanece constante. O inverso, entrada  $D$  manipulada e  $C_{So}$  invariável, gera resultados semelhantes aos encontrados nas Seções 5.3.1 e 5.3.2. As linhas contínuas representam os resultados computacionais da simulação do modelo frente aos distúrbios em linha descontínua. Os pontos são provenientes dos dados simulados acrescidos de ruído randômico.



**Figura 5.7:** Fonte de dados: degraus em  $C_{So}$  e  $D = 1,5 h^{-1}$ .

### 5.3.1 Matrizes de covariância $Q$ e $R$

Alguns parâmetros do Filtro de Kalman podem ser ajustados conforme as características do sistema, para a obtenção de resultados mais apropriados. Para configurá-los é necessário conhecer as rotinas CEKF. Em resumo, a etapa de correção dos estados e das saídas é mostrada na forma discreta no tempo  $k$  em (5.4),

$$x_k^{corr} = x_k^{est} + w_k \quad y_k^{filt} = y_k^{med} - v_k \quad (5.4)$$

onde  $x_k^{corr}$  e  $y_k^{filt}$  são os estados corrigidos e as saídas filtradas do CEKF, respectivamente. O resultado da simulação é  $x_k^{est}$  e as saídas medidas  $y_k^{med}$ , enquanto que as correções dos valores da simulação são feitas por  $w_k$  e  $v_k$  determinados através da solução de (5.5). Esse problema de otimização é sujeito as restrições (5.6), (5.7) e (5.8), que visam manter dentro de uma faixa operacional viável os estados estimados ( $x_{min}$  e  $x_{max}$ ) e as saída medidas ( $y_{min}$  e  $y_{max}$ ). As saídas simuladas, representadas por  $g(x_k^{est})$ , são função dos estados preditos, enquanto que a matriz  $H$  tem origem na Jacobiana dessas saídas pelos estados simulados. A dedução dessas restrições são descritas em Simon (2006).

$$\min_{w,v} \psi_k = w_k^T P_k w_k + v_k^T R_k v_k \quad (5.5)$$

$$x_{min} - x_k^{est} \leq w_k \leq x_{max} - x_k^{est} \quad (5.6)$$

$$y_{min} - g(x_k^{est}) \leq H w_k + v_k \leq y_{max} - g(x_k^{est}) \quad (5.7)$$

$$y_k^{med} - g(x_k^{est}) = H w_k + v_k \quad (5.8)$$

A matriz  $R$  é a matriz de covariância dos ruídos de medida e a matriz  $P$  é a matriz de covariância dos erros de estimação. A matriz  $P$  é constantemente atualizada segundo a equação dinâmica de Riccati, mostrada na forma discreta em (5.9). Nesta equação,  $\varphi$  tem origem nos coeficientes da representação em espaço de estado do sistema e a matriz  $Q$  na covariância do processo.

$$P_{k+1} = \varphi_k P_k \varphi_k^T - (\varphi_k P_k H_k^T) (H_k P_k H_k^T + R_k)^{-1} (H_k P_k \varphi_k^T) + Q_k \quad (5.9)$$

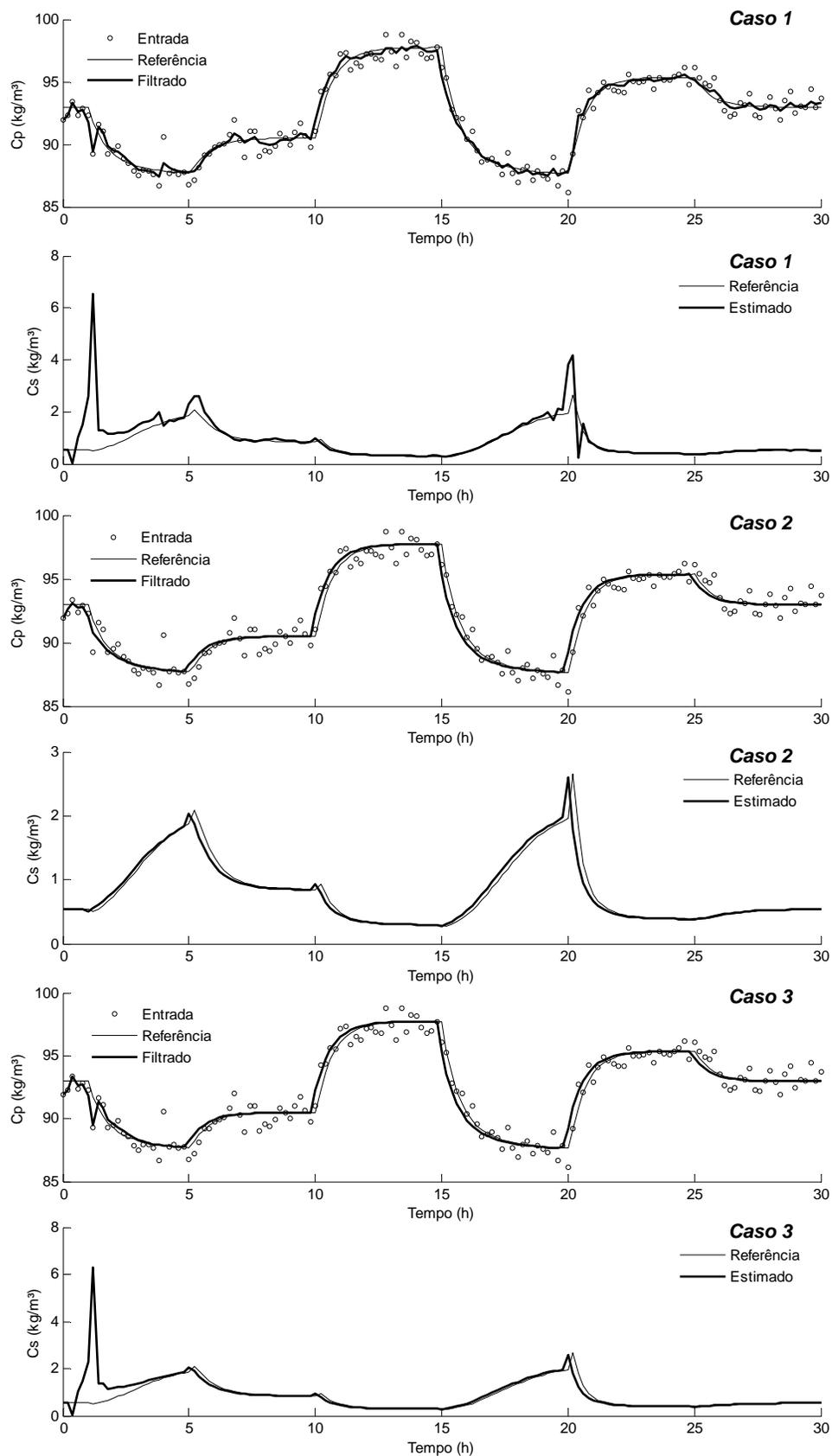
A qualidade do processo de estimação de estados não mensurados passa pelo ajuste e sintonia das matrizes  $Q$  e  $R$ . De forma simplificada, essas variáveis são como pesos ponderando a confiabilidade no modelo ( $Q$ ) e nas medidas do processo ( $R$ ). Embora não exista ainda nenhuma metodologia consolidada para a obtenção destes parâmetros, muitos estudos como Zhou & Luecke (1994) e Leu & Baratti (2000) tem procurado encontrar de forma sistemática o melhor ajuste das covariâncias de ruído  $Q$  e  $R$ . Na prática, as matrizes  $Q$  e  $R$  são consideradas constantes e sintonizadas na base da tentativa e erro, contrabalançando as confianças entre o modelo adotado e as variáveis mensuradas.

Os valores desses parâmetros, utilizados nos testes mostrados nas Figuras 5.8 e 5.9, são relacionados na Tabela 5.4. As condições iniciais das variáveis de estado são as mesmas do estado estacionário do início do teste. A matriz diagonal  $P$  foi inicializada com valores elevados ( $P_0 = 10^6$ ) com a finalidade de facilitar a convergência do CEKF.

**Tabela 5.4:** Ajuste das matrizes de covariância  $Q$  e  $R$ .

	Q	R
Caso 1	1,0	1,0
Caso 2	1,0	1000
Caso 3	0,001	1,0

A implementação do CEKF, para a predição de estados e filtragem de saídas, revela resultados satisfatórios com destaque para a sintonia do Caso 2. As demais sintonias mostraram algumas dificuldades de convergência, no início da simulação, defasando os valores estimados dos valores considerados padrão de referência. De uma forma geral, a característica de filtragem dos ruídos é superior quando  $C_P$  é medido. A exceção é o Caso 2, onde a capacidade de redução de ruído é suficientemente apropriada para ambas as situações com  $C_P$  ou  $C_S$  medido.



**Figura 5.8:** Resultados do CEKF:  $C_p$  filtrado e  $C_s$  estimado.

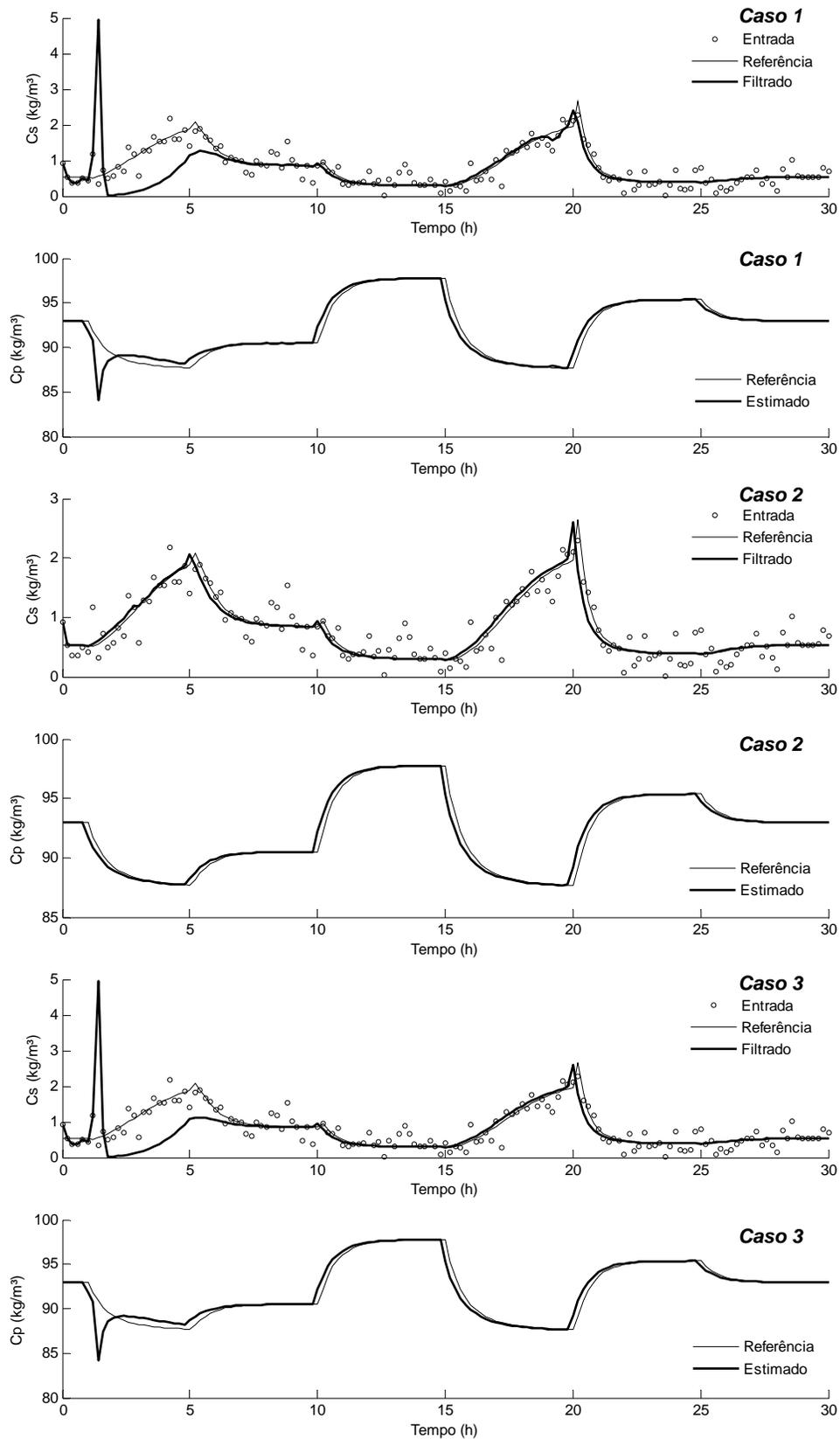


Figura 5.9: Resultados do CEKF:  $C_S$  filtrado e  $C_P$  estimado.

Outra característica interessante diz respeito à razão entre  $R$  e  $Q$ . No Caso 2 e 3 a razão entre essas variáveis foi de  $R/Q = 1000$ , fato que não significou necessariamente desempenhos iguais. Fica claro a eficiência superior do ajuste relativo ao Caso 2, o que leva a conclusão de que os valores absolutos de  $R$  e  $Q$  influem de forma significativa nos resultados do CEKF, no que diz respeito à resposta inicial. O comportamento final dos dois casos foi essencialmente o mesmo. A dependência inicial se deve ao valor inicial da matriz de covariância dos estados  $P_0$  a qual foi mantida fixa diagonal e igual a  $10^6$  em todos os casos analisados. Os valores absolutos acabam influenciando fortemente a atualização da matriz de covariância conforme se pode constatar através da análise da equação (5.5). A próxima Seção analisa com maiores detalhes o efeito das condições iniciais

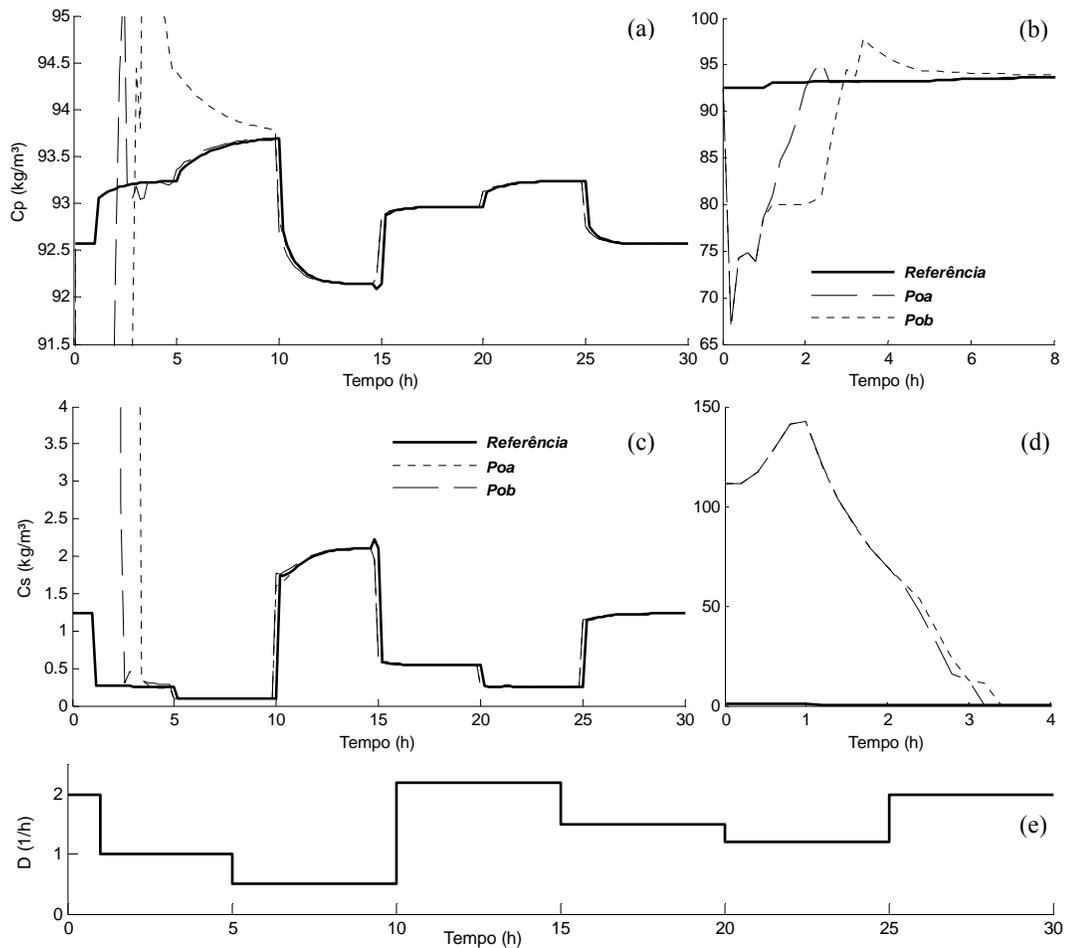
### 5.3.2 Matriz de covariância inicial $P_0$ e condições iniciais

A matriz de covariância inicial ( $P_0$ ) é utilizada apenas na inicialização do Filtro de Kalman, uma vez que é constantemente atualizada nos ciclos de cálculo do algoritmo.  $P_0$  é uma matriz quadrada de mesma dimensão do número de estados do modelo utilizado no Filtro de Kalman. O habitual é utilizar uma matriz diagonal com valores elevados, desta forma a convergência dos estados do sistema torna-se mais rápida. A matriz  $P_0$  tem relação com a confiabilidade nas condições iniciais dos estados, quanto menor a confiança maior o valor de  $P_0$ . Desta forma o algoritmo tem mais flexibilidade de convergência.

Nos testes da Seção anterior, foram utilizadas condições iniciais equivalentes aos estados do sistema em regime permanente. Sabe-se que os estados são utilizados na atualização da matriz  $P$  e, portanto as condições iniciais são de grande influência nas estimações futuras, já que  $P$  incorpora todo o histórico do processo. Com a finalidade de avaliar as matrizes de covariância inicial,  $P_{0a} = 10^9$  e  $P_{0b} = 10^0$ , foi utilizada a condição inicial (5.10). Esta CI é relativa ao ponto de equilíbrio de baixa conversão  $D = 2,0 \text{ h}^{-1}$  e  $C_{S_0} = 200 \text{ kg/m}^3$ , enquanto que a fonte de dados é totalmente proveniente do ramo de soluções de alta conversão. Os resultados podem ser visualizados na Figura 5.10, onde os dados de referência têm origem em uma série de distúrbios em  $D$  (Figura 5.10e). A sintonia de  $R$  e  $Q$  são as do Caso 2, pois o desempenho do CEKF é semelhante tanto para os dados gerados por variações em  $C_{S_0}$  como em  $D$ .

$$CI \rightarrow |C_S = 111,3416 \quad C_x = 2,1119 \quad C_e = 4.2422 \quad C_P = 41,2880| \quad (5.10)$$

Depois de ativado o CEKF percebe-se que num curto espaço de tempo ambas as parametrizações de  $P_0$  geram estimativas iguais. Aproximadamente entre 1,5 h e 2,0 h os resultados tornam-se distintos, revelando que  $P_{0a}$  chega mais rapidamente aos valores padrão. Esse fato justifica a importância de valores elevados para  $P_0$  quando há muitas incertezas nos valores dos estados na partida do CEKF. Até cerca de 4 h as estimativas são de baixa qualidade, pelo fato do que a matriz  $P$  tem propriedades recursivas tornando incrementais as informações anteriores ao instante da correção das predições. A partir das 10 h de simulação os resultados da estimação e filtragem são satisfatórios para ambos estimadores. Entretanto observa-se uma boa qualidade na filtragem e estimação do CEKF com  $P_{0a}$  a partir de 3 h.



**Figura 5.10:** Avaliação de  $P_0$ . Filtragem de  $C_P$  (a), trecho ampliado da filtragem de  $C_P$  (b), estimativa de  $C_S$  (c), trecho ampliado da estimativa de  $C_S$  (d) e variação da entrada  $D$  para a geração dos dados de referência com  $C_{S0} = 200 \text{ kg/m}^3$  (e).

## 5.4 Implementação do sistema de controle no modelo não-linear

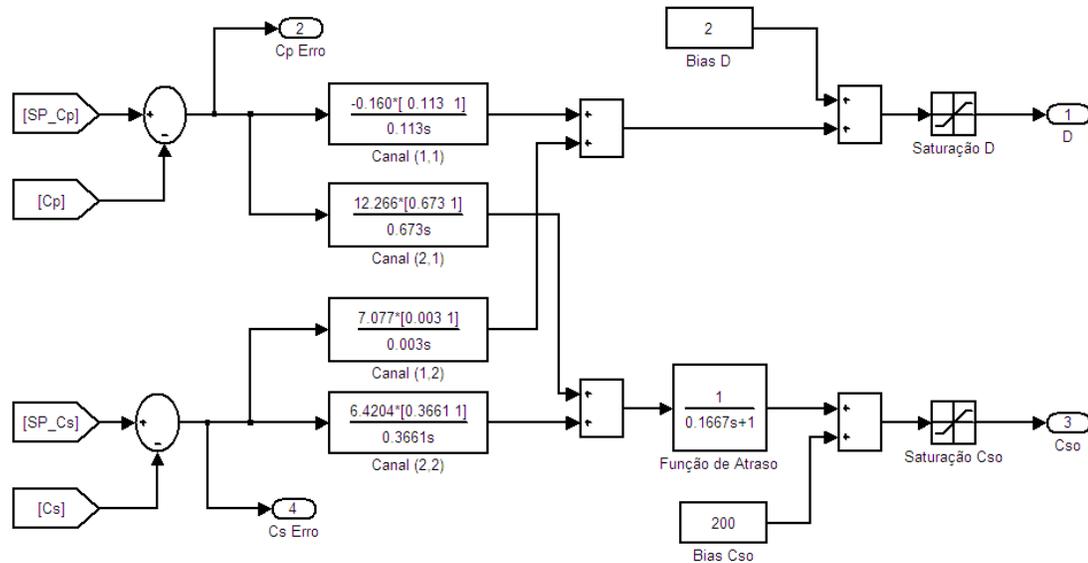
Nesta Seção são apresentados os resultados da implementação do sistema de controle no modelo não-linear de Jöbses *et al* (1986). O controlador utilizado é o PI MIMO global, cujos parâmetros estão relacionados na Tabela 5.3. O sistema é avaliado quanto as suas características servo e regulatória, sem restrições nas ações de controle e com as restrições previamente discutidas na Seção 5.1. Além disso, é apresentada uma análise do desempenho da realimentação dos controladores através de um CEKF.

A estrutura do PI MIMO, implementada no *Simulink* do Matlab<sup>®</sup>, é ilustrada na Figura 5.11. Antes de ser somada com o Bias de  $C_{So}$ , a ação de controle mostrada na figura passa por uma função de atraso, de tempo, já que em um sistema real a manipulação de  $C_{So}$  implica inerentemente em algum atraso na mudança dos seus valores. Isso ocorre porque a solução  $C_{So}$  precisa ser preparada, por um misturador por exemplo, antes de ser injetada no biorreator. Para considerar esse atraso foi adicionada, na variável manipulada  $C_{So}$ , uma função de transferência de primeira ordem com ganho igual a 1,0 e constante de tempo de 0,1667, o que distribui o atraso em 10 minutos no formato de uma resposta de primeira ordem.

Na Figura 5.12 pode ser vista a atuação do PI MIMO na região  $A$ , considerando disponível para o *feedback* as variáveis  $C_S$  e  $C_P$  sem ruídos. O comportamento servo do controlador é analisado em duas simulações: uma considerando o atraso de tempo no sistema e outra desconsiderando tal característica na manipulação de  $C_{So}$ . O desempenho dos controladores é satisfatório para o conjunto de *set points* empregado. As respostas rápidas do canal relativo à  $C_S$  se devem ao fato de sua variável de manipulação ter influência direta na concentração de substrato. Neste caso o controle de  $C_S$  é pouco interferido por fatores bioquímicos, o que faz com que o comportamento dos sistemas com e sem atraso seja praticamente o mesmo. Para a variável controlada  $C_P$  o efeito do atraso em  $C_{So}$  é percebido causando certa oscilação e *overshoot* na malha, comportamentos inexistentes no sistema sem atraso de tempo. Mesmo assim o desempenho servo do sistema de controle é satisfatório.

O comportamento regulatório do controlador é avaliado para distúrbios nas variáveis manipuladas da planta alteradas do valor nominal ( $D = 2 \text{ h}^{-1}$  e  $C_{So} = 200 \text{ kg/m}^3$ ) com o aumento de  $D$  e a redução de  $C_{So}$  em 20%. Os resultados podem ser vistos na Figura 5.13,

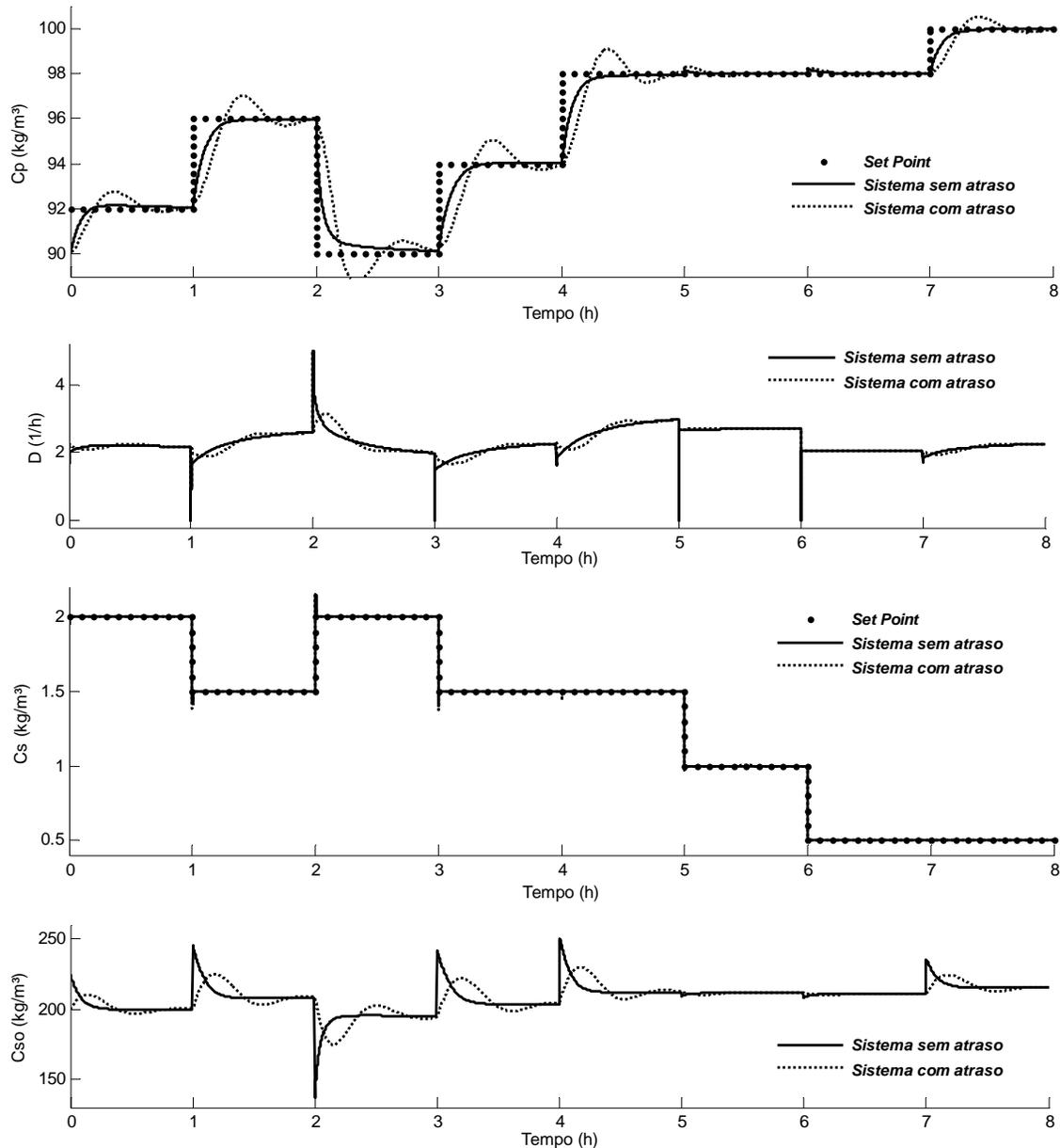
onde verificar-se uma boa capacidade de rejeição a distúrbios tanto para o sistema sem atraso quanto para o sistema com atraso de tempo.



**Figura 5.11:** Estrutura do PI MIMO com atraso em  $C_{So}$ .

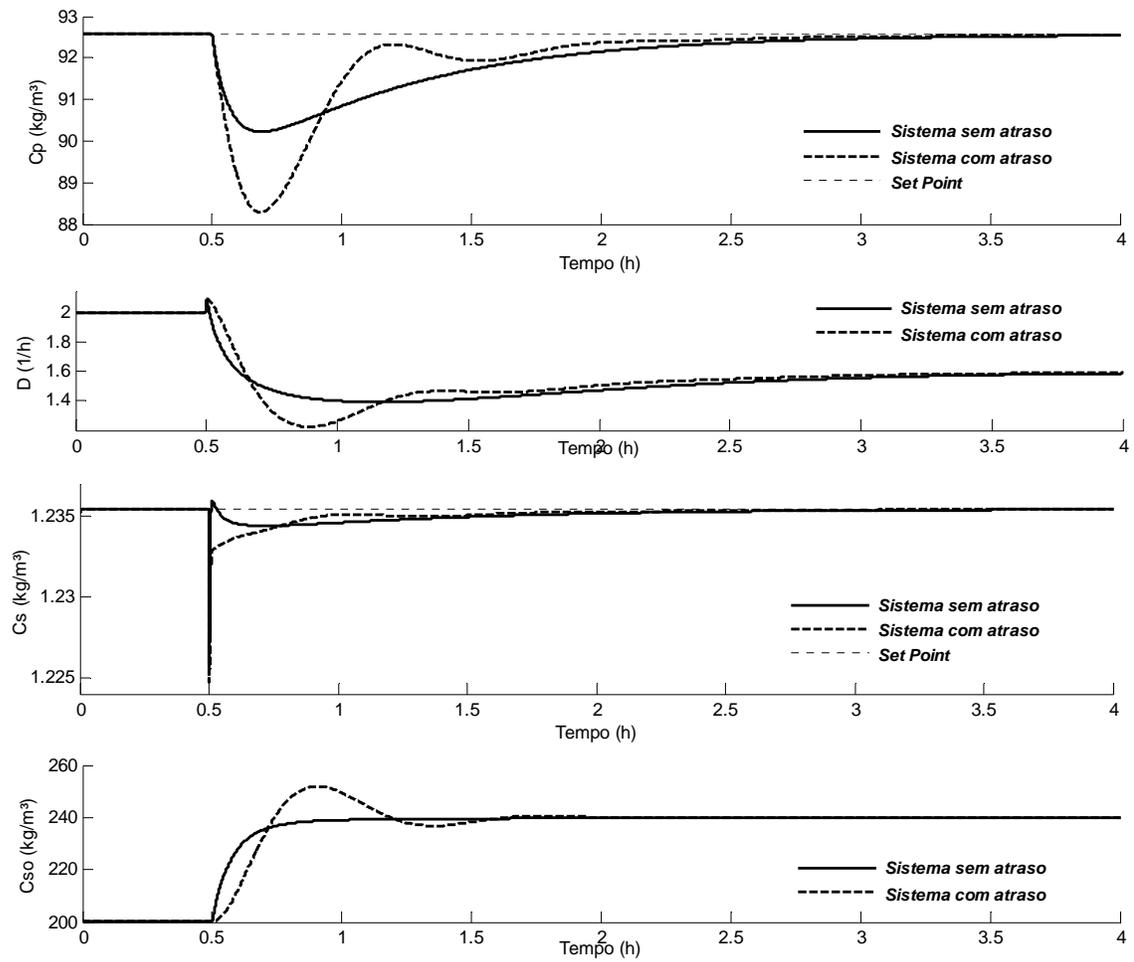
As características servo e regulatória do sistema de controle projetado mostraram-se bastante eficientes, como visto nas simulações anteriores. Embora os distúrbios aplicados, na análise do comportamento regulatório, tenham direção e magnitude suficientes para que a coordenada  $(D, C_{So})$  seja levada para o espaço sem multiplicidade  $E_S$ , o controlador é capaz de ajustar o processo antes dos estados convergirem para a região  $C$ . Isso se deve a atuação rápida do sistema de controle que garante a rejeição a distúrbios dessa natureza tanto para o caso sem atraso quanto para o caso com atraso de tempo em  $C_{So}$ .

A boa performance do comportamento servo se deve ao fato de que todos os *set points* aplicados eram alcançáveis, o que garante a permanência do processo na região  $A$ . Uma mudança equivocada de *set point* pode conduzir o equilíbrio para o espaço  $E_S$  onde não existem soluções de alta conversão de substrato em produto. Neste caso o processo será atraído pela região  $C$ , levando o estado estacionário para a região de baixa conversão. Para contornar as conseqüências de tais situações as entradas do sistema devem ser limitadas. A próxima Seção avaliará a implementação da estratégia de restrição, apresentada no início do Capítulo, para limitar as ações de controle nesse sentido.



**Figura 5.12:** Simulação do PI MIMO no modelo não-linear: comportamento servo.

Outro aspecto importante refere-se à robustez do controlador. Os testes realizados, para o sistema com atraso de tempo em  $C_{So}$ , mostram a capacidade de adaptação do PI MIMO à incertezas, já que seu projeto foi desenvolvido para a situação sem atraso. Se desejado, melhores desempenhos podem ser alcançados projetando-se novos controladores para a situação que melhor se enquadrar às características de atuação do sistema real. Deste ponto em diante todos os controladores apresentados utilizarão a função de atraso em  $C_{So}$ .

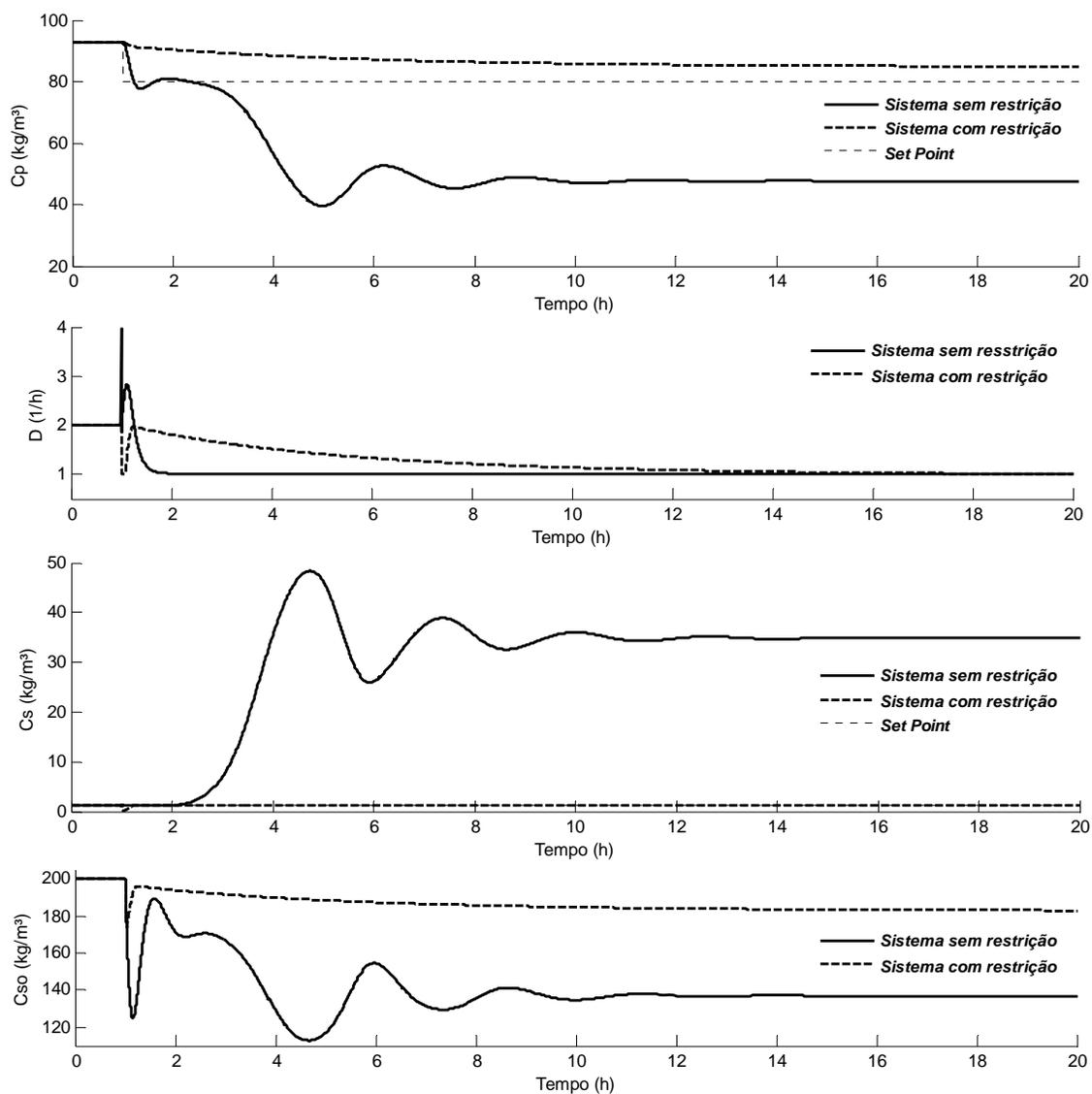


**Figura 5.13:** Simulação do PI MIMO no modelo não-linear: comportamento regulatório.

### 5.4.1 Limite de atuação

A forte correlação entre os estados que descrevem a fermentação torna inviável a operação em alguns equilíbrios. Conforme visto nos diagramas de bifurcação, tal inviabilidade se dá pelo limite de combinações existentes entre os estados que geram as soluções estacionárias. Isso significa que *set points* inadequados podem alterar o ramo operacional do processo, ou ainda levar o sistema a oscilações contínuas podendo instabilizar a malha de controle. O caso mais crítico é o que envolve a transição da região operacional *A* para a *C*, pelo fato de que reduz a produtividade do reator e ainda requer a adição de produto que o sistema volte a convergir para a situação de alta conversão.

Na Seção 5.1 foi descrita uma estratégia que delimita o trabalho no espaço com multiplicidade  $E_M$ . A eficiência desta estratégia será testada para uma mudança inapropriada no *set point* de  $C_P$ , reduzindo a variável de 92,6 para 80,0  $\text{kg/m}^3$ . Será considerada uma saturação mínima de  $D$  igual a 1,0  $\text{h}^{-1}$  com a finalidade de limitar a produtividade do reator. Caso isto não seja levado em conta o sistema mantém-se na região  $A$  e atinge o *set point*, porém com taxas de diluição muito baixas o que implica em tempos de residência excessivamente altos, fato este indesejável em nível de produtividade. Sob tais condições os resultados são mostrados na Figura 5.14 para o sistema com e sem as restrições da Seção 5.1



**Figura 5.14:** Restrição das variáveis manipuladas.

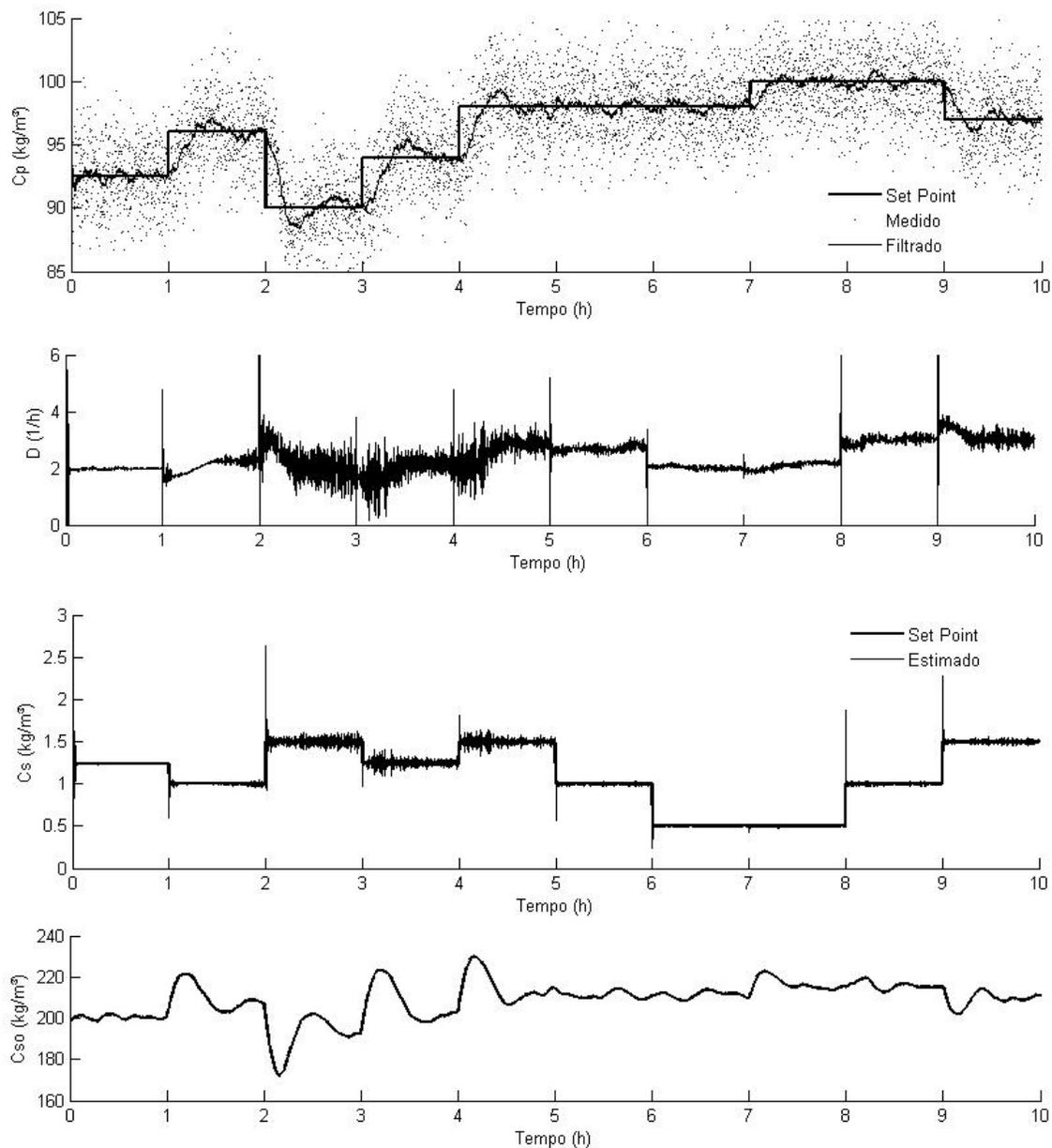
O sucesso da estratégia, quando a finalidade é manter a operação na região  $A$ , se deve às restrições nas variáveis de atuação conforme apresentado na Figura 5.1. Embora o *set point* de  $C_P$  não seja atingido o processo não muda de região operacional, o que satisfaz o propósito da estratégia de controle. Já o sistema sem a restrição acaba por recair em um estado estacionário pertencente à região  $C$ , fato este que é indesejado por reduzir a conversão de substrato em etanol.

#### 5.4.2 Feedback: $C_P$ medido e $C_S$ estimado

O sucesso de um sistema de controle está inerentemente ligado às informações, retroalimentadas no mesmo. Medidas do processo são essenciais para sucesso das estratégias de controle. Em relação à medida é conveniente a seguinte classificação: *in situ*, *on-line* e *off-line*. Sensores *in situ* estão diretamente em contato com o meio, o que torna a medição intrusiva mesmo que o elemento sensor não seja (i.e., existência de membranas). As respostas desse sensor são geralmente rápidas devido a sua proximidade com o meio, porém apresenta certa resistência à esterilização. Sensores *on-line* não ficam em contato com o meio, uma amostra é retirada e seu tempo de resposta é maior do que o sensor *in situ*. Contudo o tempo de resposta é consistente com outras constantes de tempo do sistema. Por fim, os sensores *off-line* são utilizados para análises mais complexas, as amostras retiradas passam por procedimentos laboratoriais e o tempo de resposta é excessivamente elevado (McMillan, 1999). Os transdutores também podem ser classificados pelo tipo de variável medida. Sensores físicos medem grandezas físicas (temperatura, pressão, vazão, etc.) e são em geral bem estabelecidos. Já os sensores químicos quantificam espécies químicas básicas (pH,  $O_2$ ,  $CO_2$ , condutividade, etc.). Requerem certa manutenção, mas mesmo assim são considerados bem consolidados. Por último os sensores bioquímicos medem espécies diretamente envolvidas em biorreações (biomassa, substrato, produto, etc.). Sensores bioquímicos, em geral, apresentam custos elevados e por muitas vezes sua resposta apresenta um elevado tempo morto (i.e. utilização de HPLC). Sendo assim, a estimação de estados apresenta-se como uma importante ferramenta em conjunto com o sistema de controle.

O CEKF descrito na Seção 5.3 foi implementado no modelo não-linear de Jöbses *et al.* (1986), controlado pelo PI MIMO cuja sintonia é mostrada na Tabela 5.3. A variável

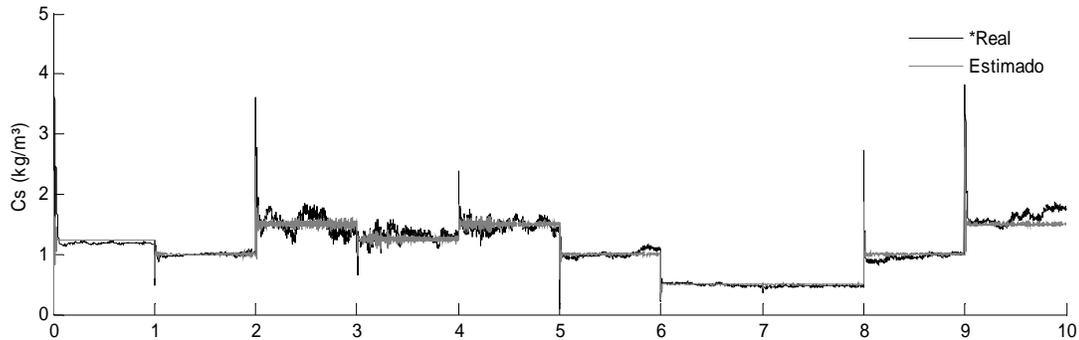
“medida” foi  $C_p$  acrescido de ruído randômico e a variável estimada foi  $C_S$ . Os parâmetros do CEKF estão descritos na Tabela 5.5 e os resultados podem ser visualizados na Figura 5.15. Uma comparação entre o  $C_S$  estimado e o real é mostrada na Figura 5.16. O valor chamado de real, padrão de comparação do desempenho da estimação, é a saída da simulação da planta. Os resultados mostram boa performance do sistema de controle com o *feedback* do estimador de estados.



**Figura 5.15:** PI MIMO e CEKF:  $C_p$  filtrado e  $C_S$  estimado.

**Tabela 5.5:** Ajuste das matrizes de covariância  $Q$  e  $R$ .

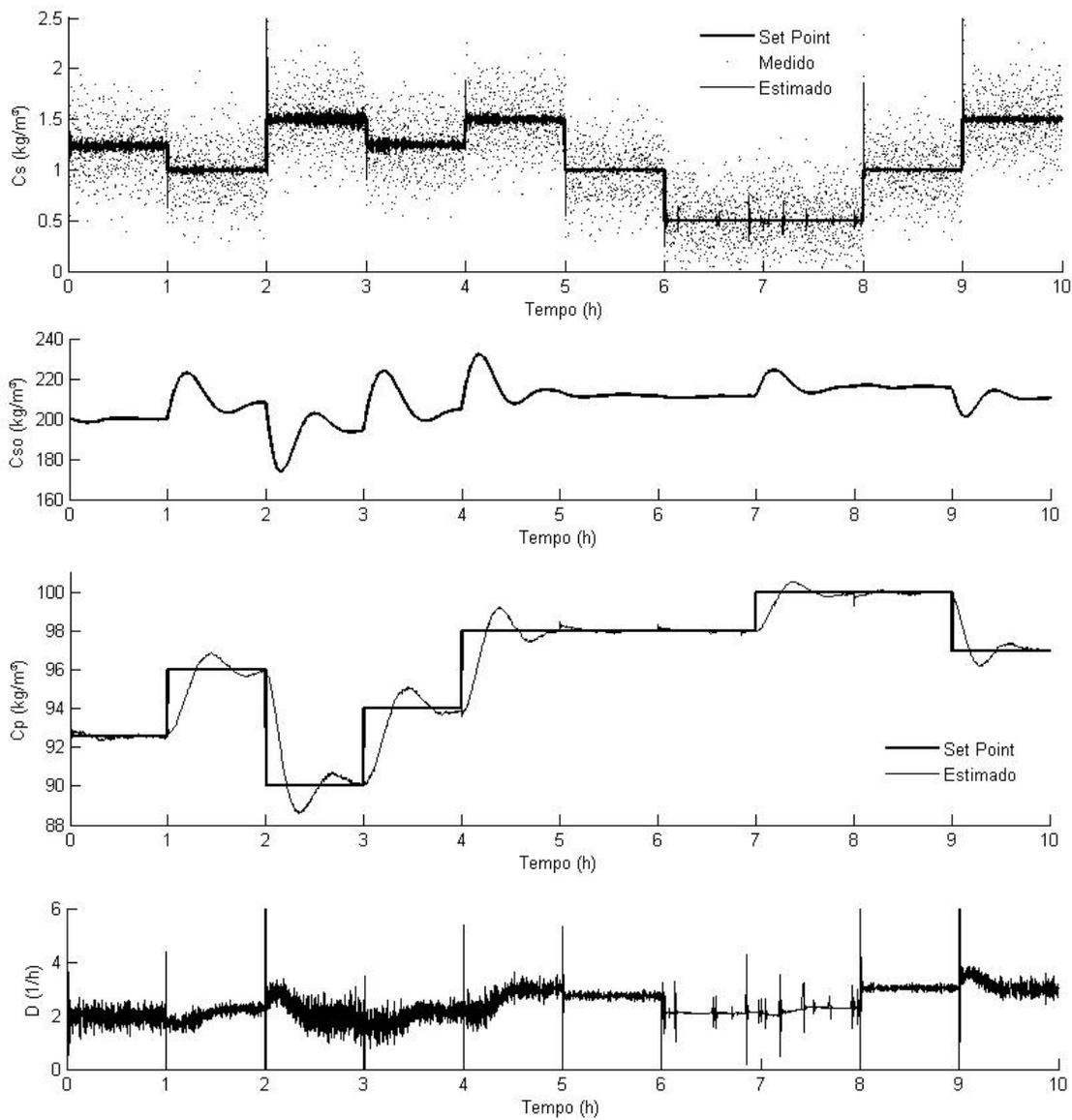
	$Q$	$R$	$P_0$	Amostragem (s)	$X_0$
Condição	$10^1$	$10^3$	$10^6$	$10^1$	CI da planta

**Figura 5.16:** Valor de  $C_S$  padrão e estimado.

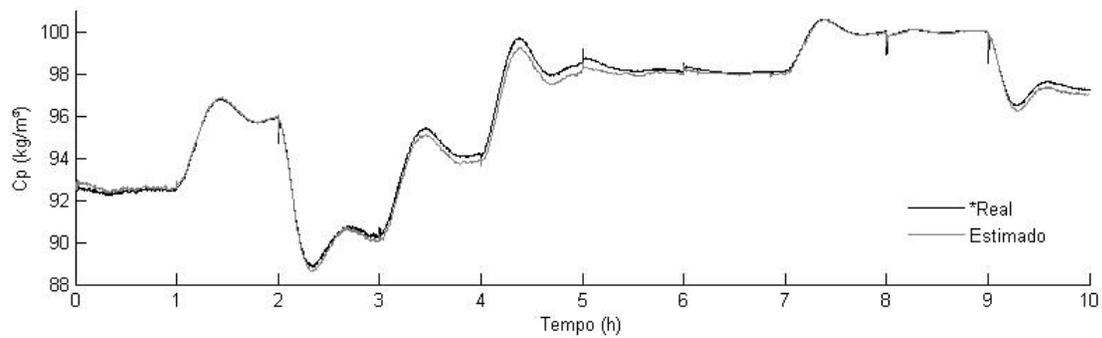
### 5.4.3 Feedback: $C_S$ medido e $C_P$ estimado

O CEKF implementado na Seção 5.4.2 utilizado invertendo-se a variável medida e estimada, ou seja, o PI MIMO passou a ser realimentado por  $C_S$  filtrado e  $C_P$  estimado. A variável “medida” foi acrescida de ruído randômico, representado de forma discreta por pontos na Figura 5.17 que ilustra os resultados da simulação. Os parâmetros do CEKF são os mesmos descritos na Seção anterior. Uma comparação entre o  $C_P$  estimado e o considerado padrão é mostrada na Figura 5.18. Os resultados mostram bom desempenho dos controladores com a retroalimentação do CEKF.

Em ambas as situações, Seção 5.4.2 e 5.4.3, o sistema de controle mostrou-se apropriado. Contudo, de uma forma qualitativa os resultados com  $C_S$  medido e  $C_P$  estimado aparentam serem melhores.



**Figura 5.17:** Sistema PI MIMO e CEKF:  $C_S$  filtrado e  $C_P$  estimado.



**Figura 5.18:** Valor de  $C_P$  padrão e estimado.

# Capítulo 6

---

## Considerações Finais

*“Não há, talvez, na natureza nada mais velho que o movimento, e não faltam volumosos livros sobre tal assunto, escritos por filósofos. Apesar disso, muitas das suas propriedades (...) não foram observadas nem demonstradas até ao momento. (...) Com efeito, que eu saiba, ninguém demonstrou que o corpo que cai, partindo de uma situação de repouso, percorre em tempos iguais, espaços que mantêm entre si uma proporção idêntica à que se verifica entre os números ímpares sucessivos começando pela unidade.”*

Galileu Galilei (★ 1564 - † 1642)

## 6.1 Conclusões

A reestruturação da indústria tradicional para a geração de bioenergia e biomateriais vem impulsionando investimentos em pesquisas por todo o mundo. Precursor de tal tendência é a sustentabilidade econômica e ambiental da sociedade contemporânea.

Os biocombustíveis podem reduzir significativamente o impacto da queima de combustíveis fósseis no meio ambiente. Além disso, a previsão da escassez do petróleo, e conseqüentemente do seu mercado, é uma incógnita, a única certeza é que esse recurso é finito. Neste contexto, o etanol vem ocupando uma posição de destaque e sua síntese industrial é convencionalmente realizada via fermentação de hidratos de carbono pela levedura *Saccaromyces cerevisiae*. Em contrapartida, a fermentação de glicose com a bactéria *Zymomonas mobilis* apresenta vantagens devido às altas taxas de produção de etanol, à boa tolerância do microorganismo em altas concentrações de substrato e produto, além de que sua manipulação genética é relativamente simples pelo fato de ser uma bactéria gram-negativa.

Diversos são os modelos matemáticos propostos na literatura para o processo de fermentação contínua utilizando a *Z. mobilis*. Dentre tais, o modelo de Jöbses *et al.* (1986) vem sendo alvo de pesquisas referentes a comportamentos dinâmicos não-lineares. Alguns trabalhos publicados nos últimos anos revelam a existência de singularidades neste modelo como bifurcação Hopf, multiplicidade de equilíbrios e mudança de estabilidade. A existência de três ramos de soluções estacionárias é a característica que mais chama a atenção. A multiplicidade é composta por dois ramos de soluções estáveis e um conjunto de soluções instável. Em um dos ramos estável a conversão de substrato em produto é aproximadamente duas vezes maior do que a alcançada na operação trivial do sistema. Diagramas de bifurcação de codimensão-2 revelaram o comportamento desses ramos para os parâmetros taxa de diluição e concentração de substrato alimentado no reator. Embora o modelo de Jöbses *et al.* (1986) tenha sido validado, e que a multiplicidade tenha sido verificada experimentalmente (ao menos para baixas taxas de diluição) existem indícios de que a inibição por substrato não é corretamente considerada na descrição matemática. Isto se deve ao fato de que os diagramas de bifurcação tridimensionais mostram a inexistência de inibição da concentração de produto pela concentração de substrato alimentado. Maiores estudos experimentais são necessários, para validar os resultados do modelo, contudo as considerações descritas no trabalho são válidas já que a multiplicidade é comprovadamente real.

A definição de ótimo operacional levou em conta o aspecto produtividade, concluindo que o ótimo operacional é a fronteira de estabilidade definida pelo conjunto de pontos sela, mais precisamente, no lado estável deste limite. Sendo assim, a finalidade de um sistema de controle é manter o processo nesta faixa de operação, para isso duas características são fundamentais: a manipulação do equilíbrio dentro de um conjunto de soluções e a transição de região operacional. Por definição a região  $A$  é aquela cuja conversão é mais atrativa, é nela que se deseja trabalhar. A região  $B$  é instável e a região  $C$  reúne soluções de baixo rendimento. Sistemas com multiplicidade de equilíbrios apresentam complexos comportamentos relativos à convergência, devido a campos atratores e repulsores gerados pela natureza da estabilidade das soluções. No entanto, essa particularidade pode ser induzida pela manipulação dos estados do sistema. Para conduzir o processo de um equilíbrio da região  $C$  para a região  $A$  é proposta a manipulação da concentração de etanol no meio reacional. Além da convergência ser sensível a tal estado, a adição de etanol em um reator é uma ação bastante simples de ser realizada. Essa ação é considerada emergencial e, portanto a manipulação da concentração de produto alimentado não é levada em consideração na estrutura de controle.

A estrutura de controle proposta tem características multivariável, onde as variáveis controladas são a concentração de produto e substrato e as variáveis manipuladas são a taxa de diluição e a concentração de substrato na alimentação. A partir de então, modelos linearizados em pontos do processo ditos nominais, foram utilizados para análises de controlabilidade. Primeiramente, o critério de Kalman é satisfeito e o reator é dito de estados completamente controláveis. Independentemente da frequência analisada, o sistema mostra-se bem condicionado e a caracterização dinâmica, através da análise de pólos e zeros, não impõe grandes limitações, já que não há zeros de transmissão positivos e o único pólo positivo encontra-se na região instável  $B$ , onde não é desejada a operação. A interação entre os canais é baixa e é indicada a troca do emparelhamento entre a região  $A$  e  $C$ . O desempenho robusto é alcançável e a não-linearidade é predominantemente estática na região  $A$ , enquanto que  $C$  apresenta uma não-linearidade com predominância dinâmica. A não-linearidade global (região  $A$  e região  $C$ ) tem origens estáticas e dinâmicas, sendo que controladores rápidos são capazes de eliminar a contribuição dinâmica tornando a não-linearidade essencialmente estática. Segundo o índice nRPN essa contribuição estática não é muito elevada, o que torna factível a utilização de um sistema de controle linear para toda a planta. De um modo geral, a operação rápida beneficia o desempenho do processo. Os índices de condicionamento

mínimo, RGA, RPN e nRPN são favorecidos em altas frequência de trabalho e não há grandes limitações dinâmicas na velocidade de ação dos controladores.

As análises de controlabilidade são a base para o projeto dos controladores, que foram projetados segundo a metodologia RPN implementada no *software* RPN-*Toolbox* 3.0, desenvolvido na linguagem de programação Matlab®. Controladores PIs e MPCs foram avaliados em modelos lineares para atuação local e global. Entende-se como atuação local o trabalho independente nas regiões *A* e *C*, enquanto que a atuação global refere-se à operação em ambas as regiões. Os resultados são satisfatórios, com destaque para os controladores PIs, já que a ação regulatória dos MPCs não foi tão adequada quanto a dos PIs. O PI MIMO, projetado para o controle global da planta, foi avaliado no modelo não-linear apresentando bons resultados e boa robustez. Além disso, foi descrita uma estratégia de restrições das ações de controle que asseguram a operação na faixa de alta conversão, restringindo o sistema quanto a transição da região *A* para *C*.

Sendo o modelo completamente observável, foi avaliado um estimador de estados (CEKF) para a retroalimentação do sistema de controle também foi avaliada, como alternativa à redução da instrumentação necessária para a operação de um processo real. Os resultados são satisfatórios com destaque para o caso onde a concentração de substrato é medida e a concentração de produto é estimada.

## 6.2 Recomendações e sugestões para trabalhos futuros

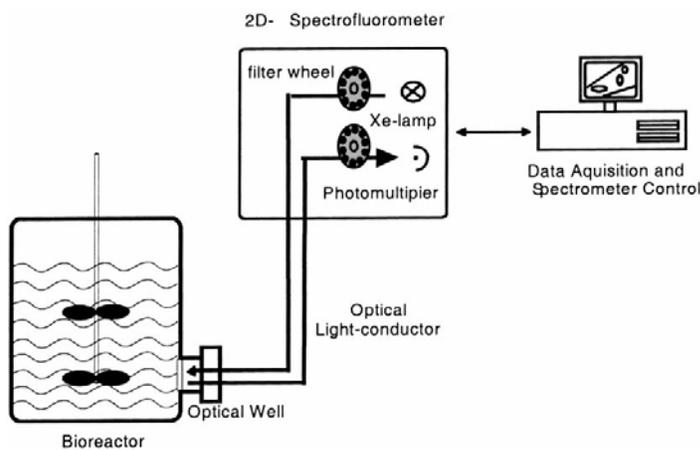
Tendo em vista que os resultados da dissertação são basicamente fundamentados no modelo de Jöbses *et al.* (1986) e que este modelo não foi validado para todas as regiões mapeadas pelos diagramas de bifurcação, um estudo experimental mais criterioso deve ser desenvolvido. A validade dos parâmetros constantes do modelo deve ser analisada para as diversas condições operacionais, principalmente no que diz respeito a região com multiplicidade de equilíbrios. Uma atenção especial deve ser dada a característica de inibição por substrato, já que as regiões de maior produtividade trabalham com concentrações elevadas de substrato alimentado.

Com o modelo experimentalmente validado o sistema de controle deve ser implementado para avaliação do seu comportamento no sistema real. Para tal, faz-se necessária a quantificação das variáveis responsáveis pela retroalimentação dos controladores em tempo real, o que torna factível a tomada de ações de caráter servo e regulatório. Para contornar a dificuldade em quantificar algumas variáveis em tempo real surgem as inferências ou analisadores virtuais (Gonzalez, 1999), que são módulos de cálculo que podem prever propriedades chave do produto através da medição de outras variáveis do processo de fácil obtenção. A inferência é basicamente constituída de algoritmos e modelos matemáticos e sua qualidade é medida pela precisão de suas estimativas (Miranda e Lusa, 2003). A implementação da análise virtual é simples e apresenta custos relativamente baixos, desde que exista um sistema de instrumentação e aquisição de dados já implantados (Diehl *et al.*, 2009). Estimadores de estado, conceitualmente introduzidos no Capítulo 5, não deixam de serem analisadores virtuais e fazem parte da alternativa de retroalimentação de sistemas de controle.

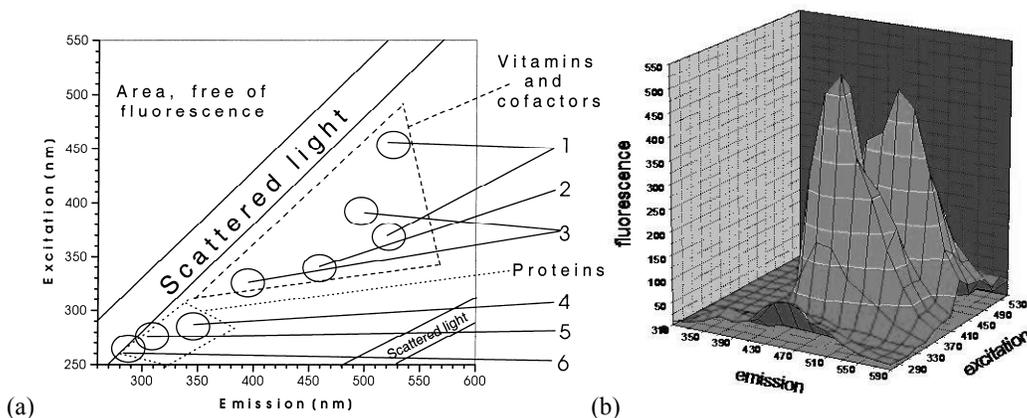
Mesmo que sejam utilizados analisadores virtuais e/ou estimadores de estado, ainda haverá a necessidade de se medir propriedades reais do processo. Tais medidas são utilizadas como entradas em algoritmos de predição e sua obtenção depende da utilização de transdutores. Dentre as características buscadas nesses sensores estão a precisão, resolução, sensibilidade, confiabilidade e praticidade (Webster, 1999). Além disso, quando se fala em bioprocessos é essencial atentar para os riscos de contaminação do meio. Uma barreira segura deve ser mantida entre o interior e o exterior de fermentadores e tal restrição varia conforme o princípio do medidor utilizado. Um exemplo são os sensores óticos, que permitem monitorar componentes extra e intracelular sem interferir no bioprocessos (Scheper *et al.*, 1999).

Nos últimos anos os sensores óticos vem se tornando cada vez mais importantes em aplicações biotecnológicas. Detectores óticos podem ser interfaceados através do vidro de escotilhas de reatores. Assim sendo, trata-se de um método de medida *in-situ*, não-invasivo e em tempo real (Hantelmann *et al.*, 2006; Scheper *et al.*, 1999). Todo tipo de espectroscopia é possível através dessa técnica. Neste contexto sensores de fluorescência vem sendo investigados na determinação de biomassa e células viáveis, caracterização do biorreator, estudos metabólicos (i.e. transição aeróbica/anaeróbica) e principalmente no monitoramento de bioprocessos. Associar a utilização de espectroscopia de fluorescência com inferidores vem se mostrando uma ferramenta poderosa na quantificação de variáveis chave de bioprocessos. É essencial a utilização de analisadores virtuais ou estimadores de estado para

traduzir o que é lido *on-line* pelo espectroscópio em informação útil à operação do sistema. Um espectro completo pode ser gerado em aproximadamente um minuto, em um 2D-espectrofluorômetro. Tal equipamento, capaz de monitorar simultaneamente todos os fluoróforos do meio, é ilustrado na Figura 6.1. Na Figura 6.2 são vistos os fluoróforos biogênicos capazes de serem detectados por espectroscopia de fluorescência 2D. O número de informações gerada por tal equipamento é extremamente alta. Se uma varredura completa de espectro é realizada a cada 10 minutos, são gerados aproximadamente 150.000 pontos de medida (o equivalente a 1,5 MB) em 24 horas. Para filtrar o elevado número de informação são utilizadas técnicas de regressão multivariável, redes neurais, PCA, PLS, etc. Em outras palavras analisadores virtuais vêm sendo empregados no tratamento das informações produzidas por espectrometria em 2D. Esses modelos são chamados de *chemometric models* (Solle *et al.*, 2003; Hitzmann *et al.*, 1998).

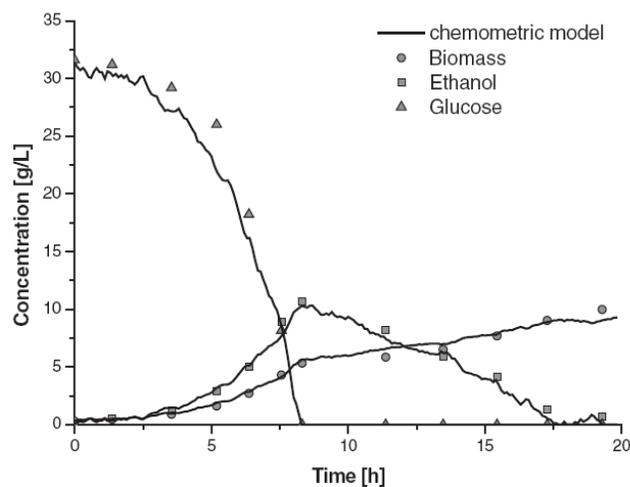


**Figura 6.1** – 2D-espectrofluorômetro. *Fonte: Scheper et al. (1999).*



**Figura 6.2** – Fluoróforos capazes de serem determinados pelo 2D-espectrofluorômetro (a) e espectro de fluorescência gerado pelo equipamento (b). *Fonte: Scheper et al. (1999).*

Uma série de publicações vem reportando aplicações de 2D-espectrofluorescência em processos biotecnológicos. Em Boehl *et al.* (2003) técnicas de espectroscopia de fluorescência são empregadas com sucesso na predição de biomassa, proteínas e concentração de alcalóides durante o cultivo fúngico de *Claviceps purpurea*, para a produção de fármacos. Fritzsche *et al.* (2007) utiliza análises espectrais e *chemometric models* para monitoramento de pH, onde a medida pode ser calculada independentemente da intensidade absoluta e da temperatura da amostra. No trabalho de Surribas *et al.* (2006) é avaliado o desempenho da espectroscopia 2D para a estimação de variáveis de estado da fermentação (concentração de biomassa, substrato e produto). Boehl *et al.* (2001) mostram a possibilidade da aplicação do método não-invasivo na determinação de diversas variáveis simultaneamente, através de modelos gerados pela técnica PLS (*Partial Least Square*), na produção de cerveja. Um artigo muito interessante é o de Geissler *et al.* (2003), onde são apresentados resultados da predição da concentração de substrato, biomassa e produto através de dados provenientes de 2D-espectrofluorescência para a fermentação de *Saccharomyces cerevisiae*. Os resultados podem ser visualizados na Figura 6.3, onde a linha contínua representa a predição e os pontos medidas *off-line* (resultado de análises de laboratório).



**Figura 6.3** – Predição utilizando um *chemometric model* traduzindo dados de um 2D-espectrofluorômetro e medidas *off-line* (pontuais) das variáveis. *Fonte: Geissler et al. (2003).*

Finalmente um conhecimento mais aprofundado do modelo matemático do processo, associado às estratégias de controle deste trabalho e a utilização da predição de variáveis, através da espectrometria de fluorescência 2D, são as bases necessárias para a obtenção de um processo produtivo de etanol por *Z. mobilis* extremamente eficiente.



# Referências Bibliográficas

---

- Alterthum F., "Elementos de microbiologia." Biotecnologia Industrial – Fundamentos. Vol. 1, Edgard Blucher Ltda, São Paulo (2001).
- Agachi P.S., Nagy Z.K., Cristea M.V. e Imre-Lucaci A., "Model based control. Case studies in process engineering." Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim (2006).
- Ajbar A. e Alhumaizi K., "Biodegradation of substitutable substrates in a continuous bioreactor with cell recycle: A study of static bifurcation." *Mathematical and Computer Modelling* **31**, 159-174 (2000).
- Alhumaizi K., Alwan A. e Ajbar A., "Competition of plasmid-bearing and plasmid-free organisms in a chemostat: A study of bifurcation phenomena." *Mathematical and Computer Modelling* **44**, 342-367 (2006).
- Athans M., "Kalman filtering." The control handbook. Vol. 1. CRC Press, Inc., Florida (2000).
- Atlas R. M., "Principles of microbiology." 2 ed, Wm. C. Brown Publishers, Dubuque (1997).
- Aynsley M., Holfland A., Morris A.J., Montague G.A. e Di Massimo C., "Artificial intelligence and the supervision of bioprocesses (real-time knowledge-based systems and neural networks)." Bioprocess Design and Control. Springer-Verlag Berlin Haidelberg. Berlin (1993).
- Bai F. W., Anderson W. A. e Moo-Young M., "Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks." *Biotechnology Advances* **26**, 89-105 (2008).
- Bakhtadze N.N., "Virtual analyzers: Identification approach." *Automation and Remote Control* **11**, p. 1691-1709 (2004).
- Berezowski M., "Method of determination of steady-state diagrams of chemical reactors." *Chemical Engineering Science* **55**, 4291-4295 (2000).
- Bequette B. W., "Process dynamics: modeling, analysis and simulation." Prentice Hall, Inc. New Jersey, (1998).
- Black J. G., "Microbiology – Principles and Explorations." 4 ed, John Wiley and Sons, Inc., New York (1999).
- Boehl D., Solle D., Toussaint H.J., Lindermann C., Hitzmann B. e Scheper T., "Use of fluorescence spectroscopy for the monitoring of beer brewing processes." *G.I.T. Laboratory Journal* (2001).
- Boehl D., Solle D., Hitzmann B. e Scheper T., "Chemometric modelling with two-dimensional fluorescence data for *Claviceps purpurea* bioprocess characterization." *Journal of Biotechnology*, 105, p. 179-188, Elsevier (2003).

- Bruce L. J., Axford D. B., Ciszek B. e Daugulis A. J., "Extractive fermentation by *Zymomonas mobilis* and the control of oscillatory behavior." *Biotechnology Letters* **13**, 291-296 (1991).
- Bonomi A. e Schmidell W., "Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos." *Biotecnologia Industrial – Engenharia Bioquímica*. Vol. 2, Edgard Blucher Ltda, São Paulo (2001).
- Bubnicki Z., "Modern control theory." Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin (2005).
- Camacho E.F. e Bordons C., "Model predictive control." Springer-Verlag. London (1999).
- Castillo Z., "A new algorithm for continuation and bifurcation analysis of large scale free surface flows". Dissertação parcial de doutorado, Rice University, Houston (2004).
- Chen G., "Stability of nonlinear systems." *Encyclopedia of RF and microwave engineering*. Vol. 2, pp 4881 – 4896. K. Chang, Wiley – Interscience. New York, (2004).
- Conz V., "Desenvolvimentos de analisadores virtuais aplicados a colunas de destilação industriais." Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre (2005).
- Daugulis A. J., McLellan P. J. e Li J., "Experimental investigation and modeling of oscillatory behaviour in the continuous culture of *Zymomonas mobilis*." *Biotechnology and Bioengineering* **1**, 99-105 (1997).
- Dhooge A., Govaerts W., Kuznetsov Y. A., Mestrom W., Riet A. M. e Soutois B., "MATCONT and CL\_MATCONT: Continuation toolboxes in MATLAB." (2006).
- Diehl F.C., Secchi A.R., Lusa L.P., Muniz L.A.R. e Longhi L.G.S., "Simulação operacional de uma torre de destilação atmosférica via Aspen Plus e avaliação de modelos de analisadores virtuais." Publicação submetida à revista *Controle & Automação* (2009).
- Edgar T.F., Himmelblau D.M. e Lasdon L.S., "Optimization of chemical processes." 2 ed, McGraw-Hill Companies, Inc., New York (2001).
- Elnashaine S. S. E. H., Chen Z., Garhyan P., Prasad P. e Maheca-Botero A., "Practical implications of bifurcation chaos in chemical and biological reaction engineering." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **4** (2006).
- Escobar M., "Abordagem flexível, robusta e estruturada para o projeto de controladores PID multivariáveis." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2006).
- Faccin F., "Abordagem inovadora no projeto de controladores PID." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2004).
- Farenzena M. e Trierweiler J.O., "System nonlinearity measurement based on the RPN concept." *DYCOPS-2004 (7<sup>th</sup> IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems)*, Vol. 1, 181-191, Boston (2004).

- 
- Farenzena M., "Número de Desempenho robusto não-linear: uma nova medida do grau de não-linearidade." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2003).
- Ferreira R. M., "Modelagem e simulação de biorreatores tipo torre operando com leveduras auto-mobilizáveis para produção de etanol." Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2003).
- Fortuna L., Graziani S., Rizzo A. & Xibilia M.G. "Soft Sensors for Monitoring and Control of Industrial Process." Springer, London (2007).
- França R., "70 questões para entender o etanol." *Veja* **2052**, 19 de março. Disponível em: [http://veja.abril.com.br/190308/p\\_104.shtml](http://veja.abril.com.br/190308/p_104.shtml) (2008).
- Friedland B., "Observers." The control handbook. Vol. 1. CRC Press, Inc., Florida (2000).
- Fritzsche M., Barreiro C.G., Hitzmann B. e Scheper T., "Optical pH sensing using spectral analysis." *Sensors and Actuators*. Elsevier (2007).
- Gamboa-Torres A. E. e Flores-Tlacuahuac A., "Effect of process modeling on the nonlinear behaviour of a CSTR reactions A-B-C." *Chemical Engineering Journal* **77**, 153-164 (2000).
- Garhyan P. e Elnashaie S. S. E. H., "Utilization of mathematical models to investigate the bifurcation and chaotic behavior of ethanol fermentors." *Mathematical and Computer Modelling* **39**, 381-427 (2004).
- Garhyan P., Elnashaine S. S. E. H., Al-Haddad S. M., Ibrahim G. e Elshishini S. S., "Exploration and exploitation of bifurcation/chaotic behavior of a continuous fermentor for the production of ethanol." *Chemical Engineering Science* **58**, 1479-1496 (2003).
- Geissler D., Solle D., Stärk E., Scheper T., Märkl H. e Hitzmann B., "A new evaluation method for 2-D fluorescence spectra based on theoretical modeling." *Engineering Life Science*, 3, p. 397-400. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).
- Ghommidh C., Vaija J., Bolarinwa S. e Navarro J. M., "Oscillatory behaviour of Zymomonas in continuous cultures: a simple stochastic model." *Biotechnology Letters* **9**, 659-664 (1989).
- Gonzalez G. D., "Soft Sensors for processing plants." In: Proc. 2nd International Conference on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, IPMM 99, v. 1, p. 59-70, Hawaii (1999).
- Gunasekaran P. e Raj K. C., "Ethanol fermentation technology – Zymomonas mobilis." *Current Science-India* **77**, 56-68 (1990).
- Haltelmann K., Kollerker M., Hüll D., Hitzmann B. e Scheper T., "Two-dimensional fluorescence spectroscopy: a novel approach for controlling fed-batch cultivations." *Journal of Biotechnology*, 121, p. 410-417. Elsevier (2006).
- Haykin S., "Kalman filters." Kalman filtering and neural networks. John Wiley & Sons, Inc., New York (2001).

- Hitzmann B., Pekeler T., Lindermann C., Marose S. e Scheper T., "Chemometric models for the on-line estimation of bioprocess variables from 2-D-fluorescence spectra." *Preprints of 7<sup>th</sup> International Conference on Computer Applications in Biotechnology*. Osaka (1998).
- Jarzebski A. B., "Modelling of oscillatory behaviour in continuous ethanol fermentation." *Biotechnology Letters* **2**, 137-142 (1992).
- Johnson M.A. e Moradi M.H., "PID Control – New identification and design methods." Springer-Verlag. London (2005).
- Jöbjes I.M.L., Egberts G.T.C, Ballen A.V. e Roels J.A., "Mathematical modeling of growth and substrate conversion of *Zymomonas mobilis* at 30 and 35°C." *Biotechnology and Bioengineering* **27**, 984-995 (1985).
- Jöbjes I.M.L., Egberts G.T.C, Luyben K.C.A.M. e Roels J.A., "Fermentation kinetics of *Zymomonas mobilis* at high ethanol concentrations: oscillations in continuous cultures." *Biotechnology and Bioengineering* **28**, 868-877 (1986).
- Levine W.S., "Linear systems and white noise." The control handbook. Vol. 1. CRC Press, Inc., Florida (2000).
- Kasnyk M., Ginkel M., Mangold M. e Kienle A., "Numerical analysis of higher order singularities in chemical process models." *Computers and Chemical Engineering* **31**, 1100-1110 (2007).
- Kohout M., Schreiber I. e Kubicek M., "A computational tool for nonlinear dynamical and bifurcation analysis of chemical engineering problems." *Computers and Chemical Engineering* **26**, 517-527 (2002).
- Kosaric N. e Vardar-Sukan F., "Potential source of energy and chemical products." The biotechnology of ethanol: classical and future applications. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001).
- Koutinas A.A., Wang R. e Webb C., "Restructuring upstream bioprocessing: technological and economical aspects for production of a generic microbial feedstock from wheat." *Biotechnology and Bioengineering* **85**, 524-538 (2004).
- Krauskopf B., Osinga H. M. e Galán-Vioque J., (Eds), "Numerical Continuation Methods for Dynamical Systems." Springer. Canopus Publishing Limited. Dordrecht, (2007).
- Kusnetsov Y. A., "Elements of applied bifurcation theory." 2 ed., Springer-Verlag New York, Inc. New York, (1998).
- Leão R. M., "Fermentação alcoólica – Ciência e tecnologia." Fermentec, Piracicaba (2005).
- Lee W. C. e Huang C. T., "Modeling of ethanol fermentation using *Zymomonas mobilis* ATCC 10988 grown on the media containing glucose and fructose." *Biochemical Engineering Journal* **4**, 217-227 (2000).
- Levenspiel O., "Modeling in chemical engineering." *Chemical Engineering Science* **57**, 4691-4696 (2002).
- Liao X., Wang L., Yu P., "Stability of dynamical systems." Vol. 5, 1 ed., Elsevier B.V. Amsterdam, (2007).

- 
- Lima U. A., Basso L. C. e Amorim H. V., "Produção de etanol." *Biocologia Industrial – Processos Fermentativos e Enzimáticos*. Vol. 3, Edgard Blucher Ltda, São Paulo (2001).
- Lin Y. e Tanaka S., "Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects." *Applied Microbiology Biotechnology*, (2005). Disponível em: <http://blog.bioon.com/UploadFiles/2005-12/1215170776.pdf>. Acesso em março de 2008.
- Luyben W. L., "Process modeling, simulation and control for chemical engineers." 2 ed, McGraw-Hill, Inc., New York (1996).
- Lynd L.R., Wyman C.E. e Gerngross T.U., "Biocommodity engineering." *Biotechnology Progress* **15**, 777-793 (1999).
- Macedo I. C., "Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil." *Biomass and Bioenergy* **14**, 77-81 (1998).
- Maheca-Botero A., Garhyan P. e Elnashaine S. S. E. H., "Non-linear characteristics of a fermentor for ethanol production and their implications." *Nonlinear Analysis: Real World Applications* **7**, 432-457 (2006).
- McLellan P. J., Daugulis A. J. e Li J., "The incidence of oscillatory behavior in the continuous fermentation of *Zymomonas mobilis*." *Biotechnology Progress* **15**, 667-680 (1999).
- McMillan, G.K., "Process/industrial instruments and controls handbook." McGraw-Hill Companies, Inc., 5 ed. New York (1999).
- Medigan M. T., Martinko J. M, Parker J., "Brock biology of microorganisms." 9 ed, Prentice Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey (2000).
- Medio A. e Lines M., "Nonlinear dynamics: a primer." Cambridge University Press. New York, (2001).
- Miranda F.C. & Lusa L.P., "Inferências para controle de uma torre de destilação atmosférica de uma refinaria." *ISA Show Brasil 2003, 3º Congresso Internacional de Automação, Sistemas e Instrumentação, ISA Distrito 4*, São Paulo (2003).
- Mikles J. e Fikar M., "Process modelling, identification and control." Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin (2007).
- Najafpour G. D., "Biochemical engineering and biotechnology." 1 ed, Elsevier B. V., Amsterdam (2007).
- Namjoshi A., Kienle A. e Ramkrishna D., "Steady-state multiplicity in bioreactors: bifurcation analysis of cybernetic models." *Chemical Engineering Science* **58**, 793-800 (2003).
- Ogata K., "Engenharia de controle moderno." Tradução: Kohn A.F., Moraes J.C.T.B., Prentice/Hall do Brasil Ltda. Rio de Janeiro (1982).
- Ogunnaike B.A. e Ray W.H., "Process dynamics, modeling, and control." Oxford University Press, Inc., New York (1994).

- Oka T., "Amino acids, production processes." Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis and bioseparation. Vol. 5, John Wiley & Sons, Inc., New York (1999).
- OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries. Disponível em: <http://www.opec.org/home/>. Acesso em setembro de 2008.
- Pavlou S., "Computing operating diagrams of bioreactors." *Journal of Biotechnology* **71**, 7-16 (1999).
- Pellegrini L. e Possio C. T., "A non-ideal CSTR: a high codimension bifurcation analysis." *Chemical Engineering Science* **11**, 3151-3156 (1996).
- Petersen I.R. e Savkin A.V., "Robust Kalman filtering for signals and systems with large uncertainties." Springer-Verlag New York, Inc., New York (1999).
- Porto L. M., "Modelagem de processo industrial de fermentação alcoólica contínua com reatores de mistura ligados em série." Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2005).
- Reguly J. C., "Biotecnologia dos processos fermentativos – Fundamentos, matérias-primas, produtos e processos." Vol. 1, Editora Universitária – UFPel, Pelotas (1996).
- Roffel B. e Betlem B., "Process dynamics and control. Modeling for control e prediction." John Wiley & Sons Ltd. London (2006).
- Russo L. P. e Bequette B. W., "Operability of chemical reactors: multiplicity behavior of a jacketed styrene polymerization reactor." *Chemical Engineering Science* **53**, 27-45 (1998).
- Scheper T., Hitzman B., Stärk E., Ulber R., Faurie R., Sosnitza P. e Reardon K.F., "Bioanalytics: detailed insight into bioprocesses." *Analytica Chimica Acta*, 400, p. 121-134. Elsevier (1999).
- Seborg D.E., Edgar T.F. e Mellichamp D.A., "Process dynamics and control." John Wiley and Sons, Inc., New York (1989).
- Salau N.P.G., Secchi A.R. e Trierweiler J.O., "Five formulations of Extended Kalman Filter: wich is the best for D-RTO?" 17<sup>th</sup> European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17. Bucharest (2007).
- Simon D., "Optimal state estimation." John Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2006).
- Skogestad S. e Postlethwaite I., "Multivariable feedback control – Analysis and Design." John Wiley and Sons, Inc., New York (1996).
- Solle D., Geissler D., Stärk E., Sheper E. e Hitzmann B., "Chemometric modelling based on 2D-fluorescence spectra without a calibration measurement." *Bioinformatics*, 2, vol. 19, p. 173-177. Oxford University Press (2003).
- Stanbury P. F., Whitaker A. e Hall S., "Principles of fermentation technology." 2 ed., Elsevier Science Ltd., Burlington (1995).
- Strogatz S. H., "Nonlinear dynamics and chaos: with applications to physics, biology, chemistry and engineering." Perseus Books Publishing, L.L.C. New York, (1994).

- 
- Surribas A., Geissler D., Gierse A., Scheper T., Hitzmann B., Montesinos J.L. e Valero F., "State variables monitoring by *in-situ* multi-wavelength fluorescence spectroscopy in heterologous protein production by *Pichia pastoris*." *Journal of Biotechnology*, 124, p. 412-419. Elsevier (2006).
- Tatjewski P., "Advanced control of industrial processes. Structures and algorithms." Springer-Verlag. London (2007).
- Teixeira Jr.S. e Cesar R., "A luta pelo etanol do amanhã." *Exame* **0893**, 23 de maio. Disponível em: <http://portalexame.abril.com.br/revista/exame/edicoes/0893/tecnologia/m0129252.html> (2007).
- Tonel G., "Avaliação de estimadores EKF, CEKF e MHE para a aplicação em linha em processo." Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2008).
- Trierweiler J.O., "A systematic approach to control structure design." Tese de Doutorado, Universidade de Dortmund. Dortmund (1997).
- Trierweiler J.O. e Farina L.A., "RPN tuning strategy for model predictive control." *Journal of Process Control* **13**, 591-598 (2003).
- Wang Q.G., Ye Z., Cai W.J. e Hang C.C., "PID control for multivariable processes." Springer-Verlag. Berlin (2008).
- Webster, J.G.: "Measurement, instrumentation, and sensors handbook." CRC Press LLC, New York (1999).
- Welch G. e Bishop G., "An introduction to the Kalman Filter." Chapel Hill: University of North Carolina. Technical Report. North Carolina (2001).
- Wiggins S., "Introduction to applied nonlinear dynamical systems and chaos." 2 ed., Springer-Verlag New York, Inc. New York, (2003).
- Williams G. P., "Chaos theory tamed." Joseph Henry Press. Washington, (1997).
- Wolovich W.A., "Analysis methods". The control handbook. Vol. 1. CRC Press, Inc., Florida (2000).
- Yamuna Rani K. e Ramachandra Rao V.S., "Control of fermenters – a review." *Bioprocess Engineering* **21**, 77-88 (1999).
- Zhang Y. e Henson M., "Bifurcation analysis of continuous biochemical reactor models." *Biotechnology Progress* **17**, 647-660 (2001).
- Zverlov V.V., Berezina O., Velikodvorskaya G.A. e Schwarz W.H., "Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hidrolized agricultural waste for biorefinery." *Applied Microbiology and Biotechnology* **71**, 587-597 (2006).