



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

IDELFONSO BESSA DOS REIS NOGUEIRA

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS, INFERÊNCIA E CONTROLE
DE PROPRIEDADES DE QUALIDADE DE UM PROCESSO DE
COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO



SALVADOR
2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira

Estimação de Parâmetros, Inferência e Controle de Propriedades de
Qualidade de um Processo de Copolimerização de Eteno

SALVADOR
2016

Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira

**Estimação de Parâmetros, Inferência e Controle de Propriedades de
Qualidade de um Processo de Copolimerização de Eteno**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de pós-graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores: Karen V. Pontes
Marcelo Embiruçu

Salvador
2016

**Estimação de Parâmetros, Inferência e Controle de Propriedades de
Qualidade de um Processo de Copolimerização de Eteno**

Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

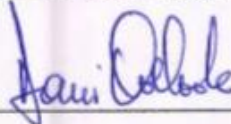
Examinado por:

Prof. Dr. Cristiano Fontes



Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil
Universidade Federal da Bahia – UFBA – Escola Politécnica

Prof. Dr. Darci Odloak



Doutor em Engenharia Química pela Universidade de Leeds, LEEDS, Inglaterra
Universidade de São Paulo – USP – Brasil

Prof. Dr. José Miguel Loureiro



Doutor em Engenharia Química pela Universidade do Porto, U.PORTO, Portugal
Universidade do Porto – UP – Portugal

Bessa dos Reis Nogueira, Idelfonso
Estimação de Parâmetros, Inferência e Controle de
Propriedades de Qualidade de um Processo de Copolimerização de
Eteno / Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira. -- Salvador, 2016. 133 f.
Orientadora: Karen Valverde Pontes.
Coorientador: Marcelo Embiruçu.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia,
Programa de pós-graduação em Engenharia Industrial, 2016.
1. Estimação de Parâmetros. 2. Copolimerização de Eteno. 3.
Análise de Estimabilidade. 4. Redes Neurais Artificiais. 5. Controle
Avançado de Processo. I. Valverde Pontes, Karen. II. Embiruçu,
Marcelo. III. Título.

Agradecimentos

Todo trabalho não é resultante de apenas o esforço de uma pessoa, nem apenas de um grupo restrito, mas por de trás de uma obra há um conjunto de esforços que se direcionaram para aquele fim. A todos que direta ou indiretamente deram seu contributo a este trabalho aqui ficam meus sinceros agradecimentos.

Agradeço a sociedade bahiana e brasileira que, representada pela figura da FAPESB, contribuiu essencialmente com a realização deste trabalho. Aqui deixo a disposição da sociedade os frutos de seus investimentos.

À professora Karen Valverde Pontes, pela orientação que sempre me instigou a ser melhor e com quem aprendi a superar meus limites. Ao professor Marcelo Embiruçu pelo apoio e por sua orientação. Ao professor Yuri Guerrieri, através do qual tive acesso a esta oportunidade. Ao professor Marcio Martins, pela co-orientação e amizade. Ao professor Ricardo Kalid pelo qual tive oportunidade de participar do GI. Ao professor José Miguel Loureiro, pela compreensão e apoio sem os quais eu não teria concluído este trabalho.

Aos amigos do PROTEC, GIG e GI que deram suporte fundamental para a realização desta dissertação. Em especial agradeço a Catharine Quito, Carolina Amaro, Daniel Diniz, Leandro Jader, Marcio Martins, Marcos Narciso, Raony Fontes, Reiner Requião, Robson Pessoa, pelo apoio e amizade.

Agradeço a Braskem por oferecer a matéria-prima deste trabalho.

À minha família, Iracy Bessa, Ivana Bessa, Ildeci Bessa, Ismael Bessa e Isabel Bessa, não é preciso descrever o suporte e o contributo essencial que uma família trás à formação pessoal e profissional de um indivíduo.

Por fim agradeço à Vida, à força propulsora do universo, que até aqui me guiou, e a todos que em seu anonimato me ajudaram a superar estas etapas de minha caminhada, sem vocês nada disto seria possível.

Dedicatória

À Vida, ao meu amanhã... este foi o meu melhor naquele momento... daqui retiro as bases para ser meu melhor hoje... Assim me construo, assim me liberto...

Resumo da Dissertação apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

Estimação de Parâmetros, Inferência e Controle de Propriedades de Qualidade de um Processo de Copolimerização de Eteno

Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira

Abril/2016

Orientadores: Profa. Karen V. Pontes

Prof. Marcelo Embiruçu

Programa: Engenharia Industrial

A estimação de parâmetros de modelos de polimerização nem sempre é uma tarefa trivial. Normalmente tais modelos configuram-se com dezenas de parâmetros, com alguns deles correlacionados entre si. O excessivo número de parâmetros e as possíveis correlações dificultam a resolução do problema de otimização associado à estimação. Além disto, a falta de informações sobre alguns sistemas e a obtenção de dados industriais tornam esta tarefa ainda mais complexa.

A primeira parte deste trabalho tem por objetivo apresentar a estimação dos parâmetros de um modelo para a copolimerização de eteno em solução com comonômero e catalisadores para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD). O problema da estimação destes parâmetros foi solucionado através da análise de estimabilidade do sistema. De um número inicial de 69 parâmetros a análise possibilitou uma redução para 28 parâmetros a serem estimados. Por fim, o modelo foi validado a partir de dados obtidos do histórico operacional da planta.

A estimação dos parâmetros e a validação de tal modelo possibilitou o estudo da inferência e do controle da qualidade do processo. Em relação à inferência foi proposto o desenvolvimento de modelos empíricos baseados nas redes neurais artificiais para realizarem a predição *online* do índice de fluidez e da densidade da resina produzida. O modelo empírico foi desenvolvido a partir de dados gerados pelo modelo

fenomenológico. Os resultados demonstram que o modelo é capaz de representar com eficiência o comportamento dinâmico das variáveis preditas.

Por fim, o problema de controle de qualidade da resina polimérica foi abordado. Três propostas de controle foram desenvolvidas e comparadas entre si, o controle preditivo baseado em modelos (MPC), o controle preditivo de horizonte de predição infinito (IHMPC) e o controle preditivo robusto baseado em modelos (RIHMPC). Os resultados demonstraram que o RIHMPC consegue controlar o processo de forma mais eficiente do que os demais controladores analisados.

Abstract of Dissertation presented to PEI/UFBA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

Parameter Estimation, Inference and Quality Control of an Ethylene Copolymerization Process

Idelfonso Bessa dos Reis Nogueira

Abril/2016

Advisors: Profa. Karen V. Pontes

Prof. Marcelo Embiruçu

Programme: Industrial Engineering

The parameter estimation of polymerization models is normally a difficult task. Usually this type of model presents dozens of parameters and some of them may be correlated between each other. The excessive number of parameters and the possibility of correlations between them make hard the solution of the optimization problem associated to the parameters estimation. Furthermore, the lack of information about some systems and the absence of industrial data make it an even more complex task.

The first part of the present work has the focus on the parameter estimation of a model that represents the copolymerization of ethylene in solution with comonomer and catalysts to the production of the linear low density polyethylene (LLDPE). The parameters estimation problem was solved through an analysis of estimability. From an initial number of 69 parameters the analysis indicates a number of 28 of them to be estimated. Finally, the model was validated using industrial data collected in the plant.

The parameters estimation and the model validation allowed a study about process inference and control. To solve the inference problem it was proposed the development of empirical models based on artificial neural networks to perform an online prediction of polymer melt index and density. The empirical model was developed from data generated with the phenomenological model. The results show that the model developed can represent appropriately the process quality variables.

Finally a study about the process quality control is carried out. Three different control systems were proposed to perform this task, the model predictive control (MPC), the infinite horizon model predictive control (IHMPC) and the robust model predictive control (RIHMPC). The results show that the RIHMPC can control the process properly and with the best performance when compared with the other analyzed controllers.

Índice

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
I.1. Contextualização, objeto de estudo e importância	1
I.2. Objetivos	4
I.3. Justificativa	4
I.4. Organização do trabalho	6
CAPÍTULO II. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	8
II.1. Introdução	8
II.2. Descrição do processo	8
II.3. Estratégias de controle	11
II.4. Coleta, tratamento e análise dos dados	13
II.4.1 Conjunto de estimação	14
II.4.2 Conjunto de validação	19
II.5. Conclusões	22
CAPÍTULO III. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	24
III.1. Introdução	24
III.2. Estimação de parâmetros	25
III.3. Análise de estimabilidade	29
III.4. Formulação matemática do método da ortogonalização	34
III.5. Formulação do problema de otimização	40
III.6. Modelo matemático do processo	43
III.7. Resultados e discussão	51
III.7.1. Análise de estimabilidade	51
III.7.2. Estimação dos parâmetros do modelo	53
III.7.3. Validação do modelo	57
III.8. Conclusões	62
CAPÍTULO IV. MODELAGEM EMPÍRICA	64
IV.1. Introdução	64
IV.2. Contextualização	65
IV.3. Redes neurais artificiais	69
IV.3.1. Seleção das variáveis	74

IV.3.2. Treinamento e validação dos modelos	75
IV.4. Resultados.....	78
IV.4.1. Estrutura das redes	79
IV.4.2. Predições dos modelos	80
IV.5. Conclusões	84
CAPÍTULO V. CONTROLE DE QUALIDADE	86
V.1. Introdução.....	86
V.2. Controle de processos de polimerização	86
V.3. Estratégias de controle	91
V.3.1. MPC convencional.....	93
V.3.2. MPC de horizonte de predição infinito (IH MPC)	94
V.3.3. MPC robusto (RIH MPC).....	94
V.4. Projeto das malhas de controle	95
V.4.1. Identificação dos modelos	97
V.4.2. Ajustes do controlador.....	98
V.5. Resultados.....	99
V.6. Conclusão	102
CAPÍTULO VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
VI.1. Considerações finais	104
VI.2. Sugestões para trabalhos futuros	106
BIBLIOGRAFIA.....	107

Lista de Figuras

Figura II-1. Fluxograma do processo em estudo (Pontes et al., 2010).....	9
Figura II-2. Perfil de condições operacionais para concentração de catalisador, vazão lateral e temperaturas na base e no topo do CSTR – conjunto de estimação.....	16
Figura II-3. Perfil de condições operacionais para concentração de eteno e hidrogênio, índice de fluidez e temperatura no PFR2 – conjunto de estimação.....	17
Figura II-4. Perfil de condições operacionais para densidade e concentração de comonômero – conjunto de estimação.....	18
Figura II-5. Perfil de condições operacionais para concentração de catalisador, vazão lateral e temperaturas na base e no topo do CSTR – conjunto de validação.	20
Figura II-6. Perfil de condições operacionais para concentração de eteno e hidrogênio, índice de fluidez e temperatura no PFR2 – conjunto de validação.	21
Figura II-7. Perfil de condições operacionais para densidade e concentração de comonômero – conjunto de validação.	22
Figura III-1. Classificação dos diferentes métodos de análise de estimabilidade (Quaiser e Mönnigmann, 2009).....	30
Figura III-2. Ilustração do método de ortogonalização de Gram-Schmidt (Kravaris et al., 2013). 33	
Figura III-3. Algoritmo para a análise de estimabilidade baseada na ortogonalização com garantia de estimabilidade.....	39
Figura III-4. Esquema do processo (Pontes et al., 2010).	44
Figura III-5. Predição do modelo: (a) Temperatura do PFR2; (b) Taxa de Produção.	54
Figura III-6. Predição do modelo: (a) Temperatura na base do CSTR; (b) Temperatura no topo do CSTR.....	55
Figura III-7. Validação do modelo: (a) Índice de Fluidez; (b) Densidade.....	56
Figura III-8. Concentração de hidrogênio (a) e concentrações de comonômero, (b).	57
Figura III-9. Validação do modelo: (a) Temperatura do PFR2; (b) Taxa de Produção.....	59
Figura III-10. - Predição do modelo: (a) Temperatura na base do CSTR; (b) Temperatura no topo do CSTR.....	60
Figura III-11. Validação do modelo: (a) Índice de Fluidez; (b) Densidade.....	61
Figura III-12. Concentração de hidrogênio (a) e concentrações de comonômero, (b).	62
Figura IV-1. Aplicação do modelo neural para a predição das propriedades do processo.....	69
Figura IV-2. Representação esquemática de uma rede neural artificial dinâmica.	70

Figura IV-3. Representação esquemática de um sistema Multi-MISO.	72
Figura IV-4. Fluxograma da técnica de seleção do número ótimo de neurônios pela validação cruzada dinâmica (Sartori, 2012).	73
Figura IV-5. Representação esquemática do modelo Multi-MISO proposto para a predição do MI e densidade.....	75
Figura IV- 6. Conjunto de estimação. Concentração de hidrogênio (a), concentração de comonômero (b), (c) concentração de eteno e (d) concentração de catalisador.	77
Figura IV- 7. Conjunto de validação. Concentração de hidrogênio (a), concentração de comonômero (b), (c) concentração de eteno e (d) concentração de catalisador.	78
Figura IV-8. Predições das RNA validadas: (a) MI; (b) Densidade.	81
Figura IV- 9. Comparação entre o analisador proposto, analisador do processo e os dados do processo. (a) MI; (b) Densidade.	82
Figura V-1. Representação geral da estratégia de controle preditivo baseado em modelos (Agachi et al., 2007).....	92
Figura V-2. Malha de controle proposta.	96
Figura V-3. Comparação entre as estratégias de controle durante a simulação: (a) Janela tempo inteira; (b) Zona com instantes entre 0 e 300; (c) Zona com instantes entre 400 e 1200.....	101
Figura V-4. Comparação entre os movimentos realizados nas variáveis manipuladas pelas estratégias de controle.	102

Lista de Tabelas

Tabela II-1. Relação de causa e efeito entre as entradas do processo e as propriedades.	12
Tabela II-2. Condições de síntese da resina R-02, valores adimensionais.	15
Tabela II-3. Condições de síntese da resina R-04, valores adimensionais.	19
Tabela III-1. Trabalhos com foco na modelagem e estimação de parâmetros de reatores de polimerização.	28
Tabela III-2. Cinética da polimerização retratada pelo modelo e seus parâmetros (Pontes et al., 2010).	46
Tabela III-3. Equações de balanço e de mistura no reator CSTR (Pontes et al., 2010).	47
Tabela III-4. Equações de balanço no reator CSTR (Pontes et al., 2010).	48
Tabela III-5. Equações do modelo para propriedades do produto e conversão e taxa de produção do processo (Pontes et al., 2010).	49
Tabela III-6. Parâmetros do modelo fenomenológico.	50
Tabela III-7. Valores dos parâmetros assumidos como constantes na estimação e dos parâmetros estimados.	52
Tabela IV-1. Trabalhos com o foco na modelagem empírica baseada em redes neurais artificiais para casos de polimerização.	68
Tabela IV-2. Resultados obtidos no desenvolvimento dos modelos a partir dos diferentes métodos.	79
Tabela V-1. Trabalhos com o foco em controle avançado para casos de polimerização.	88
Tabela V-2. Parâmetros dos controladores.....	98
Tabela V-3. Modelos identificados para a resposta a uma perturbação em degrau nas concentrações manipuladas.....	99
Tabela V-4. Cenários operacionais utilizados.....	100

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Abreviaturas

CAT	Catalisador
CC	Co-catalisador
CM	Comonômero
CSTR	<i>Continuous Stirred Tank Reactor</i>
Ds	Densidade
FIR	<i>Finite Impulse Response</i>
H ₂	Agente de transferência de cadeia, hidrogênio
IHMPC	<i>Infinite Horizon Model Predictive Control</i>
M	Monômero
MPC	<i>Model Predictive Control</i>
MI	<i>Melt Index</i>
MIMO	<i>Multi-Input Multi-Output</i>
MISO	<i>Multi-Input Single-Output</i>
MV	Variável manipulada
NAG	<i>Numerical Algorithm Group</i>
NARX	Não-linear auto-regressivo com variáveis exógenas
NLP	<i>Non Linear Programming</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
R	Resina
RIHMPC	<i>Robust Infinite Horizon Model Predictive Control</i>
RNA	Redes neurais artificiais

RTO	<i>Real Time Optimization</i>
SQP	<i>Sucessive Quadratic Programming</i>
T	Temperatura
VS	Validação cruzada simples
VCD	Validação cruzada dinâmica

Símbolos

A	Constante pré-exponencial
A	Matriz de coeficientes
B	Retromistura
B	Matriz de coeficientes
C	Concentração
C_p	Capacidade calorífica
D	Coefficientes empíricos para representar a não-idealidade do CSTR
E_a	Energia de ativação da reação
FZ	Vazões mássica de entrada
\mathbf{f}	Vetor de restrições de igualdade
\mathbf{g}	Vetor de restrições de desigualdade
H	Entalpia
H	Matriz Hessiana
k	Instant de amostragem
m	Horizonte de controle
\mathbf{M}	Vetor de magnitudes
MW	Peso molecular
\overline{MW}	Peso molecular médio

N_c	Número de conjuntos
n	Número de elementos
p	Horizonte de predição
Q	Matriz de pesos das saídas
\bar{Q}	Matriz de pesos terminais
R	Matriz de pesos dos movimentos das entradas
R	Constante universal dos gases
R	Matriz residual
Rot	Rotação do agitador
S	Vetor de sensibilidade
S_y	Matriz dos pesos associados à parcela do vetor de folga
SS	Coluna de maior magnitude
S'	Matriz de sensibilidade ortogonalizada
t	Tempo
\mathbf{u}	Vetor de entradas
V	Volume
W	Vazões mássica de saída
W_{Ra}	Taxa de produção do polímero
w	Peso de cada saída medida
X	Conversão
\mathbf{x}	Vetor de estados
x	Estado do sistema
\mathbf{y}	Vetor de saídas do modelo
\mathbf{z}	Conjunto dos dados experimentais

Subscritos

0	Condição inicial
0	Ordem do momento
0	Termo independente da agitação
1	Tipo do monômero
2	Tipo do monômero
bas	Base
<i>d</i>	Reação de desativação
<i>f_{cc}</i>	Reação de transferência ao co-catalisador
<i>f_h</i>	Reação de transferência ao hidrogênio
<i>f_m</i>	Reação de transferência ao monômero
<i>GB_{BU}</i>	Fração de comonômero incorporada ao polímero
<i>i</i>	<i>i</i> -ésima saída avaliada
<i>in</i>	Reação de iniciação
<i>m</i>	Dados medidos
<i>n</i>	Intante avaliado
<i>p</i>	<i>p</i> -ésimo parâmetro
<i>p</i>	Reação de propagação
<i>pt</i>	Pontos experimentais
<i>r</i>	Zona do CSTR
<i>t</i>	Reação de terminação
<i>t</i>	Horizonte de tempo considerado
top	Topo
tr	Saída do reator número 2

w	Mássico
y	Número de variáveis de saída do modelo
zz	Incerteza dos dados experimentais

Sobrescritos

*	Parâmetros ótimos
e	Dados experimentais
i	Entrada
m	Predição do modelo
o	Referrência

Símbolos Gregos

α	Constante empírica para o índice de fluidez e viscosidade
β	Constante empírica para o índice de fluidez e viscosidade
Δ	Variação
δ	Vetor de variáveis de folga
θ	Vetor de parâmetros do modelo
θ	Vetor de parâmetros ótimos
λ	Momento do polímero morto
μ	Viscosidade da solução
ρ	Massa específica da mistura
ω	Vetor de ruídos experimentais

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

I.1. Contextualização, objeto de estudo e importância

O crescimento da demanda de plásticos no mercado mundial tem promovido o desenvolvimento deste setor. A cada ano, as resinas poliméricas aumentam sua posição de destaque no mercado mundial. Tal crescimento, entretanto, é acompanhado por uma competição acirrada entre as empresas fornecedoras, além de um maior rigor dos clientes. Para superar a concorrência e responder aos requisitos dos clientes, é necessário que tais companhias adotem novas políticas de produção, que devem ser seguidas por melhorias em seus processos.

Um dos principais problemas encontrados nos processos de polimerização é o controle de qualidade das resinas produzidas. Os parâmetros de qualidade de um polímero estão relacionados com propriedades como o peso molecular, a densidade e o índice de fluidez (MI - *Melt Index*), por exemplo. Este controle de qualidade, entretanto, normalmente é feito através de medições infrequentes em laboratório, procedimento com bastante atraso e dependente da ação do operador.

Uma solução para estes problemas é o emprego de viscosímetros ou espectroscópios em linha para realizar a medição em tempo real (Kiparissides et al., 1996). Porém, segundo Hinchliffe et al. (2003), estas técnicas realizam medidas indiretas das propriedades e a interpretação dos seus resultados pode ser complexa e problemática. Uma alternativa bastante empregada na literatura é a utilização de modelos dinâmicos capazes de prever, a partir das condições operacionais, o valor das propriedades da resina. Tais modelos podem ser fenomenológicos (Kiashemshaki et al., 2004; Pontes, 2005; Pontes et al., 2010; Rivero e Etchechury, 2001), empíricos (Barton e Himmelblau, 1997; Costa et al., 2008, 2009; Gao et al., 2013; Wu et al., 2012; Zhang et al., 1998) ou mistos (Hinchliffe et al., 2003; Kuroda e Kim, 2002; Zhang et al., 1997).

Freitas (2012) utiliza um estimador de estados para realizar a predição das propriedades de um polímero produzido em uma planta de polimerização. No trabalho citado, o autor realiza a estimação das propriedades através do filtro de Kalman e associa o estimador a uma malha de controle avançado de qualidade. Em Li e Liu (2011), os autores propõem com sucesso o emprego de um modelo empírico baseado em redes neurais artificiais para a predição do índice de fluidez do polipropileno. Desta forma, o desenvolvimento de modelos capazes de representar com precisão a dinâmica e o comportamento das variáveis de processo apresenta-se como potencial solução para tais problemas.

Os processos de polimerização se caracterizam por produzir famílias de uma determinada resina em uma mesma planta, o que gera a necessidade de operar em diferentes condições operacionais. Cada condição corresponderá a um produto com características diferentes. Tais características estarão associadas às propriedades da resina produzida. Logo, um modelo que seja capaz de estimar as propriedades poliméricas em linha auxilia o controle de qualidade destes processos. Pontes et al. (2010) desenvolvem um modelo fenomenológico para o processo de copolimerização do etileno. O modelo desenvolvido pelos autores é capaz de realizar com sucesso predições de alguns parâmetros de qualidade do polímero. Além disso, os autores demonstraram que o modelo é capaz de retratar a dinâmica destas variáveis. Porém, tal modelo não foi integralmente validado, tornando necessários estudos aprofundados na questão para realizar a estimação dos seus parâmetros e sua validação final, particularmente no que se refere à copolimerização (visto que o modelo de homopolimerização já havia sido validado anteriormente: Embiruçu, 1998; Embiruçu et al., 2008a), sendo que esta é uma das propostas do presente trabalho.

Outro problema comumente encontrado em processos de polimerização é a definição de uma estratégia de controle de qualidade do produto. Tal problema está associado às características do processo de polimerização que, além dos problemas relacionados à medição das propriedades, apresenta não linearidades, diferentes faixas de operação, restrições operacionais não lineares, entre outras características que tornam os problemas de controle mais difíceis de serem resolvidos. Essas características dificilmente podem ser superadas através de uma estratégia de controle convencional. Diversos trabalhos na literatura sugerem o controle preditivo baseado em modelos

(MPC - *Model Predictive Control*) como uma solução recomendada para o controle em processos de polimerização. Tais trabalhos apresentam como principal vantagem destas estratégias a sua capacidade de lidar com as não linearidades dos sistemas poliméricos, de lidar com restrições operacionais não lineares e de poder também envolver critérios econômicos na formulação de sua função objetivo (Alhamad et al., 2005; Hosen et al., 2011; Hur et al., 2003).

O presente trabalho tem o foco uma unidade industrial de polimerização, situada no Complexo Petroquímico de Camaçari-BA, Brasil. Tal planta produz diversos tipos de resina polimérica, em um total de 26 diferentes tipos de produtos. Os tipos de resina podem variar de acordo a sua densidade e índice de fluidez, entre outras propriedades mecânicas e físicas do polímero. Dentre as famílias poliméricas produzidas nesta planta, este trabalho terá o foco no polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Esta resina é produzida através da copolimerização do eteno em solução com comonômero e catalisadores.

A importância que as resinas poliméricas vêm assumindo no mercado mundial, acompanhada pela crescente demanda de resinas de qualidade e os problemas apresentados por estes processos, motivou diversos trabalhos com o enfoque nesta unidade, tais como: a modelagem fenomenológica do processo de homopolimerização e copolimerização do etileno (Embiruçu et al., 2000; Pontes et al., 2008a, 2010); a estimação de parâmetros e reconciliação de dados e validação do modelo da homopolimerização do etileno, através de dados reais do processo (Embiruçu, 1998; Pinto et al., 2004; Pontes, 2005; Embiruçu et al., 2008a); estudo termodinâmico de soluções poliméricas (Costa et al., 2010); aplicação de estratégia de controle avançada baseado em lógica fuzzy no controle de qualidade do processo de copolimerização do etileno (Lima et al., 2009); o controle de temperatura do processo de homopolimerização do etileno (Pastorele, 2012); desenvolvimento de um modelo para determinação do ponto ótimo de operação para a produção do polietileno de alta densidade (Pontes et al., 2008b, 2009, 2011a, 2016); o controle de qualidade deste processo (Freitas, 2012); a otimização dinâmica em tempo real (Pontes et al., 2015). Nos trabalhos citados, a modelagem e o controle de qualidade do processo apresentam-se sempre como tema principal. Em Pontes (2005) a modelagem fenomenológica do

processo em questão foi feita para o caso da homopolimerização e para a copolimerização, que é o foco do presente trabalho. Apesar de ter validado o modelo para a homopolimerização a partir de dados de planta, não foi possível estimar os parâmetros do modelo da copolimerização devido à carência de dados experimentais. As contribuições destes trabalhos serviram como base para a presente dissertação.

I.2. Objetivos

O objetivo principal desta dissertação é o desenvolvimento de uma malha de controle avançado para o controle de qualidade do PELBD. Para alcançar tal objetivo alguns objetivos específicos foram traçados:

1. Realizar uma análise de estimabilidade dos parâmetros do modelo fenomenológico para a copolimerização do eteno;
2. Estimar os parâmetros e validar o modelo do processo, a partir de dados da planta;
3. Desenvolver um analisador virtual baseado em redes neurais artificiais capaz de estimar com precisão o MI e a densidade do polímero a partir das variáveis do processo;
4. Desenvolver uma malha de controle avançado capaz de controlar a qualidade do polímero.

I.3. Justificativa

A principal proposta deste trabalho é apresentar uma solução para o controle de qualidade do processo de produção do PELBD produzido na planta em estudo. Para isso,

o primeiro passo é o estudo do processo e da questão relacionada à medição das propriedades do polímero.

O comportamento dinâmico dos parâmetros de qualidade do polímero é uma informação de extrema importância para o controle de qualidade do processo. Isto porque se trata de um processo com grades não linearidades e dinâmicas variadas, o que significa que pode haver grandes variações das propriedades não identificadas caso o tempo de medição não seja suficientemente pequeno. Desta forma o ideal para o processo seria o desenvolvimento de analisadores virtuais capazes de inferir as propriedades com uma frequência elevada. Para isso, é proposta a modelagem empírica através de dados gerados por um modelo fenomenológico do processo. Tal modelo foi anteriormente desenvolvido em Pontes (2005) e Pontes et al. (2010), porém não está validado devido à ausência de dados da planta. Assim, o primeiro passo deste trabalho é a estimação dos parâmetros e validação do modelo desenvolvido anteriormente.

Além disso, o modelo apresenta dezenas de parâmetros que podem estar correlacionados entre si. Isto pode levar a dificuldades para estimar todos os parâmetros. Para superar tais dificuldades, a literatura apresenta técnicas como a análise de estimabilidade de parâmetros. Tal análise consiste na investigação a respeito da influência dos parâmetros nas respostas do modelo e a seleção daqueles mais influentes para a estimação. Desta forma, a análise de estimabilidade foi empregada neste trabalho de modo a possibilitar a estimação do modelo fenomenológico para a copolimerização do eteno na planta aqui estudada.

Uma vez validado o modelo é possível gerar uma base de dados que retrate a dinâmica das variáveis do processo e dos parâmetros de qualidade da resina. Assim, através destes dados, é possível desenvolver um analisador virtual baseado em redes neurais artificiais para realizar a predição do índice de fluidez e da densidade do polímero produzido na planta.

Como visto anteriormente, um dos grandes desafios de um processo de polimerização é a medição dos parâmetros de qualidade do polímero produzido. Para superar esta dificuldade os modelos de predição são propostos. Dentre tais modelos, as redes neurais artificiais podem ser destacadas por sua simplicidade e eficiência na

resolução de tais problemas, conforme indicado na literatura (Embiruçu, 1998; Li e Liu, 2011; Noor et al., 2010; Roy et al., 2006; Zhang et al., 1998).

Atualmente existe um analisador virtual baseado em redes neurais artificiais instalado na planta aqui investigada. Porém, o analisador foi desenvolvido a partir do histórico de dados obtidos através de análises laboratoriais da resina produzida. Tais análises são realizadas em um intervalo de aproximadamente duas horas, o que gera um elevado tempo morto entre as medições. Assim, um modelo desenvolvido a partir destes dados irá prever apenas o comportamento das variáveis em estado estacionário, e não a sua dinâmica.

Por fim, com o analisador desenvolvido, é possível estudar o problema do controle de qualidade da resina. Tal problema terá como base a predição das variáveis controladas através do modelo empírico desenvolvido. Assim, conforme apresentado anteriormente, a estratégia de controle MPC foi adotada como base para o estudo deste problema. A estratégia MPC é composta por uma grande diversidade de sistemas de controle, cada um com características próprias. Desta forma, é preciso realizar uma análise das famílias de controladores avançados e selecionar aquelas que sejam mais adequadas ao problema em estudo. Uma vez selecionadas as estratégias, é preciso aplicá-las ao problema e, através dos resultados, selecionar aquela que apresente o melhor desempenho.

Desta forma, o presente trabalho foi desenvolvido através de quatro pontos fundamentais: estudo do processo, validação do modelo fenomenológico, desenvolvimento do analisador virtual, definição de uma estratégia de controle de qualidade do polietileno produzido.

I.4. Organização do trabalho

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos: este primeiro capítulo introdutório, além de outros cinco que são descritos a seguir.

No **Capítulo II** o processo em estudo é apresentado. Os problemas encontrados na planta são discutidos e uma breve descrição do problema de controle é feita. Neste capítulo é também abordada a questão da coleta, tratamento e análise dos dados do processo.

O **Capítulo III** aborda o problema da estimação dos parâmetros do modelo fenomenológico para a copolimerização do eteno. A análise de estimabilidade é apresentada como proposta para a simplificação deste problema. Esta análise é realizada através do método da ortogonalização. A seleção e descrição deste método e a formulação do problema de estimação dos parâmetros são descritas no capítulo. Por fim, os resultados da análise de estimabilidade e da validação são apresentados.

No **Capítulo IV** é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a modelagem empírica baseada em redes neurais artificiais. Em seguida, a metodologia para a modelagem empírica deste processo é apresentada. Tal metodologia baseia-se na validação cruzada dinâmica, que é comparada com o método mais comumente empregado na literatura, validação cruzada simples. Neste capítulo duas estruturas baseadas em redes neurais são desenvolvidas. Uma estrutura a partir de dados do processo e outra a partir dos dados gerados pelo modelo fenomenológico. Na apresentação dos resultados o emprego das diferentes metodologias para o desenvolvimento das redes é discutido, bem como a predição dos modelos desenvolvidos pelos diferentes tipos de dados.

No **Capítulo V** a proposta de controle avançado do processo através de modelos (MPC) é apresentada. De acordo com as características do processo e das estratégias apresentadas na literatura, três diferentes tipos de estratégias de controle avançado foram empregados para a resolução do problema em estudo, o MPC simples, o MPC de horizonte infinito, e o MPC robusto de horizonte infinito. Cada uma destas estratégias é descrita no capítulo. As predições das estratégias de controle estão baseadas nos modelos neurais desenvolvidos no capítulo anterior. Os resultados obtidos para a simulação das malhas de controle são apresentados e os diferentes algoritmos são comparados. Por fim, a melhor estratégia, dentre as utilizadas, é indicada.

CAPÍTULO II. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

II.1. Introdução

Os processos de polimerização têm alcançado uma grande relevância na indústria mundial. O crescimento deste segmento industrial é seguido pela necessidade de estudos voltados para a melhoria e otimização destes processos, que é o foco desta dissertação. Porém, antes de realizar estes estudos, é necessária uma análise aprofundada do processo de forma a definir seus problemas e possíveis soluções. Desta forma, este capítulo tem como objetivo apresentar o processo em estudo, que se trata de uma planta de produção de polietileno localizada no Complexo Petroquímico de Camaçari-BA, Brasil. Neste capítulo a planta, o processo e os problemas de controle associados serão caracterizados.

O capítulo se inicia com a descrição do processo, juntamente com a descrição das variáveis envolvidas e dos problemas encontrados na planta. Em seguida a questão do controle de qualidade da resina polimérica é apresentada. Por fim, o capítulo apresenta também a etapa de seleção e análise dos dados obtidos a partir do histórico de medições da planta. Estes dados serão utilizados nos demais capítulos desta dissertação.

II.2. Descrição do processo

O processo em estudo configura-se na produção do polietileno linear de baixa densidade através da copolimerização do eteno com 1-buteno em solução de cicloexano com catalisador Ziegler-Natta. O sistema é composto por dois reatores tubulares, PFR₁

e PFR₂ (*Plug Flow Reactor*) e um reator com agitação contínua (CSTR- *Continuous Stirred Tank Reactor*) não ideal, todos em operação adiabática. Uma representação esquemática deste processo é feita na **Figura II-1**. A planta pode ser operada em diferentes modos, sendo os principais o modo tubular (**Figura II-1.a**) e o modo agitado (**Figura II-1.b**). Cada modo possibilita a produção de resinas com diferentes características. Tal flexibilidade é possível devido aos diferentes modos de agitação do CSTR e aos diferentes pontos e formas de alimentação ao longo do PFR₁.

As principais variáveis de entrada deste processo são: concentração de eteno (monômero, M), concentração de buteno (comonômero, CM), concentração de hidrogênio (agente de transferência de cadeia, H_{2,0} e H_{2,j}), vazão de solvente, concentração de catalisador (CAT) e concentração de co-catalisador (CC). Outra importante variável de entrada é a vazão lateral, que é a parte da corrente de alimentação que é desviada para a alimentação lateral do CSTR. A vazão lateral tem um impacto direto no grau de mistura no reator.

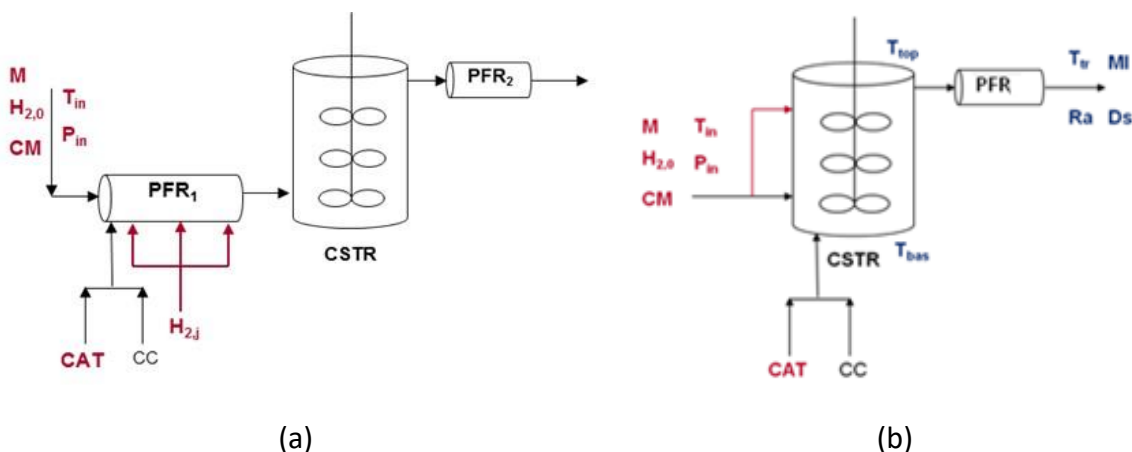


Figura II-1. Fluxograma do processo em estudo (Pontes et al., 2010).

Esta planta é responsável pela produção de 27 tipos de resinas poliméricas (Braskem, 2010), cada uma com especificações que podem permitir diferentes aplicações. Das 27 resinas que a planta produz, 26 são produzidas no modo agitado, número que faz com que este modo seja o foco da unidade. Desta forma, este trabalho

abordará apenas o modo de produção agitado, representado esquematicamente na Erro! Fonte de referência não encontrada.a. Neste esquema de reação agitado, o catalisador é injetado apenas no CSTR, de modo que é nele onde tem início a reação. Assim, o reator PFR₁ funciona apenas como uma tubulação, por onde são alimentados o monômero, o comonômero, o solvente e o hidrogênio. O PFR₂ tem a finalidade de completar a conversão (Pontes, 2005).

O reator PFR₂ possui um ponto de medição de temperatura (T_{tr}) na sua saída. As propriedades do polímero, índice de fluidez (MI - *Melt Index*) e densidade (Ds), são verificadas em laboratório através de amostras coletadas, durante um intervalo de tempo de uma a duas horas, na extrusora do processo, que fica localizada após as torres de separação do produto final. Assim, as informações destas variáveis no momento da coleta não são referentes ao momento da reação, mas sim a um determinado instante anterior. O atraso da informação da medição é estimado em cerca de 1 hora, correspondendo ao tempo que o produto levará para chegar da saída do reator até a extrusão, além dos tempos de amostragem da coleta e de realização da análise propriamente dita. Ressalta-se ainda que a amostra levada ao laboratório para análise representa uma média da produção no intervalo de tempo da coleta.

Neste processo, a medição do MI e da densidade é feita em laboratório, levando cerca de duas horas entre a coleta da amostra no processo e a emissão do resultado da análise. Na planta está disponível um modelo empírico baseado em redes neurais artificiais para estimar o MI em linha, sendo utilizado como ferramenta para a tomada de decisão dos operadores. Este analisador apresenta dois inconvenientes: a sua formulação e a sua manutenção. O modelo empírico utilizado foi formulado a partir dos dados obtidos em laboratório. Tais dados apresentam pouca informação a respeito da dinâmica do processo, o que limita a predição ao estado estacionário. Desta forma, os analisadores virtuais atualmente utilizados apresentam apenas a tendência das propriedades da resina produzida e não a sua dinâmica. Outro inconveniente é a manutenção periódica que esses modelos necessitam, uma vez que ao longo do tempo a rede neural pode não mais representar com precisão o processo, porque o modelo neural não se baseia nos conhecimentos fenomenológicos do processo. Por outro lado, um modelo fenomenológico não apresenta este inconveniente, por se basear em uma

série de equações que caracterizam o sistema. Além disso, o modelo fenomenológico pode mais facilmente levar em consideração os efeitos de todas as variáveis envolvidas no processo, uma vez que se trata de um sistema multivariável e que, em princípio, todas as variáveis de alimentação contribuem conjuntamente para o processo. A vantagem em se utilizar um modelo fenomenológico é a capacidade que ele tem em descrever a dinâmica do processo, além da possibilidade de fazer extrapolações. Porém, a utilização de modelos fenomenológicos está associada a um maior gasto de tempo para o seu desenvolvimento e a um maior esforço computacional para sua implementação. Desta forma o desenvolvimento de um modelo empírico a partir dos dados de um modelo fenomenológico apresenta potencial para a solução destes problemas.

II.3. Estratégias de controle

A alimentação do reator passa por dois trocadores de calor, um para resfriamento e outro para aquecimento. Como a absorção do eteno no cicloexano é exotérmica, quanto menor a temperatura, maior a absorção do eteno. Logo, a variável manipulada para o controle de temperatura do reator é a razão entre as vazões para os dois trocadores de calor, ou seja, a quantidade de eteno alimentada. A quantidade de monômero alimentado, entretanto, está relacionada à produção de polímero, usualmente na sua máxima capacidade, de forma que a malha de controle de temperatura costuma operar saturada. Logo, o ajuste da temperatura é, de fato, realizado pelo operador manualmente, através das razões de catalisador e co-catalisador, sendo este último alimentado em excesso. Ao notar a diminuição da temperatura do reator, o operador faz um ajuste fino com a razão de co-catalisador para compensar impurezas. O operador pode aumentar em até 10% a razão de co-catalisador em relação ao catalisador para avaliar a influência na temperatura: o aumento da temperatura indica que existe impureza; caso contrário, o problema não é decorrente da impureza, e o operador retorna a razão de co-catalisador para o seu nível inicial e atua no catalisador. O eteno

é mantido na chamada “condição de síntese” (condição de projeto) para garantir a produção.

Atualmente o controle de qualidade é feito com base nas condições de síntese e na experiência de operadores e engenheiros com o auxílio das medições realizadas em laboratório. Não existe na planta uma malha de controle para este fim, mas sim o controle de temperatura, de acordo com a condição de síntese, como variável substitua. Desta forma, a motivação deste trabalho é o desenvolvimento de uma malha de controle de qualidade para o processo. Esta questão será abordada de forma aprofundada neste trabalho no **Capítulo V**. No capítulo indicado será apresentada uma descrição das variáveis de processo que estão envolvidas com a qualidade do produto final. Tais variáveis deverão fazer parte da malha de controle de qualidade proposta.

A influência das variáveis de entrada nas propriedades do polímero já foi estudada anteriormente por Embiruçu (1998), Pontes (2005), Embiruçu et al. (2008a, b) e Pontes et al. (2011a). A **Tabela II-1** apresenta, de forma sintética, o efeito de algumas variáveis do processo na resposta estacionária das propriedades do produto.

Tabela II-1. Sinais de ganhos estacionários das relações entre as entradas do processo e as propriedades.

Propriedades	Entradas do Processo				
	Concentração de Monômero	Concentração de Hidrogênio	Concentração de Catalisador	Concentração de Comonômero	Vazão lateral
MI	↑	↑	↑	↑	↑
Densidade	↑	↑	↑	↓	↑

↑- Relação direta

↓- Relação inversa

Com base em estudos anteriores, pode-se observar a influência das variáveis do processo nas propriedades do polímero. Verifica-se que a temperatura de alimentação não apresenta uma influência significativa no MI e na densidade do polímero. Além disso, esta variável faz parte da malha de controle de temperatura existente no

processo, assim como o catalisador. Por sua vez, a vazão lateral está relacionada com o grau de mistura do reator. A variação no grau de mistura do reator provoca variações em outras variáveis de processo, como, por exemplo, nas temperaturas internas do CSTR. A concentração de monômero apresenta efeito significativo no MI, e ela tem uma grande influência na temperatura do reator. A variação da concentração de hidrogênio na alimentação é a que apresenta o maior impacto no MI da resina. Já a variação da concentração de comonômero apresenta uma influência grande na densidade do polímero. Desta forma, a concentração de hidrogênio e a concentração de monômero na alimentação tornam-se as variáveis mais indicadas para serem manipuladas no controle do MI e da densidade, respectivamente.

II.4. Coleta, tratamento e análise dos dados

Para a estimação dos parâmetros e validação do modelo fenomenológico de Pontes (2005) e Pontes et al. (2010), é fundamental a aquisição de dados da planta. Assim, foi obtido um histórico de medições referente a um período de aproximadamente 1 mês de operação, com taxa de amostragem de 1 minuto.

Para a seleção dos conjuntos a serem utilizados, dois critérios foram considerados: consistência dos dados e características dinâmicas dos dados. É fundamental analisar a consistência dos dados, ou seja, se o comportamento qualitativo do processo corresponde à prática da operação. Esta análise preliminar é importante, uma vez que a qualidade da estimação de parâmetros é dependente da qualidade dos dados empregados. A dinâmica é outro fator importante, uma vez que o modelo fenomenológico é dinâmico e, portanto, tem potencial para aplicação em estratégias de controle e otimização dinâmica. Ou seja, é importante que os dados tenham excitação suficiente para que os principais modos dinâmicos do processo possam ser adequadamente representados pelo modelo fenomenológico. Além destes critérios, diversos períodos de operação foram descartados por não corresponderem ao escopo do presente trabalho. Isto ocorre pelo fato de que diferentes tipos de resinas foram

produzidas a partir de diferentes modos operacionais e com diferentes comonômeros. Por fim, em determinados períodos da operação, alguns sensores falharam, inviabilizando a utilização dos dados nestes instantes.

Após a primeira etapa de seleção, os dados sofreram um primeiro tratamento, tendo sido filtrados visando eliminar dados espúrios e ruídos de processo. O filtro dos dados foi realizado com o auxílio da função *filter* do *MatLab*. Esta função tem como base o filtro digital de resposta finita ao impulso (FIR – *Finite Impulse Response*). Os dados selecionados e filtrados foram, então, representados graficamente nas seções seguintes. Por questões de confidencialidade todos os dados apresentados encontram-se normalizados. É importante salientar que as propriedades como índice de fluidez e densidade foram atrasadas em uma hora devido ao ponto de coleta dessas propriedades, como discutido anteriormente.

II.4.1 Conjunto de estimação

Nesta seção será apresentado o conjunto de dados selecionado para a estimação dos parâmetros do modelo. Tal conjunto corresponde a um período de operação de aproximadamente 4 h. As alterações observadas nas variáveis de alimentação ocorrem devido a uma mudança no tipo de resina produzida. Para realizar tal mudança a operação da unidade segue determinadas condições, denominadas condições de síntese. Na operação representada deseja-se produzir a resina R-02 após a produção da resina R-01. As condições de síntese da resina R-02 encontram-se apresentadas na **Tabela II-2**. Ao observar os valores indicados e as **Figura II-2**, **Figura II-3** e **Figura II-4**, é possível verificar que, com exceção das temperaturas, todas as variáveis foram ajustadas dentro de seus limites e próximo ao alvo. A **Tabela II-2** apresenta alguns valores negativos, o que é devido aos limites de normalização empregados. Para alguns casos os limites de normalização dos dados de processos apresentam uma significativa diferença em relação às condições de síntese. De modo a não prejudicar a representação gráfica dos dados do processo, as condições de síntese foram normalizadas de acordo com os limites dos dados apresentados nos gráficos. Desta forma, para privilegiar a

representação gráfica, a normalização foi feita dentro de uma faixa que inclui valores positivos e negativos.

Tabela II-2. Condições de síntese da resina R-02, valores adimensionais.

Variáveis	Alvo	Mín.	Máx.
Concentração de Catalisador	-0.3281	-4.8566	4.2005
Vazão Lateral	NA	NA	NA
Concentração de Eteno	0.8515	NA	2.3828
Concentração de Comonômero	0.5396	-2.3490	3.4282
Concentração de H ₂	1.0692	0.1934	1.9450
Temperatura na Base do CSTR	-2.6592	-5.4224	0.2242
Temperatura no Topo do CSTR	1.1095	-1.9437	4.1627
Temperatura no PFR ₂	-1.4910	NA	2.7578
MI	0.9674	0.2183	1.9445
Densidade	0.8862	-0.0897	1.8620

A **Figura II-2** apresenta a concentração de catalisador, a vazão lateral e as temperaturas da base e topo no CSTR. Já a **Figura II-3** apresenta os conjuntos de dados de concentração de eteno e hidrogênio, índice de fluidez e temperatura no PFR₂. Ao analisar a **Figura II-2** em conjunto com a **Figura II-3**, verifica-se um aumento das temperaturas acompanhando o perfil da concentração de eteno, que favorece a reação exotérmica. Observa-se ainda uma redução na concentração de catalisador, provavelmente compensando um pouco o aumento do eteno para manter as temperaturas no valor desejado.

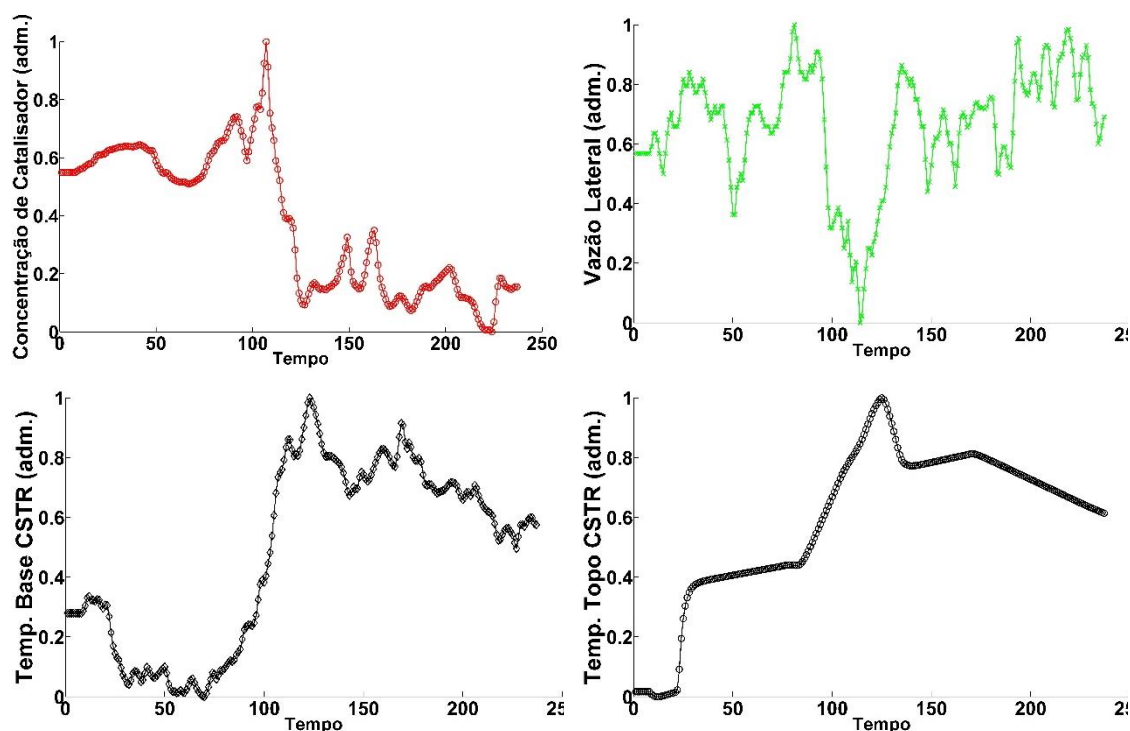


Figura II-2. Perfil de condições operacionais para concentração de catalisador, vazão lateral e temperaturas na base e no topo do CSTR – conjunto de estimação.

Em relação à influência da vazão lateral, espera-se que exista uma relação com a temperatura do topo do CSTR. Quanto maior a vazão lateral, menor a quantidade de monômero alimentado pela base e, portanto, ocorre menos reação de propagação, responsável pelo aumento da temperatura. Consequentemente, maiores vazões laterais deverão conduzir a menores temperaturas no topo do CSTR (Pontes, 2005). Porém este efeito não pode ser verificado diretamente nos gráficos anteriores, porque esta variável não pode ser analisada isoladamente, pois todas as variáveis de alimentação contribuem conjuntamente, mas o modelo fenomenológico permitirá fazer esta análise multivariável. Na **Figura II-2** pode-se observar que a vazão lateral varia em torno de um mesmo valor, com uma variação inferior a 1% em torno da média absoluta. Deste modo, o efeito preponderante para as variações observadas nas temperaturas de base e topo do CSTR estão relacionados com as concentrações de catalisador e eteno na alimentação.

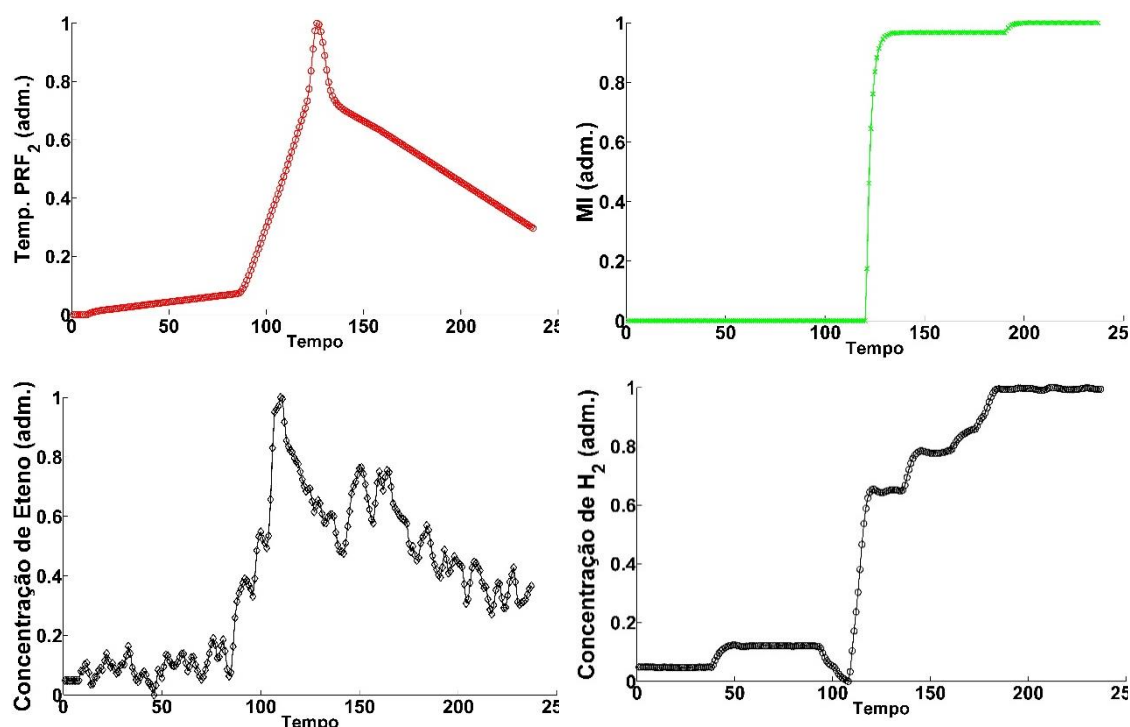


Figura II-3. Perfil de condições operacionais para concentração de eteno e hidrogênio, índice de fluidez e temperatura no PFR2 – conjunto de estimação.

Conforme indicado na **Tabela II-2** o objetivo desta operação é produzir uma resina polimérica com um índice de fluidez em uma faixa de 0.2183 a 1.9445, tendo o valor de 0.9674 como alvo. Ao analisar o Índice de Fluidez (MI) na **Figura II-3**, verifica-se que este apresenta uma forte relação com a concentração do agente de transferência de cadeia. Isto é, quanto maior a concentração de hidrogênio, moléculas menores são produzidas, resultando em um maior MI (Pontes, 2005). Deste modo, é possível observar na **Figura II-3** uma variação inicial grande na alimentação de hidrogênio, o que está refletido no aumento do MI. Esta variação desloca o valor do índice de fluidez para próximo ao alvo. Posteriormente são feitas variações graduais de modo a realizar um ajuste mais fino no valor do índice. Estes degraus são realizados também de forma a compensar os ajustes realizados nas outras variáveis. Observa-se que a concentração de catalisador é estabilizada após o instante 125, quando o MI está próximo do alvo. O efeito da menor concentração de catalisador seria a diminuição dos sítios ativos, desta forma a cadeia da resina produzida tende a ser maior, e conseqüentemente menor também o MI.

Em relação à densidade o objetivo da operação é produzir uma resina polimérica com valor aproximadamente igual a 0.8862. A densidade é fortemente influenciada pela concentração de comonômero. Isto pode ser observado na **Figura II-4**. Ao analisar o gráfico, é possível concluir que a densidade e a concentração de comonômero apresentam uma relação inversa. Assim, verifica-se uma diminuição na concentração do comonômero na alimentação do processo, o que provoca o aumento da densidade para um valor acima ao desejado. Posteriormente é observado um leve incremento no valor da concentração de comonômero, de modo a ajustar o valor da densidade.

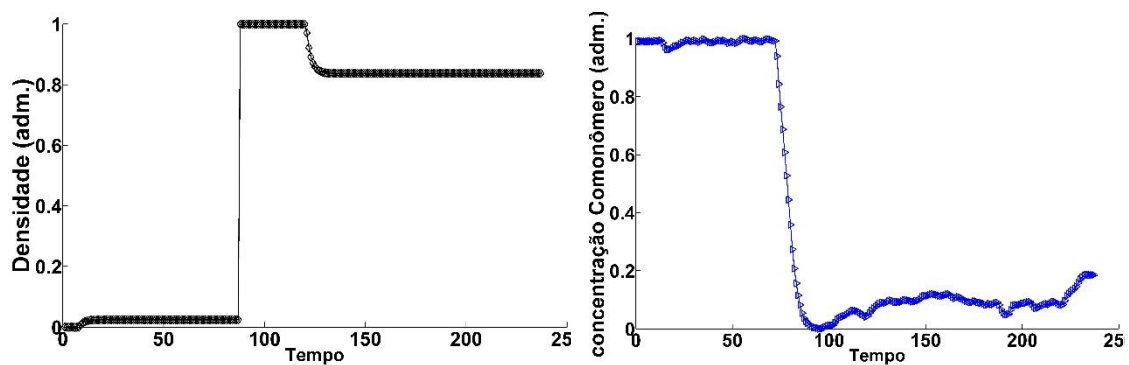


Figura II-4. Perfil de condições operacionais para densidade e concentração de comonômero – conjunto de estimação.

Os dados aqui apresentados foram obtidos através do histórico do processo. Não foi possível realizar um planejamento de experimentos para a aquisição destes dados. O MI e a densidade apresentaram um período de amostragem de 1h. Além disso, a análise da qualidade das informações obtidas não é uma tarefa trivial. Desta forma optou-se por utilizar os conjuntos que mais estejam coerentes com os conhecimentos do processo e que representem a dinâmica das variáveis em análise. Assim, a partir das análises anteriormente realizadas, tomando como critério para seleção a consistência dos dados e a representatividade da dinâmica das variáveis de processo e de qualidade, conclui-se que os dados apresentados atendem a estes critérios.

II.4.2 Conjunto de validação

Nesta seção será apresentado o conjunto de dados selecionado para a validação do modelo. Tal conjunto corresponde a um período de operação de aproximadamente 3 h. As alterações observadas nas variáveis de alimentação ocorrem devido a uma mudança no tipo de resina produzida. Para realizar tal mudança, a operação da unidade segue as condições de síntese. Na operação representada deseja-se produzir a resina R-04 após a resina R-03. As condições de síntese da resina R-04 encontram-se apresentadas na **Tabela II-3**. Ao observar os valores indicados e as **Figura II-5**, **Figura II-6** e **Figura II-7**, é possível verificar que, com exceção das temperaturas e da concentração de hidrogênio, todas as variáveis foram ajustadas para dentro de seus limites e próximo ao alvo. Apesar das concentrações de hidrogênio, catalisador e eteno, temperatura de topo e temperatura no PFR₂ não se encontrarem nos seus valores de síntese, os valores de operação encontram-se próximos dos indicados. Apenas a temperatura na base do CSTR encontra-se muito distante da condição de síntese. A **Tabela II-3** apresenta alguns valores negativos, o que, de novo, é devido aos limites de normalização empregados.

Tabela II-3. Condições de síntese da resina R-04, valores adimensionais.

Variáveis	Alvo	Mín.	Máx.
Concentração de Catalisador	-1.7284	-12.8395	9.3827
Vazão Lateral	NA	NA	NA
Concentração de Eteno	0.4752	NA	1.2553
Concentração de Comonômero	1.1053	0.7368	1.4737
Concentração de H ₂	0.2022	0.0578	0.3466
Temperatura na Base do CSTR	-1.9766	-2.9414	-1.0117
Temperatura no Topo do CSTR	0.4401	-0.8910	1.7712
Temperatura no PFR ₂	0.1299	NA	0.3500
MI	-0.0063	-0.0692	0.1195
Densidade	0.0000	-0.1429	0.1429

A **Figura II-5** apresenta a concentração de catalisador, a vazão lateral e as temperaturas da base e topo no CSTR. Já a **Figura II-6** apresenta os conjuntos de dados

de concentração de eteno e hidrogênio, índice de fluidez e temperatura no PFR2. Ao analisar a **Figura II-5** em conjunto com a **Figura II-6**, verifica-se que o perfil das temperaturas acompanha o comportamento do eteno, assim como observado para o conjunto de estimação. Aqui, a redução da concentração de eteno desfavorece a reação exotérmica, de modo que as temperaturas diminuem. Simultaneamente, observa-se um aumento na concentração de catalisador, tal variação é realizada de modo a manter as temperaturas próximas ao valor desejado. Ainda é possível observar na **Figura II-5** que a vazão lateral varia em torno de um mesmo valor, com uma variação inferior a 1% em torno da média absoluta. Desta forma, a vazão lateral pode ser considerada constante ao longo do período operacional. Conforme descrito anteriormente, o efeito preponderante para as variações observadas nas temperaturas de base e todo do CSTR estão relacionados com as concentrações de catalisador e eteno na alimentação.

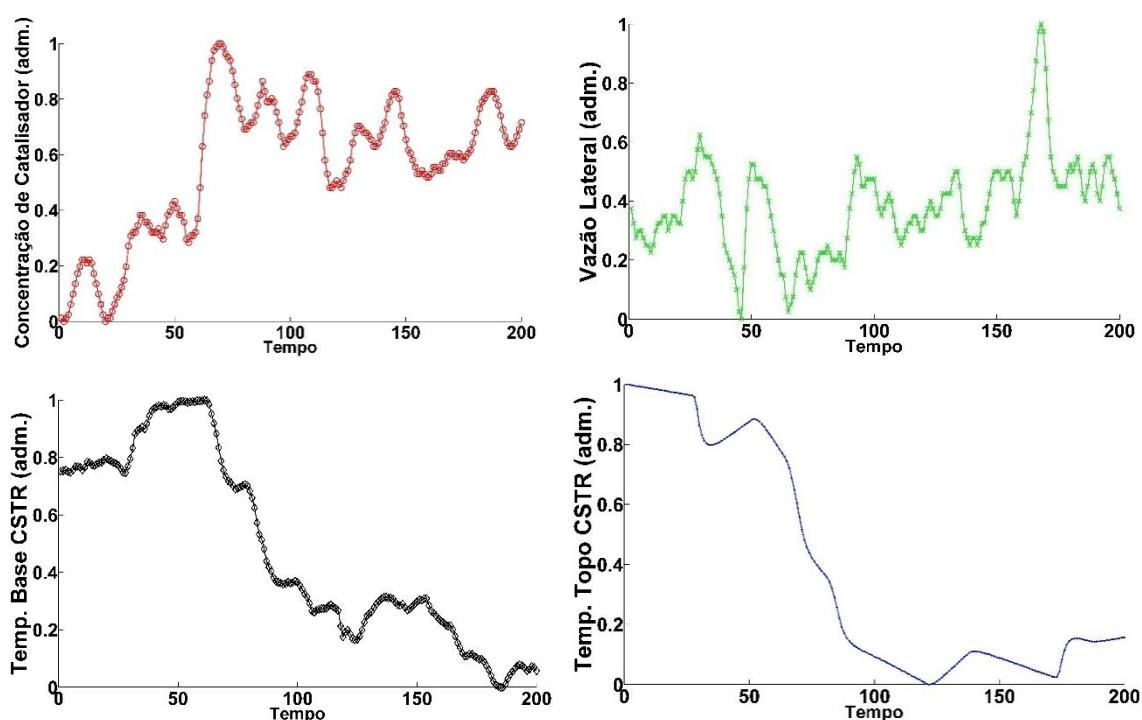


Figura II-5. Perfil de condições operacionais para concentração de catalisador, vazão lateral e temperaturas na base e no topo do CSTR – conjunto de validação.

Conforme indicado na **Tabela II-3** o objetivo desta operação é produzir uma resina polimérica com um índice de fluidez em uma faixa de -0.0692 a 0.1195, sendo o also o valor de -0.0063. O MI e a concentração de monômero apresentam uma relação

inversa. O efeito da redução da concentração de eteno por si só seria o aumento do MI. **Figura II-1.** Observa-se na **Figura II-6**, entretanto, que o hidrogênio diminui gradativamente para compensar este efeito, de forma a diminuir o MI. A concentração de hidrogênio apresenta, portanto, um efeito crucial na fluidez da resina produzida. Após uma grande variação inicial na alimentação de hidrogênio, o valor do índice de fluidez é deslocado para próximo ao alvo. É possível observar que após o instante 100, em que não há variações na concentração de hidrogênio, ocorre um leve aumento no MI. Tal aumento deve-se à redução na concentração de eteno na alimentação.

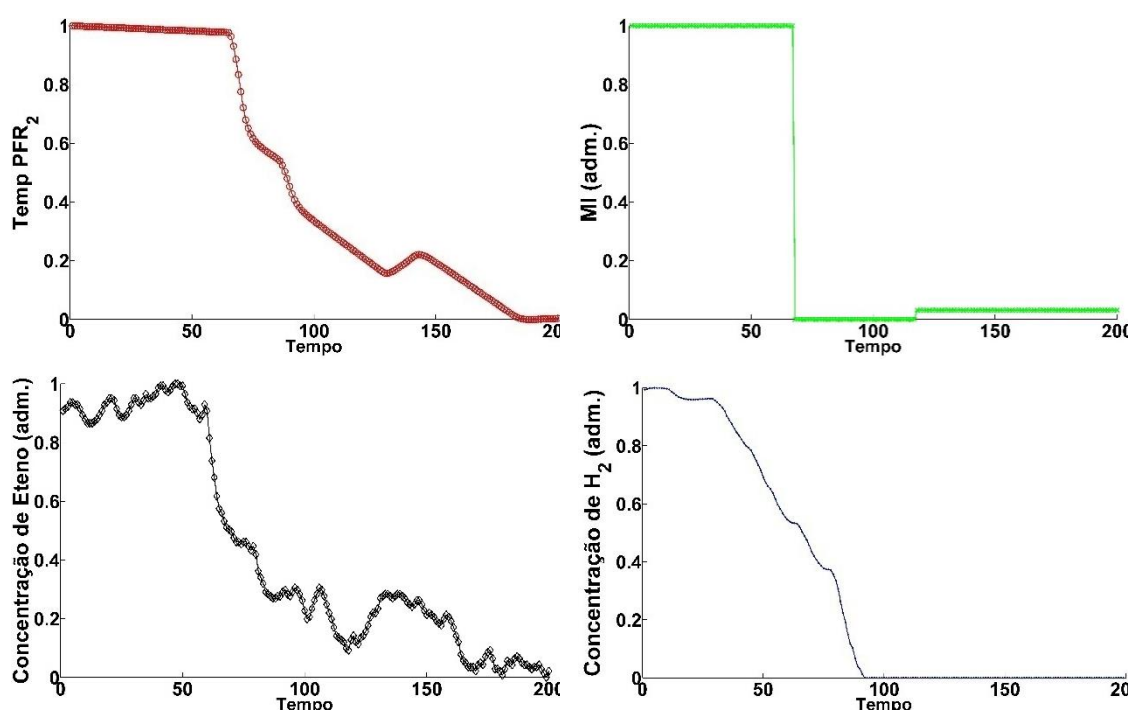


Figura II-6. Perfil de condições operacionais para concentração de eteno e hidrogênio, índice de fluidez e temperatura no PFR2 – conjunto de validação.

Em relação à densidade, o objetivo da operação é produzir uma resina polimérica com valor igual a 0.0000. Conforme indicado anteriormente, a densidade e a contração de comonômero apresentam uma relação inversa. Assim, na **Figura II-7**, verifica-se um aumento na concentração do comonômero na alimentação do processo, o que provoca uma significativa redução da densidade para um valor acima ao desejado. Posteriormente é observada uma leve redução no valor da concentração de comonômero, de modo a ajustar o valor da densidade.

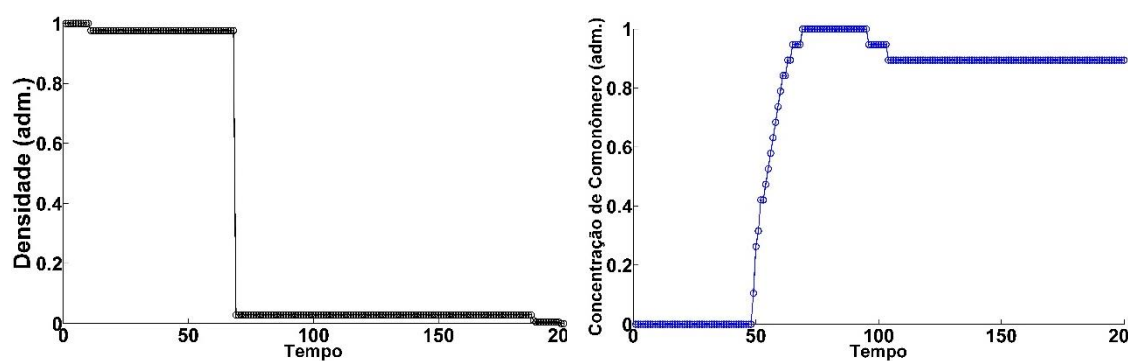


Figura II-7. Perfil de condições operacionais para densidade e concentração de comonômero – conjunto de validação.

II.5. Conclusões

Neste capítulo o processo em estudo nessa dissertação foi apresentado. Trata-se da copolimerização do eteno com buteno em solução de cicloexano com catalisadores tipo Ziegler-Natta. A análise do processo leva à conclusão de que o controle de qualidade das resinas produzidas é um ponto crítico desta planta. Atualmente não existe nenhuma malha de controle voltada para esta questão.

Para o desenvolvimento do trabalho desta dissertação foi necessária a aquisição de dados do processo industrial. Tais dados foram fornecidos pela empresa e são referentes a um período de operação de aproximadamente 1 mês, com taxa de amostragem de 1 minuto, com exceção da densidade e do índice de fluidez que apresentam um tempo de amostragem maior.

Inicialmente os dados passaram por um filtro qualitativo permitindo selecionar os períodos que se enquadram no escopo desta dissertação, produção do polietileno linear de baixa densidade a partir da copolimerização do eteno com buteno. Uma vez finalizada esta etapa, outros critérios foram empregado a fim de construir dois conjuntos destinados para a estimação dos parâmetros e validação do modelo final. A parte final do presente capítulo dedicou-se à descrição destes dois conjuntos

selecionados. Através da análise dos conjuntos de estimação e validação, é possível verificar a coerência destes conjuntos com os conhecimentos a respeito do processo. A partir destes dados é possível prosseguir para a etapa de estimação e validação do modelo fenomenológico do processo em estudo.

CAPÍTULO III. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

III.1. Introdução

A estimação de parâmetros constitui uma das etapas do desenvolvimento de um modelo matemático, sendo fundamental para sua validação e utilização. Esta etapa consiste na solução de um problema de otimização para determinar os valores numéricos dos parâmetros a partir de um determinado conjunto de dados experimentais. Estudos anteriores desenvolveram um modelo fenomenológico para a produção do PELBD, caso de estudo desta dissertação. Porém, devido à carência de dados experimentais à época, os parâmetros do modelo não puderam ser estimados. O objetivo deste capítulo é, portanto, formular e resolver o problema da estimação dos parâmetros do modelo fenomenológico para a copolimerização do eteno com 1-buteno a partir de dados dinâmicos fornecidos pela indústria. A fim de simplificar o problema da estimação dos parâmetros, é proposta a utilização da técnica de estimabilidade baseada na ortogonalização.

Este capítulo inicialmente faz uma breve revisão sobre os métodos para análise de estimabilidade disponíveis na literatura, o que inclui o método da ortogonalização. Em seguida, o problema de otimização para a estimação dos parâmetros é formulado. Os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Por fim, as conclusões são apresentadas.

III.2. Estimação de parâmetros

A modelagem matemática deve descrever o processo de forma precisa e generalizada, fornecendo um mecanismo confiável de avaliação do fenômeno em estudo (Schenker e Agarwal, 1996). A estimação de parâmetros é um passo fundamental para a obtenção de um modelo fenomenológico preciso e confiável. Tais características estão diretamente relacionadas à qualidade dos parâmetros estimados, pois uma estimativa conduzida de forma equivocada levará a uma degradação significativa da capacidade de predição de um modelo (Benyahia et al., 2013). Segundo Pinto e Schwaab (2007), a estimação de parâmetros é uma ferramenta que torna possível, entre outros: a interpretação qualitativa e quantitativa dos dados experimentais; a discriminação das variáveis relevantes para um problema; a construção de modelos preditivos; a simulação de projetos.

Na modelagem dos processos de polimerização, a estimação de parâmetros torna-se ainda mais importante e desafiadora devido à complexidade destes processos e dos modelos que os descrevem. Estes modelos costumam apresentar um elevado número de parâmetros cujos valores são desconhecidos ou imprecisos, além de muitas vezes correlacionados entre si, o que dificulta ou até inviabiliza a sua estimação. Nas reações de polimerização, tais parâmetros podem descrever, entre outros: propriedades de qualidade como o MI (*Melt Index* - Índice de Fluidéz) e a densidade, que definirão a aplicação da resina; constantes cinéticas, que são particulares para cada processo; propriedades da mistura reacional como capacidade calorífica e viscosidade, propriedades que têm um impacto significativo nas transferências de calor e massa do sistema. A estimação pode ser realizada a partir de dados experimentais obtidos em testes de laboratório, em planta piloto ou em escala industrial. Para a copolimerização do eteno com 1-buteno em solução com catalisadores Ziegler-Natta aqui abordada, devido a uma escassez de estudos na literatura (Pontes, 2005) e dada a indisponibilidade de unidades em escala laboratorial ou piloto, fez-se necessária a utilização de dados de operação industrial para se realizar a estimação.

Apesar de o problema de modelagem e estimação de parâmetros em reatores de polimerização ter sido vastamente estudado ao longo das últimas duas décadas (Charpentier et al., 1997; Embiruçu et al., 2008a; Kiparissides, 2006; Kou et al., 2005; Mogilicharla et al., 2014; Pater et al., 2002; Pontes, 2005), poucos trabalhos dão foco à questão da modelagem voltada para a aplicação na indústria, levando em consideração as dificuldades enfrentadas neste meio (Mjalli e Ibrehem, 2011). Além disso, enquanto muitos trabalhos têm um foco na estimação dos parâmetros, poucos tratam sobre a questão de quais destes parâmetros realmente devem ser estimados. A análise prévia dos parâmetros é um procedimento eficaz para a solução dos problemas relacionados à validação de modelos complexos com dezenas de parâmetros (Kravaris et al., 2013) e por isso vem recebendo mais atenção nas últimas décadas em diversas áreas.

A estimabilidade busca indicar, dentre um conjunto de parâmetros, quais são os que apresentam um maior impacto nas respostas do modelo, classificando-os por ordem de influência. Segundo Quaiser e Mönnigmann (2009), os métodos de análise de estimabilidade visam verificar a viabilidade em se estimar os parâmetros de um modelo a partir dos dados de entrada e de saída disponíveis para um dado sistema. Esta etapa preliminar é particularmente importante quando se deseja estimar parâmetros de modelos complexos, como, por exemplo, processos de polimerização, pois normalmente apresentam dezenas de parâmetros que podem estar correlacionados entre si. Nestes casos, pode ser impossível estimar todo o conjunto de parâmetros devido às correlações e à quantidade limitada de dados disponíveis. A análise prévia de estimabilidade, portanto, tende a simplificar o problema de otimização devido ao menor número de parâmetros a determinar.

A **Tabela III-1** apresenta um levantamento dos trabalhos publicados na última década sobre estimação de parâmetros aplicada a reatores de polimerização, indicando também os que realizam a análise prévia dos parâmetros e a escala em que os dados foram coletados. Nota-se que alguns trabalhos com elevado número de parâmetros realizam a análise prévia, entretanto utilizam dados de laboratório ou de planta piloto. Benyahia et al. (2013) propõem um método de estimabilidade baseado na ortogonalização para tornar estimáveis os parâmetros de um modelo para o processo de copolimerização do estireno com acrilato de butila a partir de dados medidos em

laboratório. Devido ao elevado número de parâmetros a estimar (49), os autores encontraram dificuldades na estimação dos parâmetros do modelo para prever as propriedades do polímero produzido: fração mássica de estireno; peso molecular em número e massa e o diâmetro médio das partículas. O método apresentado pelos autores foi capaz de reduzir o número de parâmetros a serem estimados para 21, permitindo a estimação dos parâmetros com sucesso. Kou et al. (2005) apresentam um estudo bem completo a respeito da análise prévia de parâmetros ao abordar o modelo fenomenológico para a copolimerização do etileno com 1-buteno em um reator piloto de fase gasosa com catalisadores Ziegler-Natta. A validação focou nas propriedades do polímero, como a fração molar de comonômero incorporada e os pesos moleculares ponderal e numérico médio, que puderam ser medidos experimentalmente. Os autores utilizam a estimabilidade baseada na ortogonalização para reduzir o número de parâmetros a serem estimados de 22 para 17, conseguindo validar satisfatoriamente o modelo.

Nos trabalhos citados, medições das propriedades do polímero estavam disponíveis mais facilmente por se tratar de experimentos em planta piloto. Na indústria, entretanto, tais análises nem sempre estão disponíveis e, quando estão, apresentam um elevado tempo morto apesar da rápida dinâmica do processo. Além disso, em escala laboratorial é possível planejar os experimentos a fim de obter dados para a estimação, enquanto que, em escala industrial, a estimação deve ser realizada através de dados históricos do processo. Desta forma, a estimação de parâmetros com dados de processo apresenta desafios e exige uma cuidadosa etapa preliminar de análise.

Tabela III-1. Trabalhos com foco na estimação de parâmetros de reatores de polimerização.

Autores	Ano de Publicação	Meio Reacional	Monômeros	Número de Parâmetros	Análise Previa de Parâmetros	Planta	Parâmetros
Mogilicharla et al.	2014	SL	H	12	N	L	C
Benyahia et al.	2013	E	K	49	S	L	C/PP
Xiaojun et al.	2012	ST	H	9	N	I	C
Hvala et al.	2011	E	H	44	N	I	C/PP
Lin et al.	2010	SS	H	19	S	L	C
Pontes et al.	2010	SL	H	36	N	I	C/PP
Embiruçu et al.	2008a	SL	H	28	N	I	C/PP
Kou et al.	2005	G	K	22	S	L	C/PP
Yao et al.	2003	G	H	50	S	L	C/PP

C – Cinéticos	N – Não realiza análise previa dos parâmetros
E – Emulsão	PP – Propriedades do Polímero
G – Fase Gasosa	S – Realiza análise previa dos parâmetros
H – Homopolimerização	SL – Solução
I – Industrial	SS – Suspensão
L – Laboratorial	ST – Lama
K – Copolimerização	

Para os modelos desenvolvidos a partir de dados industriais, apesar de ter sido realizada uma revisão bibliográfica abrangente, não foram encontrados trabalhos que empreguem a análise de estimabilidade. Hvala et al. (2011) apresenta um modelo matemático com um total de 44 parâmetros para a polimerização em emulsão do acetato de vinila. A validação do modelo foi realizada a partir de ajustes dos parâmetros por tentativa e erro para representação dos dados industriais de processo. Logo, não foi realizado um procedimento rigoroso de estimação dos parâmetros. Embiruçu et al. (2000) e Pontes et al. (2010) desenvolveram, respectivamente, o modelo

fenomenológico para a homopolimerização e a copolimerização do eteno em solução. O modelo para a homopolimerização apresentou um total de 28 parâmetros, que foram satisfatoriamente estimados a partir de dados da planta em Embiruçu et al. (2008a). Já o modelo para a copolimerização apresentou um total de 69 parâmetros, que podem estar correlacionados entre si. Neste caso os autores realizaram apenas a estimação qualitativa com base em condições de síntese, devido à indisponibilidade de dados históricos da planta ou de literatura. Dado o elevado número de parâmetros a estimar, inclusive comparativamente aos trabalhos resumidos na **Tabela III-1**, e à possibilidade de existir correlação entre eles, o tratamento prévio dos parâmetros através da análise de estimabilidade é sugerido. Portanto, a validação de um modelo fenomenológico para PELBD (polietileno linear de baixa densidade) com base em dados industriais, utilizando a análise prévia de estimabilidade, é uma importante contribuição deste trabalho.

III.3. Análise de estimabilidade

Na última década a análise de estimabilidade de modelos complexos vem sendo tratada em diversos trabalhos (Kravaris et al., 2013; Littlejohns et al., 2010; Quaiser e Mönnigmann, 2009). Existem duas técnicas principais para avaliar a estimabilidade de modelos complexos, conforme ilustra a **Figura III-1**. As técnicas de estimabilidade em um ponto avaliam a influência dos parâmetros na resposta do modelo a partir de suas estimativas iniciais. Por um lado, elas apresentam a vantagem de ser aplicáveis a modelos não lineares e com um número de parâmetros superior a dez, mas, por outro lado, são limitadas pela necessidade de estimativas iniciais para os parâmetros. A estimabilidade estrutural possui a vantagem de não depender das estimativas iniciais dos parâmetros, nem das condições de processo. Porém, a análise estrutural só pode ser aplicada a modelos lineares e com um número de parâmetros inferior a dez. Para números de parâmetros superiores a este os autores não conseguem convergência do método. Tendo em vista a não linearidade do modelo abordado neste trabalho, bem como a disponibilidade de trabalhos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa

(Embiruçu et al., 2008a; Pontes et al., 2010) para fornecer estimativas iniciais aos parâmetros, adotou-se a estimabilidade em um ponto.

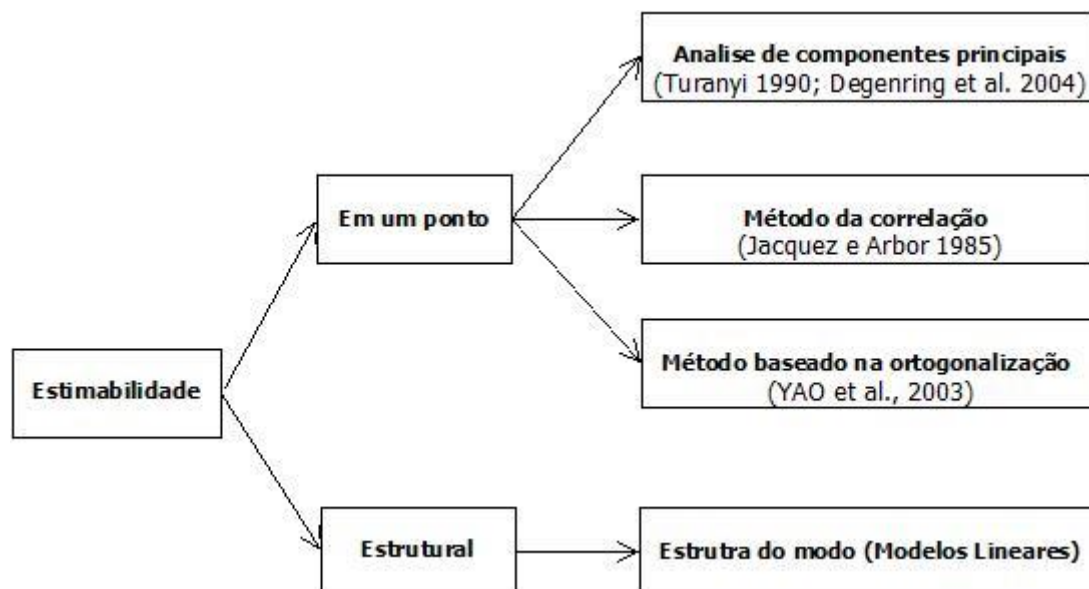


Figura III-1. Classificação dos diferentes métodos de análise de estimabilidade (Quaiser e Mönnigmann, 2009).

Na literatura, o critério comumente utilizado para comparar os diferentes métodos de estimabilidade é a quantidade de parâmetros identificados como estimáveis. Quanto menor este número, maior será o impacto na estrutura do modelo, uma vez que os parâmetros não estimáveis tornam-se constantes. Dentre os métodos de estimabilidade em um ponto, podem-se destacar os três métodos apresentados na **Figura III-1** como os mais simples e eficazes (Quaiser e Mönnigmann, 2009). Estes métodos serão brevemente apresentados a seguir.

- **Análise de componentes principais**

A estimabilidade baseada na análise de componentes principais é descrita em Degenring (2004). Este método é composto por duas etapas. Primeiramente é realizada uma análise dos autovalores e autovetores da matriz de sensibilidade para selecionar/excluir os parâmetros que tenham maior/menor influência na resposta do

modelo. Após esta etapa, o resultado é submetido a uma análise de componentes principais (PCA - *Principal Component Analysis*), a qual selecionará, dentre os parâmetros com influência, aqueles que apresentaram uma influência significativa nas análises anteriores. De modo simplificado, a análise dos autovalores fornece dados para que através do PCA sejam verificados quais parâmetros apresentam uma influência preponderante. Este método apresenta a vantagem de realizar uma análise mais aprofundada e embasada na estatística.

Nos testes realizados por Degenring (2004), a estimabilidade por análise de componentes principais foi aplicada para simplificar um modelo para o metabolismo da *Escherichia coli*. O método indicou 49 parâmetros, dos 122 totais, como não estimáveis. Porém, quando comparada com outros métodos por Quaiser e Mönnigmann (2009), a análise dos componentes principais não apresentou um bom desempenho, pois não convergiu quando aplicada para a análise de um mesmo tipo de modelo com 52 parâmetros.

- **Método da correlação**

O método se baseia na identificação de parâmetros correlacionados e foi introduzida por Jacquez e Greif (1985). A identificação é feita ao verificar a dependência linear entre os parâmetros do modelo, através do cálculo da correlação entre as colunas da matriz de sensibilidade. Para valores de correlação iguais ou próximos de um, as colunas são consideradas linearmente dependentes, logo os parâmetros correspondentes a essas colunas estão correlacionados.

No trabalho original de Jacquez e Greif (1985), o método foi aplicado para a análise de um modelo simples com cinco parâmetros e comparado com os resultados analíticos. Os autores concluíram que o método apresentou bons resultados. Quaiser e Mönnigmann (2009) aplicaram o método da correlação para a análise de um modelo de um sistema biológico com 52 parâmetros. Neste caso, foram identificados 13 como não estimáveis, número inferior aos resultados apresentados pelo método da ortogonalização, descrito a seguir.

- **Ortogonalização**

O método da ortogonalização foi desenvolvido por Yao et al. (2003) para substituir o método de autovalores e autovetores devido ao elevado tempo de processamento ao analisar a estimabilidade de um modelo com 50 parâmetros. A **Figura III-2** ilustra o princípio da ortogonalização de Gram-Schmidt (Kravaris et al., 2013). Considerando quatro parâmetros, S_1 , S_2 , S_3 e S_4 , seus vetores de sensibilidade são representados por: $S^{(1)}_1$, $S^{(1)}_2$, $S^{(1)}_3$ e $S^{(1)}_4$. O primeiro parâmetro selecionado é aquele que apresenta o maior vetor de sensibilidade, no caso $S^{(1)}_2$. Os vetores de sensibilidade dos outros parâmetros são projetados ortogonalmente no plano perpendicular ao vetor de sensibilidade do parâmetro selecionado. O processo se repete até que todos os parâmetros sejam selecionados ou até que o maior vetor de sensibilidade seja inferior a uma tolerância definida (Kravaris et al., 2013). A ortogonalização é, portanto, baseada numa projeção algébrica que consiste na definição de um vetor linearmente independente em relação ao espaço formado pelos parâmetros iniciais. Elimina-se assim a dependência linear entre os parâmetros, logo a ortogonalização é bastante adequada para o problema da estimabilidade.

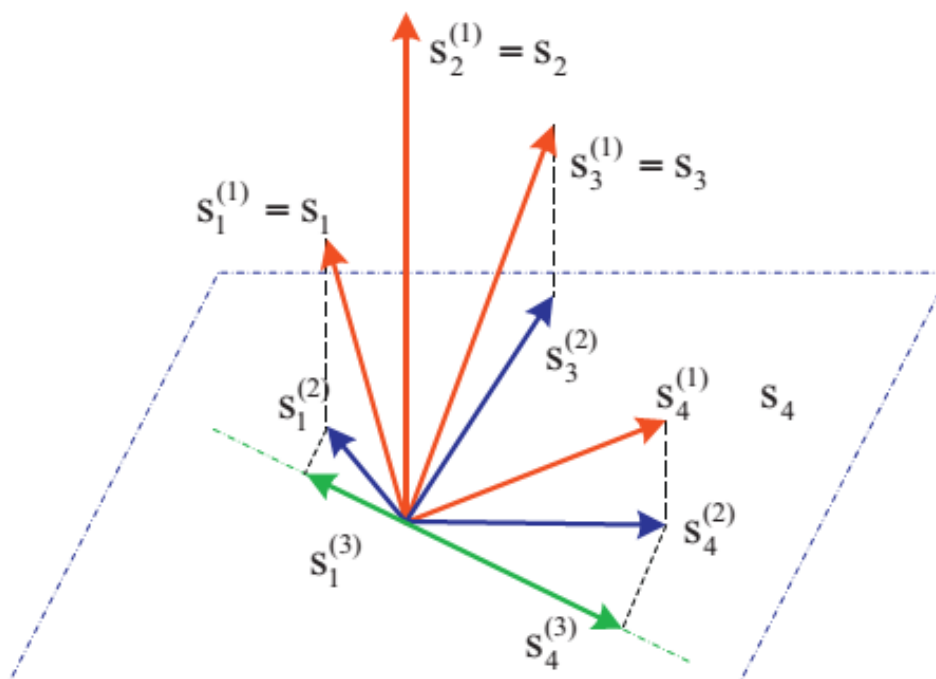


Figura III-2. Ilustração do princípio de ortogonalização de Gram-Schmidt (Kravaris et al., 2013).

Trabalhos anteriores demonstram que, para os casos abordados, a ortogonalização conduz a resultados superiores quando comparada com outras técnicas (Benyahia et al., 2013; Quaiser e Mönnigmann, 2009; Yao et al., 2003). Os resultados destes trabalhos demonstram que o método da ortogonalização é capaz de simplificar o problema da estimação dos parâmetros sem reduzir excessivamente o número de parâmetros do modelo a ser estimado. Quaiser e Mönnigmann (2009), por exemplo, ao aplicar o método da ortogonalização para um modelo matemático com 52 parâmetros, observaram que três parâmetros não seriam estimáveis.

A análise de estimabilidade pela ortogonalização apresenta a vantagem de considerar possíveis correlações ou dependência linear entre os parâmetros. Isto é importante, pois, quando as correlações não são consideradas, os resultados obtidos podem estar incoerentes com os conhecimentos fenomenológicos do processo, conforme será discutido na **Seção III.4** deste trabalho. Além disto, este método não depende dos dados experimentais e sim da estrutura do modelo. Tendo estes pontos

em vista, a abordagem da ortogonalização foi selecionada como método de estimabilidade mais adequado para ser empregado no caso em estudo neste trabalho.

III.4. Formulação matemática do método da ortogonalização

Esta seção descreve a formulação matemática do método da ortogonalização conforme proposto por Yao et al. (2003). O primeiro passo do método de análise de estimabilidade e ordenamento com base na ortogonalização é a definição da matriz de sensibilidade. Seja o modelo do processo dado por:

$$\mathbf{y} = f(\mathbf{x}(t), \theta, t) \quad (\text{III.1})$$

onde \mathbf{y} é o vetor de saídas do modelo, \mathbf{x} é o vetor de estados, θ é o vetor de parâmetros do modelo e t é o tempo. Os coeficientes da matriz de sensibilidade são calculados através da derivada das saídas do modelo em função dos parâmetros:

$$s'_{i,p} = \frac{\theta_p}{y_i} \frac{\partial y_i}{\partial \theta_p} \Big|_{t=t_n}, \quad p = 1,2,3, \dots, n_p; \quad i = 1,2,3, \dots, n_y; \quad n = 1, \dots, n_t; \quad (\text{III.2})$$

onde y_i é a i -ésima saída avaliada do modelo, θ_p é o p -ésimo parâmetro avaliada do modelo, n_p é o número de parâmetros, n_y é o número de variáveis de saída do modelo, t_n é o instante de tempo avaliada e n_t é o horizonte de tempo considerado. Devido a possíveis diferenças de ordens de grandeza entre os parâmetros e saídas do modelo, a literatura recomenda adimensionalizar a derivada (Benyahia et al., 2013; Lund e Foss, 2008; Yao et al., 2003) através do fator θ_p / y_i , para se obter uma melhor comparação do efeito de cada parâmetro.

As derivadas são calculadas numericamente devido à complexidade do modelo fenomenológico, de acordo com:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial \theta_p} \right|_{t=t_n} = \frac{\mathbf{y}(t_n, \mathbf{x}(t_n), \theta_p + \Delta\theta_p) - \mathbf{y}(t_n, \mathbf{x}(t_n), \theta_p)}{\Delta\theta_p} \quad (\text{III.3})$$

onde $\Delta\theta_p$ é a variação aplicada ao parâmetro θ_p .

A partir das **Equações (III.2) e (III.3)**, para um sistema com n_y saídas e n_p parâmetros, a matriz de sensibilidade do modelo pode então ser descrita por:

$$S = \begin{bmatrix} s'_{1,1}|_{t_1} & \cdots & s'_{1,n_p}|_{t_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s'_{1,1}|_{n_t} & \cdots & s'_{1,n_p}|_{n_t} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ s'_{n_y,1}|_{t_1} & \cdots & s'_{n_y,n_p}|_{t_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ s'_{n_y,1}|_{n_t} & \cdots & s'_{n_y,n_p}|_{n_t} \end{bmatrix}_{n_y \cdot n_t \times n_p} \quad (\text{III.4})$$

onde cada coluna da matriz apresenta a influência de um determinado parâmetro e cada linha representa a variação da saída y_i do modelo em cada instante de tempo t_n , $n = 1, \dots, n_t$.

A ortogonalização visa obter um vetor linearmente independente em relação a dois outros vetores. Isto significa que uma possível dependência linear existente entre uma coluna da matriz de sensibilidade e a coluna de maior magnitude é eliminada. A fim de ortogonalizar a matriz de sensibilidade, deve-se determinar, portanto, a magnitude de uma coluna:

$$\mathbf{M}(p) = S_p^T S_p \quad p = 1, \dots, n_p \quad (\text{III.5})$$

onde S_p é a coluna p da matriz de sensibilidade. A magnitude visa determinar o peso de uma coluna em uma matriz através da norma desta coluna. O parâmetro mais estimável será aquele relacionado à coluna de maior magnitude, S_{max} . A matriz de sensibilidade, S , é então ortogonalizada em relação a S_{max} (Yao et al., 2003):

$$S' = S_{max}(SS^T S_{max})^{-1} S_{max}^T S \quad (\text{III.6})$$

É preciso notar que a projeção ortogonal de um vetor em relação a ele mesmo será o próprio vetor (**Figura III-2**). Logo, a coluna de maior magnitude continuará com seu valor original na matriz após a ortogonalização. Para que a análise prossiga, é preciso obter uma matriz residual, cujos valores da coluna anteriormente selecionada serão iguais a zero, através da seguinte operação:

$$R = S - S' \quad (\text{III.7})$$

onde S' é a matriz de sensibilidade ortogonalizada.

A matriz de sensibilidade assume então o valor da matriz residual e as magnitudes são novamente calculadas, obtendo-se assim o próximo parâmetro com maior influência na resposta do modelo. Os passos de ortogonalização e cálculo da matriz residual são então repetidos. Este processo continuará até que a matriz residual torne-se uma matriz nula. Porém, dada a dificuldade de dar continuidade a sucessivas iterações até que seja obtida uma matriz nula, utiliza-se um critério de parada. Normalmente o critério adotado é uma magnitude menor do que um valor de corte c . Tal valor deverá ser definido para cada caso em estudo e estará diretamente relacionado com a convergência da análise. Diversos trabalhos avaliam a influência do valor de corte

na análise de sensibilidade e ordenamento dos parâmetros, demonstrando que, quanto menor este valor, maior será o número de parâmetros selecionados como estimáveis ou identificáveis (Kou et al., 2005; Quaiser e Mönnigmann, 2009).

Ao fim da análise de estimabilidade, são indicados quais parâmetros, dentre o conjunto total de parâmetros do modelo, devem ser estimados. O ordenamento irá organizar estes parâmetros por ordem da maior para menor influência na resposta do modelo. Os outros parâmetros, indicados como não estimáveis, deverão assumir o valor de suas estimativas iniciais, tornando-se constantes no procedimento de estimação dos parâmetros do modelo.

É importante observar que os parâmetros podem estar correlacionados ou, em outras palavras, que as colunas da matriz de sensibilidade podem ser linearmente dependentes. Uma vez que a estimação consiste em um problema de otimização, as correlações conduzirão a infinitos resultados para o mínimo da função objetivo. O método da ortogonalização proposto por Yao et al. (2003), conforme apresentado, leva em conta possíveis correlações entre parâmetros antes de analisar a estimabilidade. A existência ou não de correlação entre os parâmetros pode ser verificada através dos autovalores e autovetores da matriz Hessiana, que terá dimensão $n_y \cdot n_t \times n_p \cdot n_p$, dada por:

$$H_p = \left. \frac{dS}{d\theta_p} \right|_{t=t_n}, \quad p = 1, 2, 3, \dots, n_p \quad n = 1, \dots, n_t; \quad (\text{III.8})$$

Caso a matriz Hessiana seja positiva definida, ou seja, todos os autovalores sejam maiores do que zero, não haverá dependência linear entre as colunas desta matriz e, conseqüentemente, não haverá correlações entre os parâmetros. A matriz Hessiana positiva definida indica um espaço estritamente convexo, logo existe um conjunto único de valores mínimos de parâmetros ótimos (θ^*) dentro do espaço inicial de parâmetros (θ). Conseqüentemente o espaço formado pelos parâmetros apresentará um mínimo, e o sistema é estimável. Caso o contrário, não há garantia matemática de que a etapa de

estimação irá alcançar um mínimo na resolução do problema de otimização. A **Figura III-3** resume o algoritmo da metodologia aqui descrita.

O método proposto por Yao et al. (2003) não realiza a análise da matriz Hessiana do espaço formado pelos parâmetros a serem estimados. Desta forma, não garante a existência de um valor mínimo no espaço formado pelos parâmetros. Assim não é assegurada a estimabilidade dos parâmetros selecionados pela ortogonalização. No presente trabalho uma modificação no método tradicional é proposta. Tal modificação consiste na utilização da análise dos autovalores da matriz Hessiana para verificar se o ponto ótimo encontrado é um ponto de mínimo, garantindo a estimabilidade dos parâmetros. A utilização do conceito de autovalor da matriz Hessiana introduzido no método aqui implementado garante a estimabilidade e o diferencia do método apresentado por Yao et al. (2003). Desta forma, a metodologia aqui descrita é capaz de:

- Eliminar possíveis correlações entre os parâmetros;
- Analisar a influência de cada parâmetro na resposta do modelo;
- Selecionar os parâmetros com maior influência;
- Reduzir o número de parâmetros a estimar do modelo;
- Garantir a estimabilidade dos parâmetros selecionados.

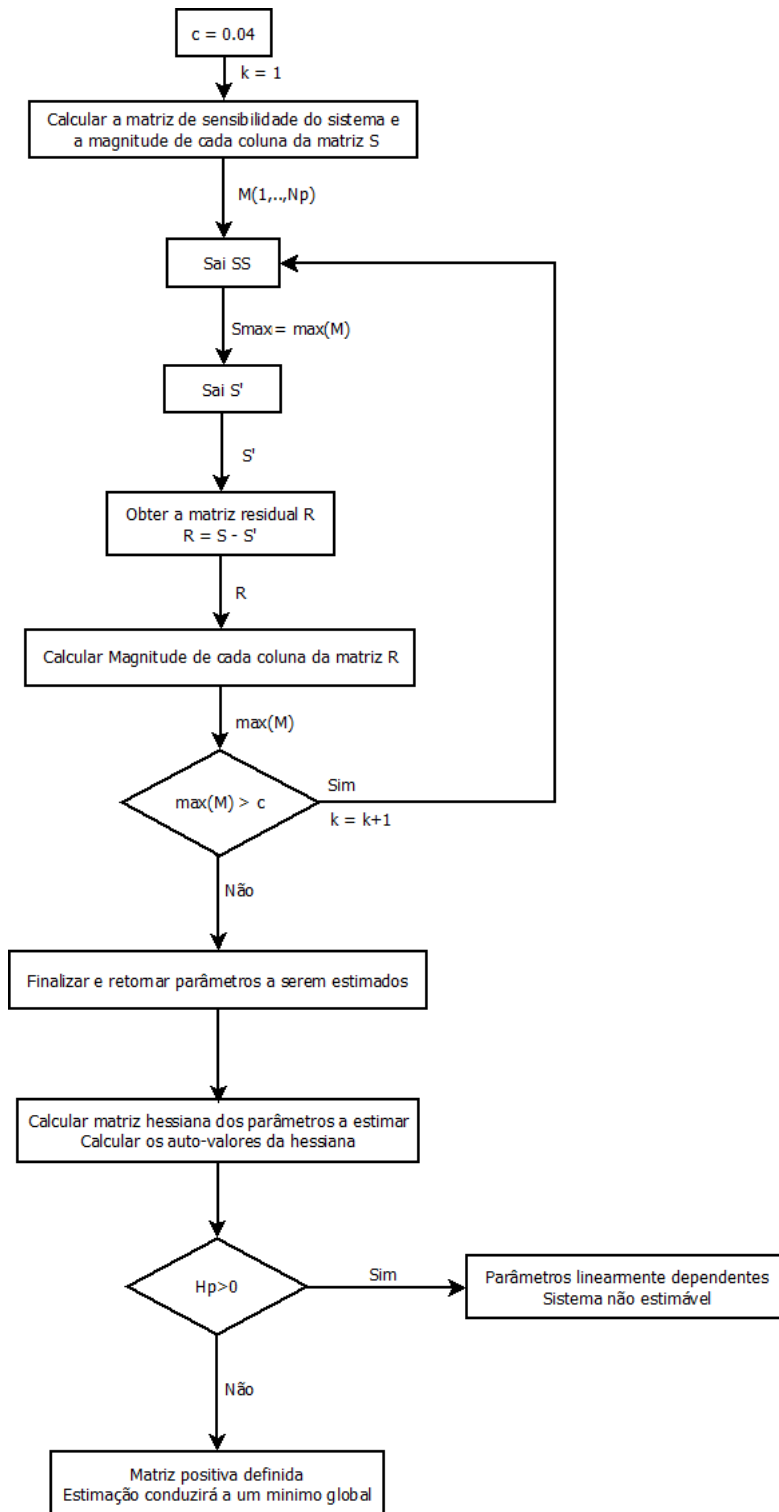


Figura III-3. Algoritmo para a análise de estimabilidade baseada na ortogonalização com garantia de estimabilidade.

III.5. Formulação do problema de otimização

A estimação de parâmetros pode ser interpretada como uma aplicação de otimização para validar um modelo a partir de dados experimentais. Para a formulação do problema de otimização aqui proposto, as abordagens de Embiruçu et al. (2008a) e Kravaris et al. (2013) foram seguidas. Seja um sistema dinâmico representado por um conjunto de equações diferenciais:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{f}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \boldsymbol{\theta}) \\ \mathbf{y}(t) = \mathbf{g}(\mathbf{x}(t), \mathbf{u}(t), \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\omega}) \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

onde \mathbf{x} é o vetor de estados, \mathbf{u} é o vetor de entradas, $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor de parâmetros que se deseja estimar e $\boldsymbol{\omega}$ é o vetor de ruídos experimentais. Normalmente os ruídos de medições não são conhecidos, sendo comum se assumir que a distribuição probabilística do ruído é gaussiana com média igual a zero.

Em um problema de estimação de parâmetros, a função objetivo é representada pela função de máxima verossimilhança:

$$\Phi = P(\mathbf{z}^e, \mathbf{z}^m, \boldsymbol{\omega}_{zz}) \quad (\text{III.10})$$

onde \mathbf{z}^e é o conjunto dos dados experimentais, \mathbf{z}^m é a predição do modelo e $\boldsymbol{\omega}_{zz}$ é a incerteza dos dados experimentais. A função busca maximizar a probabilidade dos dados experimentais serem os dados medidos.

As seguintes hipóteses podem ser assumidas:

- O modelo é perfeito;
- A medição das variáveis independentes não é influenciada pela medição das variáveis dependentes;

- As distribuições probabilísticas dos desvios experimentais são gaussianas;
- As medidas sucessivas das variáveis independentes e dependentes não são correlacionadas;
- A incerteza associada à medição das variáveis independentes é desprezível frente à incerteza da medição das variáveis dependentes;
- A incerteza associada à medição das variáveis dependentes é constante.

Logo, a função de máxima verossimilhança (III.10) resume-se ao método dos mínimos quadrados (MMQ), cuja função objetivo é dada por (Bard, 1974; Pinto e Schwaab, 2007):

$$\min_{\theta} (\mathbf{y} - \mathbf{y}_m)^2 \quad (\text{III.11})$$

onde θ é o vetor de parâmetros a estimar, \mathbf{y} , é o vetor dos dados experimentais e \mathbf{y}_m , é o vetor dos dados medidos.

Ao aplicar o método dos mínimos quadrados para o problema de estimação de parâmetros, pode-se formular uma função-objetivo genérica que considere: i) a dinâmica do processo; ii) a incerteza da medição experimental; iii) a importância de uma variável de saída relativamente às outras. Esta função objetivo pode ser descrita por (Embiruçu et al., 2008a; Pontes, 2005):

$$fob = \sum_{j=1}^{n_y} \sum_{i=1}^{n_{pt}} \left(w_{i,j} \cdot \frac{y_{i,j} - y_{m,i,j}}{u_{i,j}} \right)^2 \quad (\text{III.12})$$

onde n_{pt} é o número de pontos experimentais, n_y é o número de saídas avaliadas, w é o peso de cada saída medida e u é a incerteza associada, a qual se assume constante, conforme hipótese mencionada anteriormente.

O problema de otimização deve considerar limites para os parâmetros, bem como restrições nas variáveis de saída do modelo. Tais restrições devem ser transcritas matematicamente em equações de igualdade ou de desigualdade, lineares ou não-lineares. Além disto, as diferentes variáveis em análise podem ter ordens de grandeza diferentes, o que pode gerar problemas numéricos para a otimização. A depender da magnitude de cada uma, variáveis com erros relativos equivalentes podem apresentar erros absolutos e contribuição bastante diversas para a função objetivo. Desta forma, é necessário considerar erros relativos para tornar equivalente a influência das variáveis na função objetivo. Assim, a função objetivo pode ser modificada, e o problema de otimização tem a forma final descrita pela seguinte expressão:

$$\min_{\theta} \sum_{j=1}^{n_y} \sum_{i=1}^{n_{pt}} \left(\frac{w_{i,j}}{u_{i,j}} \cdot \frac{y_{i,j} - y_{m,i,j}}{y_{i,j}} \right)^2$$

sujeito a: (III.13)

$$\begin{aligned} \mathbf{f}(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{y}) &= 0 \\ \mathbf{g}(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{y}) &< 0 \end{aligned}$$

onde \mathbf{f} , é o vetor de restrições de igualdade, como o modelo do reator, e \mathbf{g} , é o vetor de restrições de desigualdade. As restrições de igualdade são o próprio modelo matemático do processo em estudo. Outras restrições de igualdade entre parâmetros do modelo foram utilizadas, de acordo com Embiruçu (1998). Uma vez que estas restrições estão relacionadas aos parâmetros do modelo fenomenológico, estas serão apresentadas nas **Equação III.14**, **Equação III.15** e **Equação III.17**, após a descrição do modelo.

O problema apresentado na **Equação III.13** trata-se de um problema NLP (*Non Linear Programming* - Programação Não-Linear) de resolução complexa. O método de resolução de tal problema será apresentado posteriormente.

O problema de otimização apresenta dois conjuntos de outros parâmetros, pesos e incertezas, conforme apresentado na **Equação III.13**. Quanto maior o valor da incerteza associada menor deverá ser a influência desta variável na estimação. Por outro lado, as propriedades do polímero são as variáveis mais importantes para o processo e ao mesmo tempo com dados mais incertos, conforme já explicado no **Capítulo II**. Deste modo, seria necessário atribuir um maior valor à incerteza associada para estas variáveis e ao menos tempo um maior peso. Porém, é possível observar que a função objetivo contabiliza a razão entre os pesos e incertezas, logo tal razão deverá ser próxima a unidade. Assim, foi utilizado um valor unitário para todos os pesos e incertezas da função objetivo do problema de otimização.

III.6. Modelo matemático do processo

O processo de polimerização investigado é representado na **Figura III-4** onde a cor azul representa as variáveis de saída selecionadas para validação e a cor vermelha representa as variáveis de entrada. Estão disponíveis medições das temperaturas de base (T_{bas}) e de topo (T_{top}), bem como a temperatura de saída do reator PFR₂ (T_{tr}). A taxa de produção do polímero (W_{RA}), diretamente relacionada à conversão (X), também é utilizada para validação do modelo. Desta forma, seria redundante selecionar as duas variáveis, optando-se por selecionar apenas a taxa de produção. Dentre as propriedades medidas estão o índice de fluidez (MI) e a densidade (Ds). As entradas do modelo são as concentrações de monômero (M), comonômero (CM), hidrogênio, catalisador (CAT) e co-catalisador (CC), bem como a temperatura e pressão da corrente de entrada do reator.

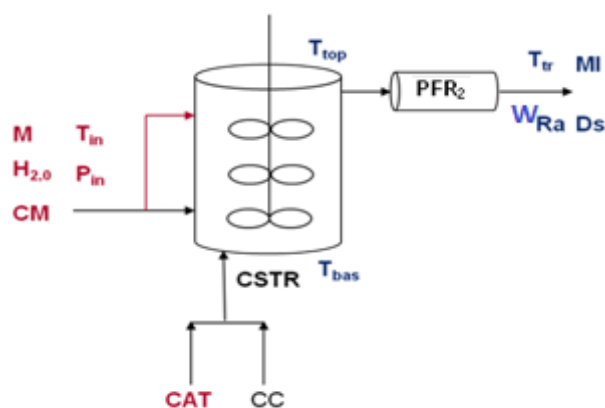


Figura III-4. Fluxograma do processo (Pontes et al., 2010).

A cinética da reação de copolimerização em estudo foi descrita por Pontes et al. (2010) e está resumida na **Tabela III-2**. As constantes de reação são descritas pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{III.16})$$

onde E_a é a energia de ativação da reação, A é a constante pré-exponencial, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Desta forma, cada uma das reações descritas na **Tabela III-2** possui dois parâmetros associados. Os índices de cada parâmetro indicado na **Tabela III-2** representam a reação à qual o parâmetro está relacionado: fm está relacionado à reação de transferência ao monômero; fh está relacionado à reação de transferência ao hidrogênio; f_{cc} está relacionado à reação de transferência ao co-catalisador; t à reação de terminação; d à reação de desativação; e i à reação de iniciação. Os índices numéricos indicam o tipo de monômero que participa na reação, 1 para o monômero e 2 para o comonômero.

Conforme mencionado anteriormente, algumas restrições foram utilizadas de acordo com a proposta de Embiruçu (1998). Trata-se de restrições de igualdade entre as constantes de ativação e as constantes pré-exponenciais de algumas das reações indicadas na **Tabela III-2**:

$$A_i = A_p \text{ e } E_i = E_p \quad (\text{III.17})$$

$$A_t = A_d \text{ e } E_t = E_d \quad (\text{III.18})$$

$$E_{fm} = E_{fh} \text{ e } E_{fcc} = E_{fm} \quad (\text{III.19})$$

Tabela III-2. Cinética da polimerização retratada pelo modelo e seus parâmetros (Pontes et al., 2010).

Reação	Taxa
Ativação (s⁻¹)	
$C_n + CC \rightarrow C_n^*$	$k_{f,n} \cdot [C_n] \cdot [CC]$
Envenenamento por impurezas (s⁻¹)	
$I_{CC} + CC \rightarrow CCD$	$k_{ICC} \cdot [I_C] \cdot [CC]$
$I_{C^*} + C_n^* \rightarrow CD_n$	$k_{IC} \cdot [I_{C^*}] \cdot [C_n^*]$
Iniciação (m³·mol⁻¹·s⁻¹)	
$C_n^* + M_1 \rightarrow P_{1,0,n}$	$k_{i,n} \cdot [M_1] \cdot [C_n^*]$
$C_n^* + M_2 \rightarrow Q_{1,0,n}$	$k_{i,n} \cdot [M_2] \cdot [C_n^*]$
Propagação (m³·mol⁻¹·s⁻¹)	
$P_{p,q,n} + M_1 \xrightarrow{k_{p1,1,n}} P_{p+1,q,n}$	$k_{p1,1,n} \cdot [M_1] \cdot [P_{p,q,n}]$
$P_{p,q,n} + M_2 \xrightarrow{k_{p1,2,n}} Q_{p,q+1,n}$	$k_{p1,2,n} \cdot [M_2] \cdot [P_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} + M_1 \xrightarrow{k_{p2,1,n}} P_{p+1,q,n}$	$k_{p2,1,n} \cdot [M_1] \cdot [P_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} + M_2 \xrightarrow{k_{p2,2,n}} P_{p,q+1,n}$	$k_{p2,2,n} \cdot [M_2] \cdot [P_{p,q,n}]$
Desativação espontânea (s⁻¹)	
$C_n^* \rightarrow CD$	$k_{d,n} \cdot [C_n^*]$
Transferência – Monômero (m³·mol⁻¹·s⁻¹)	
$P_{p,q,n} + M_1 \xrightarrow{k_{fm1,1,n}} P_{1,0,n} + U_{p,q}$	$k_{fm1,1,n} \cdot [M_1] \cdot [P_{p,q,n}]$
$P_{p,q,n} + M_2 \xrightarrow{k_{fm1,2,n}} Q_{0,1,n} + U_{p,q}$	$k_{fm1,2,n} \cdot [M_1] \cdot [P_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} + M_1 \xrightarrow{k_{fm2,1,n}} P_{1,0,n} + U_{p,q}$	$k_{fm2,1,n} \cdot [M_1] \cdot [Q_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} + M_2 \xrightarrow{k_{fm2,2,n}} Q_{0,1,n} + U_{p,q}$	$k_{fm2,2,n} \cdot [M_1] \cdot [Q_{p,q,n}]$
Transferência – Hidrogênio (m^{0.5}·mol^{-0.5}·s⁻¹)	
$P_{p,q,n} + H_2 \xrightarrow{k_{fh1,n}} C_n^* + U_i$	$k_{fh1,n} \cdot [H_2]^{ofh1} \cdot [P_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} + H_2 \xrightarrow{k_{fh2,n}} C_n^* + U_i$	$k_{fh2,n} \cdot [H_2]^{ofh2} \cdot [Q_{p,q,n}]$
Transferência – Organometálica (m^{0.5}·mol^{-0.5}·s⁻¹)	
$P_{p,q,n} + CC \xrightarrow{k_{fcc,n}} C_n^* + U_{p,q}$	$k_{fcc1,n} \cdot [CC]^{ofcc1} \cdot [P_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} + CC \xrightarrow{k_{fcc,n}} C_n^* + U_{p,q}$	$k_{fcc2,n} \cdot [CC]^{ofcc2} \cdot [Q_{p,q,n}]$
Terminação (s⁻¹)	
$P_{p,q,n} \xrightarrow{k_{t,n}} CD + U_{p,q}$	$k_{t1,n} \cdot [P_{p,q,n}]$
$Q_{p,q,n} \xrightarrow{k_{t,n}} CD + U_{p,q}$	$k_{t2,n} \cdot [Q_{p,q,n}]$

O modelo fenomenológico foi desenvolvido por Pontes et al. (2010). Para melhor entendimento dos parâmetros do modelo, os balanços de massa e de energia dos reatores CSTR e do PFR são apresentados respectivamente na **Tabela III-3** e na **Tabela III-4**. Para representar a não idealidade do reator CSTR, ele é dividido em uma série de R zonas ideais com retromistura (B) entre cada zona adjacente. As vazões mássicas de

entrada, saída e retromistura em cada zona do reator CSTR são representadas respectivamente por FZ_r , W_r e B_r . A concentração de cada componente é indicada por $C_{i,r}$, o volume da zona R de reator por V_r , a entalpia da reação de propagação, por ΔH_p^0 , a temperatura da reação por T^r , a temperatura de entrada por T^i e a temperatura de referência por T^o . Cada uma das equações possui parâmetros associados que representam as propriedades dos componentes do meio reacional: capacidade calorífica, C_p ; massa específica da mistura, ρ ; MW_M , peso molecular do monômero; coeficientes empíricos para representar a não-idealidade do CSTR, D_0 , D_{Rot} e D_{Rot} ; viscosidade da solução, μ_r ; rotação do agitador, Rot (Pontes et al., 2010).

Tabela III-3. Modelo do reator CSTR não-ideal (Pontes et al., 2010).

Equações de Balanço e de Mistura
<p>Balanço de massa</p> $w_{r-1} + FZ_r + B_{r+1} - B_r + W_r = \frac{dC_{1,r}}{dt} V_r \quad r = 1, \dots, R$ $\frac{w_{r-1} \cdot C_{i,r-1}}{\rho_{r-1}} + \frac{FZ_r \cdot C_{i,r}}{\rho_{FZr}} + \frac{B_{r+1} \cdot C_{i,r+1}}{\rho_{r+1}} - \frac{(B_r + W_r) \cdot C_{i,r}}{\rho_r} + V_r \cdot r_{i,r} = \frac{dC_{1,r}}{dt} \quad i = 1, \dots, n_c$ <p>$B_1 = 0, \quad B_{r+1} = 0, \quad W_p = W_0$</p> <p>Balanço de energia</p> $\sum_{i=1}^{min} W_i \cdot \int_{T^r}^{T^i} C_{p,i} dT = V_r \cdot \rho_r \cdot C_p \frac{dT^r}{dt} + V_r \cdot r_{p,r} \cdot \left(\Delta H_p^0 + W_i \cdot \int_{T^o}^{T^r} (C_{pu} - C_{pM}) dT \right)$ <p>Mistura do meio reacional</p> $B_r = \frac{k \cdot \rho_r \cdot V_r}{\mu_r} \cdot \left(D_{0,r} + D_{Rot,r} + Rot + D_{f,r} \cdot FZ_r \cdot \left(\sum_{r=1}^{nr} FZ_r + W_0 \right)^{-1} \right)$

Tabela III-4. Modelo do reator PFR (Pontes et al., 2010).

Equações de Balanços
<p>Balanco de massa</p> $W_{j+1} = F_{j+1} + W_j \quad j = 1, \dots, j - 1$ $\frac{1}{A} \cdot \frac{\partial W_j}{\partial z_j} = \frac{\partial \rho_j}{\partial t} \quad W_j = \text{constante}$ $\frac{dC_{i,j}}{dz_j} + \frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{C_{i,j}}{\rho_j} \cdot \frac{d\rho_j}{dz_j} + r_{i,j} \cdot \frac{A \cdot \rho_{i,j}}{W_j} \quad i = 1, \dots, n_c$ <p>Balanco de energia</p> $\frac{dT}{dt} + C_{p,j} \cdot \frac{W_j}{A} \cdot \frac{dT_j}{dz_j} = -r_{p,r} \cdot \left(\Delta H_p^0 + MW_M \cdot \int_0^r (C_{pu} - C_{pM}) dT \right)$ <p>Condições iniciais e de contorno</p> $C_{i,j}(t = 0, z = 0) = C_{0,i,j}, \rho_j(t = 0, z_j = 0) = \rho_{0,j}, T_j(t = 0, z_j = 0) = T_{0,j}$

As propriedades do polímero, bem como a conversão, X , a taxa de produção do polímero, $W_{R\alpha}$, e a viscosidade, μ , são resumidas na **Tabela III-5**. O peso molecular mássico médio \overline{MW}_w do polímero é calculado a partir do método dos momentos, conforme descrito por Pontes et al. (2010) e Pontes (2005), que fornece os momentos do polímero morto, quais sejam $\lambda_{0,1}$, $\lambda_{1,0}$ e λ_1 . Na tabela GB_{BU} representa a fração de comonômero incorporada ao polímero e MW_1 e MW_2 são os pesos moleculares do monômero e comonômero, respectivamente. Os parâmetros empíricos (α_{MI} , β_{MI} , A_{DS} , B_{DS} , D_{DS} , E_{DS} , β_{visc} e α_{visc}) serão definidos a partir da estimação, conforme será visto posteriormente.

Tabela III-5. Correlações para propriedades do produto, conversão e taxa de produção do processo (Pontes et al., 2010).

Propriedades
Índice de Fluidez (g/10 min)
$MI = \alpha_{MI} \cdot (\overline{MW}_w)^{-\beta_{MI}}$
Conversão (%)
$X = 100 \cdot \frac{\lambda_1}{C_M + \lambda_1}$
Taxa de Produção (ton·h⁻¹)
$W_{Ra} = \frac{W}{\rho} \cdot (\lambda_{1,0} \cdot MW_1 + \lambda_{0,1} \cdot MW_2)$
Densidade (kg·m⁻³)
$D_s = A_{Ds} + B_{Ds} \cdot \log MI + D_{Ds} \cdot GB_{BU}^{E_{Ds}}$
Viscosidade (kg·m⁻¹·s⁻¹)
$\mu = \beta_{visc} \cdot (\overline{MW}_w)^{\alpha_{visc}}$
Calor específico da mistura (J·mol⁻¹·K)
$Cp = \frac{[M_{m1}] \cdot PM_{m1}}{\rho_{m1}} (Cp_{m1} - Cp_u) + \frac{[M_2] \cdot PM_{m2}}{\rho_{m2}} (Cp_{m2} - Cp_u) + \frac{[S] \cdot PM_S}{\rho_s} (Cp_S - Cp_u) + Cp_u$

Este modelo apresenta um total de 69 parâmetros, listados na **Tabela III-6**, dentre eles parâmetros cinéticos, parâmetros físicos e constantes para o cálculo das propriedades do polímero. A análise de estimabilidade foi aplicada a todos esses 69 parâmetros. Os valores utilizados como estimativas iniciais para a análise com base na ortogonalização serão apresentados na seção seguinte, de resultados. Os parâmetros indicados para a estimação foram determinados através do problema de otimização descrito pela **Equação III.13**. Os demais parâmetros permaneceram constantes e com valores iguais às suas estimativas iniciais.

Tabela III-6. Parâmetros do modelo fenomenológico.

Parâmetros Cinéticos				Propriedades	
A_{P11}	E_{P11}	A_{fh2}	E_{fh2}	a_{MI}	$A1_{CP}$
A_{P21}	E_{P21}	A_{fm11}	E_{fm11}	b_{MI}	$A0_{CP}$
A_{P12}	E_{P12}	A_{fm21}	E_{fm21}	a_{VISC}	ADs
A_{P22}	E_{P22}	A_{fm12}	E_{fm12}	b_{VISC}	BDs
A_{I1}	E_{I1}	A_{fm22}	E_{fm22}	$A2_{CP}$	CDs
A_{I2}	E_{I2}	A_{f1}	E_{f1}		DDs
A_d	E_D	A_{f2}	E_{f2}		EDs
A_{t1}	E_{t1}	A_{fcc1}	E_{fcc1}		D_0
A_{t2}	E_{t2}	A_{fcc2}	E_{fcc2}		D_F
A_{tcc1}	E_{tcc1}	A_{tm12}	E_{tm12}		D_{Rot}
A_{tcc2}	E_{tcc2}	A_{tm22}	E_{tm22}		
A_{th1}	E_{th1}	A_{fh1}	E_{fh1}		
A_{th2}	E_{th2}	A_{tm21}	E_{tm21}		
A_{tm11}	E_{tm11}				

A estimação foi realizada em três etapas. Primeiramente os parâmetros do processo foram estimados: constantes cinéticas; energias de ativação; propriedades da mistura. Em seguida as propriedades do polímero foram estimadas separadamente. Por fim, a partir dos valores obtidos nas etapas anteriores, todos os parâmetros do modelo foram re-estimados. Tais etapas foram realizadas de modo a melhorar as estimativas iniciais dos parâmetros do modelo. Todo o processo de estimação dos parâmetros durou cerca de 30 horas.

Como se trata de um problema do tipo NLP (*Non Linear Programming* - Programação Não-Linear), foi utilizado um algoritmo baseado em SQP (*Successive Quadratic Programming* – Programação Quadrática Sucessiva) disponível na biblioteca NAG (*Numerical Algorithm Group*) na linguagem *Fortran*. As sub-rotinas E04UEF e E04UCF, também disponíveis na biblioteca da NAG, foram utilizadas para resolver o problema de otimização, e a subrotina LSODE foi utilizada para a integração numérica.

III.7. Resultados e discussão

Esta seção apresenta os resultados obtidos com a análise de estimabilidade e estimação de parâmetros para o modelo fenomenológico da copolimerização do eteno com 1-buteno.

III.7.1. Análise de estimabilidade

A análise de estimabilidade com base na ortogonalização indicou que, dentre os 69 parâmetros do modelo listados na **Tabela III-7**, 29 são estimáveis, os quais estão sombreados na **Tabela III-7**. Os 41 parâmetros restantes, não identificáveis, tornaram-se constantes no procedimento de estimação, tendo sido assumido o valor da estimativa inicial utilizada para realizar a análise de estimabilidade, valores estes adotados de Pontes et al. (2010). Os parâmetros estimáveis constituem as variáveis de decisão para o problema de otimização na etapa de estimação.

Segundo Embiruçu (1998), os fatores de frequência são parâmetros que devem, necessariamente, ser estimados. Isto porque alguns destes valores não são conhecidos e, quando conhecidos, existem grandes imprecisões associadas a tais parâmetros. Além disso, estes parâmetros são muito sensíveis a mudanças no catalisador, sendo difícil obtê-los a partir de dados da literatura. Porém, a análise de estimabilidade indicou que os fatores de frequência estão correlacionados às energias de ativação das reações. Além disso, a análise de estimabilidade indica que, na maior parte dos casos, a energia de ativação tem um efeito preponderante na cinética da reação, indicando que os fatores de frequência podem ser considerados constantes. Isto pode ser verificado através da **Equação III.14**, equação de Arrhenius, em que a energia de ativação é o fator exponencial da equação. Os resultados da análise também estão coerentes com as restrições de igualdades apresentadas nas **Equação III.15**, **Equação III.16** e **Equação III.17**. Assim sendo, os resultados estão de acordo com os conhecimentos do fenômeno.

Tabela III-7. Valores dos parâmetros assumidos como constantes na estimação e dos parâmetros estimados.

	Constantes Cinéticas				Propriedades	
Estimados	A_{f1}	5.94E+04	E_{P11}	2.24E+04	α_{MI}	3.11E+07
	E_d	3.91E+04	E_{P12}	3.02E+05	β_{MI}	-1.00E+00
	E_{f1}	5.90E+04	E_{P21}	2.41E+04	A_{Ds}	9.59E-01
	E_{f2}	5.23E+05	E_{P22}	2.93E+04	B_{Ds}	8.53E-03
	E_{fm11}	3.17E+04	E_{T2}	3.16E+04	D_{Ds}	-6.00E-01
	E_{fm12}	2.58E+04	E_{T1}	3.91E+04	E_{Ds}	1.05E+00
	E_{fh1}	3.17E+04	E_{tm21}	2.51E+04	A1_{CP}	7.56E+01
	E_{fcc1}	3.17E+05	E_{tcc1}	3.91E+04	A0_{CP}	-1.50E+04
Constantes	A_{P11}	6.53E+02	A_{tcc2}	5.28E-08	b_{VISC}	2.11E-05
	A_{P21}	4.41E+02	A_{th1}	0.00E-00	a_{VISC}	1.33E+00
	A_{P12}	6.91E+01	A_{th2}	0.00E-00	D₀	1.24E+00
	A_{P22}	1.58E+02	A_{tm11}	0.00E-00	D_F	1.00E+00
	A_{I1}	6.53E+02	A_{fm1}	2.40E+02	D_{Rot}	1.50E-03
	A_{I2}	1.58E+02	A_{tm21}	2.88E-06	A2_{CP}	-7.80E-01
	A_d	5.58E+01	E_{I1}	2.24E+04	A0_{CP}	7.55E+02
	A_{t1}	6.58E+01	E_{I2}	2.93E+06		
	A_{t2}	4.73E+01	E_{TL2}	3.16E+06		
	A_{tcc1}	7.22E-08	E_{th1}	3.91E+04		
	A_{tm12}	8.83E-10	E_{th2}	3.16E+06		
	A_{fm11}	1.35E+00	E_{tm11}	3.90E+06		
	A_{fm21}	6.94E-03	E_{fm21}	1.72E+05		
	A_{fm12}	1.70E-1	E_{fm22}	2.04E+06		
	A_{fm22}	6.14E-04	E_{FL2}	2.04E+05		
	A_{fh2}	1.24E+03	E_{TE12}	2.51E+05		
	A_{f2}	9.98E+03	E_{tm22}	3.16E+05		
	A_{fcc1}	2.62E-02	E_{fh2}	2.58E+04		
	A_{fcc2}	5.25E-02	E_{tm21}	2.51E+06		

A estimabilidade do espaço formado pelos parâmetros identificáveis foi testada através da análise dos autovalores da matriz Hessiana. A condição necessária e suficiente para o mínimo é que o gradiente seja zero no ponto ótimo e que a matriz Hessiana seja positiva definida, ou seja, que seus autovalores são todos positivos. Alguns dos autovalores deste espaço, entretanto, apresentaram valores negativos, não caracterizando a matriz Hessiana como positiva definida. Logo, a estimação de parâmetros deverá ser conduzida de forma cuidadosa de modo a evitar os mínimos locais.

III.7.2. Estimação dos parâmetros do modelo

Os parâmetros indicados pela análise de estimabilidade foram estimados a partir de dados industriais, de acordo com formulação apresentada na **Seção III.5**. Conforme apresentado no **Capítulo II**, os dados representam o processo em diferentes condições. O conjunto de dados de estimação apresentado no **Capítulo II** foi utilizado para realizar a estimação dos parâmetros do modelo, uma vez que este conjunto apresenta uma dinâmica significativa das variáveis de qualidade da resina. O conjunto de estimação apresenta dados referentes à produção da resina R-02. Apesar dos dados aqui apresentados encontrarem-se normalizados, por questões de confidencialidade, todos os valores de desvios percentuais apresentados têm por base os valores reais das variáveis a que se referem.

Para analisar a predição do modelo, é preciso considerar que os dados experimentais apresentam incertezas associadas. Porém, neste trabalho não foi possível avaliar as incertezas dos dados, uma vez que seria preciso realizar diversas medições na planta. A incerteza dos instrumentos de medição utilizados em planta também não é conhecida. Além disso, trata-se de um sistema dinâmico e a avaliação da incerteza deste sistema, tanto para o modelo, quanto para os dados da planta, está fora do escopo principal deste trabalho. Desta forma, para verificar a consistência da precisão do modelo, considerou-se um percentual constante para a variação dos dados experimentais, simulando as possíveis incertezas de medição. O valor utilizado para este percentual foi de 5%, com exceção da densidade em que foi utilizado um valor de 1%. Além disto, para o caso das propriedades, foi considerada uma variação de 5% sob o instante de medição. Isto foi feito de modo a simular o elevado tempo morto de medição destas variáveis. A partir desta variação foram criados dois limites, uma para a variação máxima e outro para a variação mínima. Esses limites foram criados somando-se, para o limite superior, e subtraindo-se, para o limite inferior, o valor da taxa de variação ao valor absoluto do dado experimental em cada instante.

A **Figura III-5** compara a predição do modelo, após a estimação dos parâmetros, com os dados da planta para a temperatura do reator PFR₂ e para a taxa de produção. É

possível observar que o modelo consegue prever precisamente a dinâmica destas variáveis. Ambas as predições encontram-se dentro dos limites definidos. Para a taxa de produção o desvio máximo relativo foi de 2.0% e o desvio mínimo praticamente nulo. Para a temperatura do reator PFR₂ o desvio máximo relativo foi de 2.4% e o desvio mínimo também praticamente nulo.

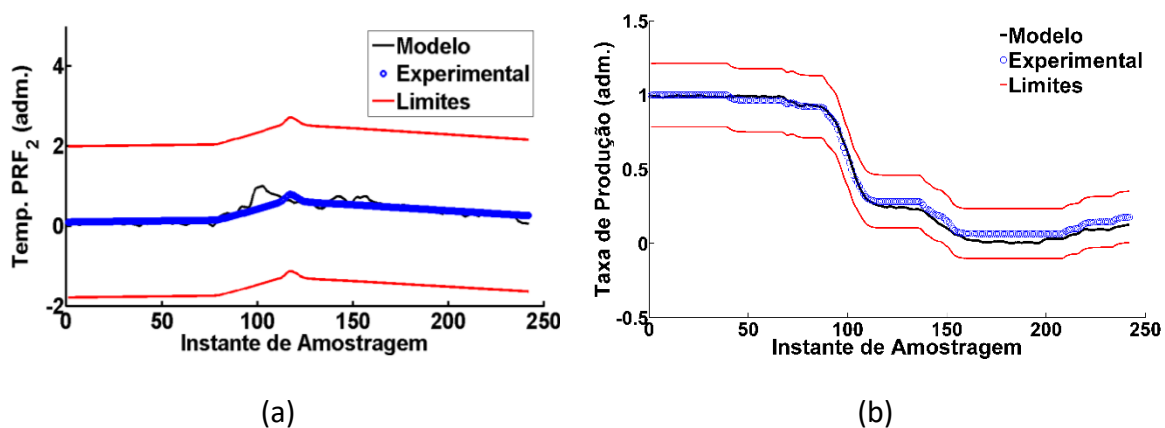


Figura III-5. Comparação entre a predição do modelo e os dados experimentais: (a) Temperatura do PFR₂; (b) Taxa de Produção.

A **Figura III-6** compara a predição do modelo, após a estimação dos parâmetros, com os dados da planta para a temperatura na base e no topo do CSTR. Para a temperatura de base do CSTR, o desvio máximo relativo foi de 2.5%. Para a temperatura no topo do CSTR, o desvio máximo relativo foi de 3.0%. Ambos os casos apresentaram um desvio mínimo praticamente nulo. As predições conseguem acompanhar a dinâmica das variáveis de processo e ambas encontram-se dentro dos limites definidos.

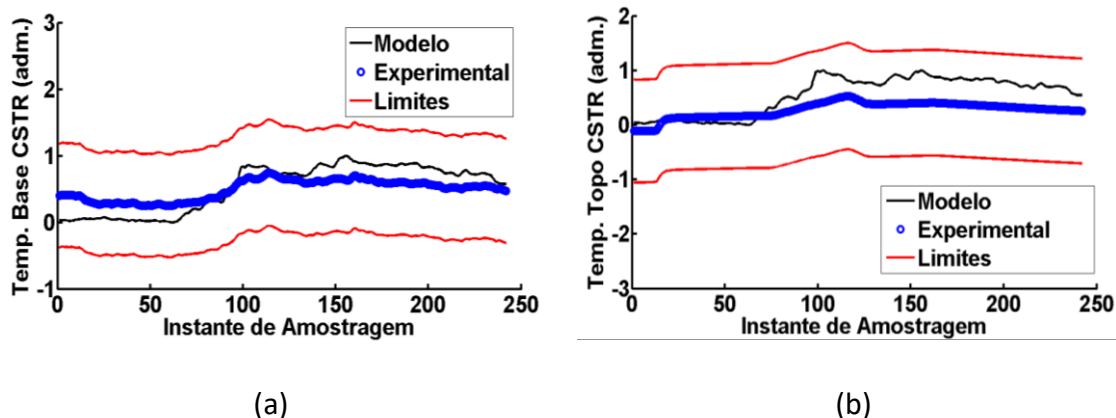


Figura III-6. Comparação entre a previsão do modelo e os dados experimentais: (a) Temperatura na base do CSTR; (b) Temperatura no topo do CSTR.

Sabe-se que as medições de temperatura podem apresentar um erro em relação à temperatura efetiva, o que pode explicar as diferenças observadas na **Figura III-5** e na **Figura III-6**. Este erro pode estar associado ao acúmulo de resina e sujidade nas paredes do reator. Isto pode justificar o desvio pequeno apresentado pela previsão do modelo para a temperatura no topo do reator CSTR. Pode-se observar que a previsão acompanha toda a dinâmica das medições.

As propriedades do polímero também foram previstas após a estimação com os dados da indústria. A **Figura III-7** compara a previsão do modelo com os dados da planta para o MI e para a densidade. Para o caso do MI não são apresentados os limites de modo a que o gráfico fique melhor perceptível. O desvio máximo relativo das previsões do MI foi de 16%. Apesar de o desvio ser superior aos observados para as propriedades operacionais, este valor pode ser aceitável ao considerar que os dados experimentais do MI apresentam um tempo de medição de aproximadamente duas horas. Neste intervalo de medição o último valor medido é repetido de minuto a minuto até a próxima medição. Isto significa que a baixa frequência de medição não é capaz de captar a dinâmica das variáveis. Ao observar a **Figura III-7**, verifica-se que entre os instantes 100 e 150 a previsão do modelo apresenta o maior desvio em relação aos dados experimentais. Este é justamente o ponto de maior variação do MI ao longo do tempo. Neste intervalo não houve medição do MI, sendo que o valor observado é a repetição da última medição. Partindo destes princípios, ao observar a curva de previsão do

modelo, é possível notar que ele é capaz de acompanhar precisamente o comportamento dos dados experimentais, acrescentando ainda a informação a respeito da dinâmica do processo. Assim, é possível considerar que o modelo apresenta uma boa predição do MI. Para a densidade, o desvio máximo relativo foi de 0.3%. Para este caso os limites apresentados se referem a uma variação de 1%. Ao observar a **Figura III-7**, pode-se verificar que a predição do modelo é capaz de acompanhar o comportamento dos dados experimentais. A predição consegue retratar a dinâmica da densidade, que não é representada nos dados experimentais.

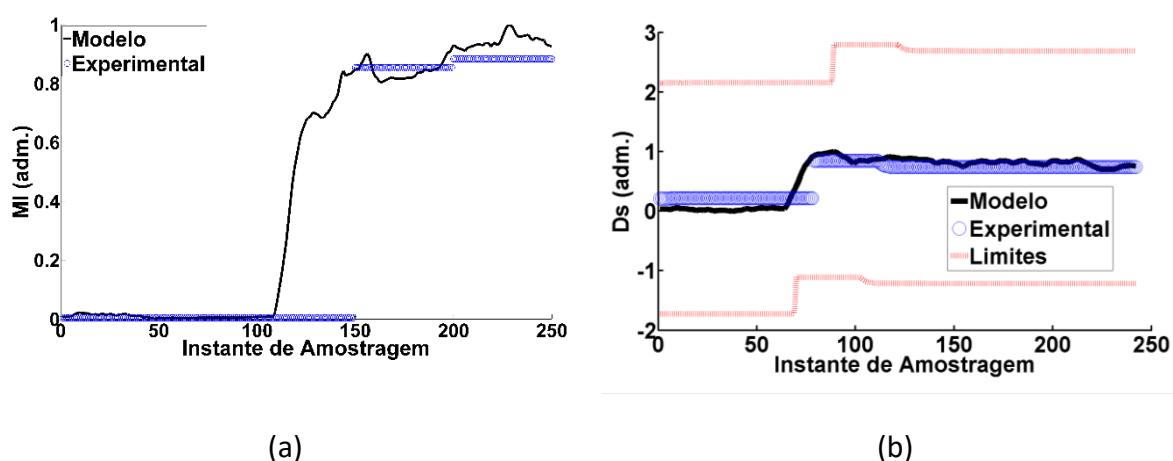


Figura III-7. Comparação entre a predição do modelo e os dados experimentais: (a) Índice de Fluidiez; (b) Densidade.

De modo a avaliar a dinâmica da predição do modelo para o MI e para a densidade, é preciso analisar as entradas do processo. Ao observar a **Figura III-8**, é possível notar que, a partir do instante de amostragem 105, ocorre um grande aumento na concentração de hidrogênio na alimentação do processo. Conseqüentemente, isto deverá provocar um aumento do índice de fluidez, conforme explicado no **Capítulo II**. Este fato é previsto pelo modelo como pode ser observado na **Figura III-7**. Após o instante de amostragem 120, observa-se na **Figura III-8** uma serie de degraus na alimentação de hidrogênio, indicando um ajuste no MI de forma a atingir o valor especificado na condição de síntese. O modelo é capaz de prever no mesmo instante respostas no MI do polímero às variações degrau. A partir do instante de amostragem

65, a concentração de comonômero na alimentação diminui significativamente. Tal variável apresenta um grande impacto na densidade do polímero. Assim, na predição do modelo, observa-se um aumento da densidade a partir destes instantes. Desta forma, o comportamento dinâmico observado pela predição do modelo está de acordo com os conhecimentos do processo e as variações observadas nas variáveis de entrada. É importante realçar que a resposta do modelo encontra-se de acordo com toda a análise apresentada no final do **Capítulo II**, estando também de acordo com a condição de síntese da resina R-02.

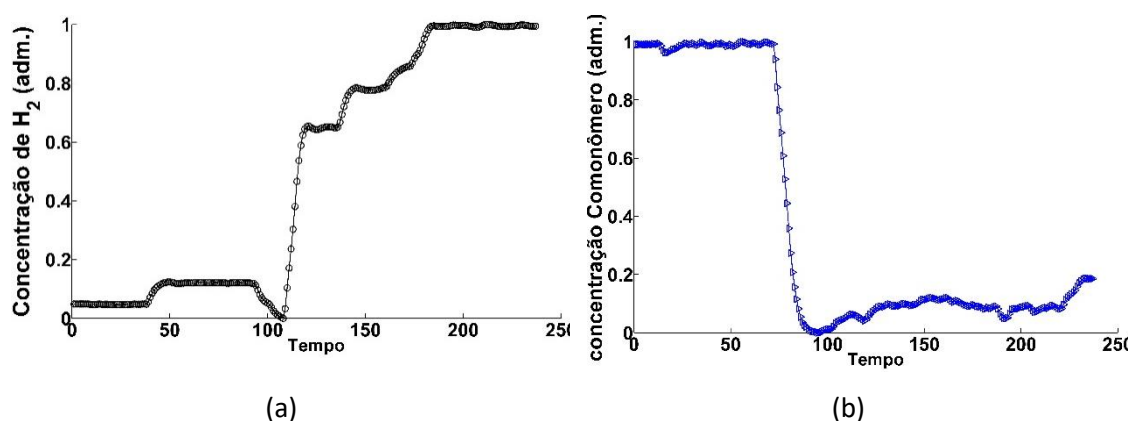


Figura III-8. Perfil de dados experimentais para as concentrações de hidrogênio (a) e de comonômero (b).

III.7.3 Validação do modelo

Após a estimação dos parâmetros, o segundo conjunto de dados apresentado no **Capítulo II** foi utilizado para avaliar a capacidade de predição do modelo, e consequentemente validá-lo. Como demonstrado no **Capítulo II**, o conjunto de validação atende a todos os critérios para o seu emprego nesta etapa, sendo que tais critérios estão baseados na coerência dos dados com os conhecimentos a respeito do processo, com a condição de síntese da resina e com a representatividade da dinâmica do sistema. O conjunto de validação apresenta dados referentes à produção da resina R-04.

Para analisar a capacidade de predição do modelo após a estimação, é preciso considerar que os dados experimentais apresentam incertezas associadas. Porém, conforme indicado anteriormente, não foi possível avaliar as incertezas dos dados nem as incertezas dos instrumentos de medição. Desta forma, foi considerado o mesmo procedimento utilizado na etapa de estimação para avaliar a predição do modelo. Foi considerado um percentual constante para a variação dos dados experimentais, simulando as suas possíveis incertezas de medição. O valor utilizado para este percentual foi de 5%, com exceção da densidade, onde foi utilizado um valor de 1%. Além disto, foi considerada uma variação de 5% sob o instante de tempo avaliado para o caso das propriedades de modo a simular a incerteza dinâmica da medição. Isto porque os dados apresentados não representam a dinâmica do sistema devido ao elevado tempo morto de medição. A partir desta variação foram criados dois limites, uma para a variação máxima e outro para a variação mínima. Esses limites foram criados somando-se, para o limite superior, e subtraindo-se, para o limite inferior, o valor da taxa de variação ao valor absoluto do dado experimental em cada instante.

A **Figura III-9** compara a predição do modelo com os dados da planta para a temperatura do reator PFR₂ e para a taxa de produção. De forma complementar, é apresentado o gráfico do desvio percentual dos dados preditos em relação aos dados de processo. É possível observar que o modelo consegue predizer com precisão estas variáveis, mesmo durante as fases de transição. O desvio máximo observado para a temperatura no PFR é de 1.9% e para a taxa de produção de 1.2%, logo ambas as predições encontram-se dentro dos limites definidos.

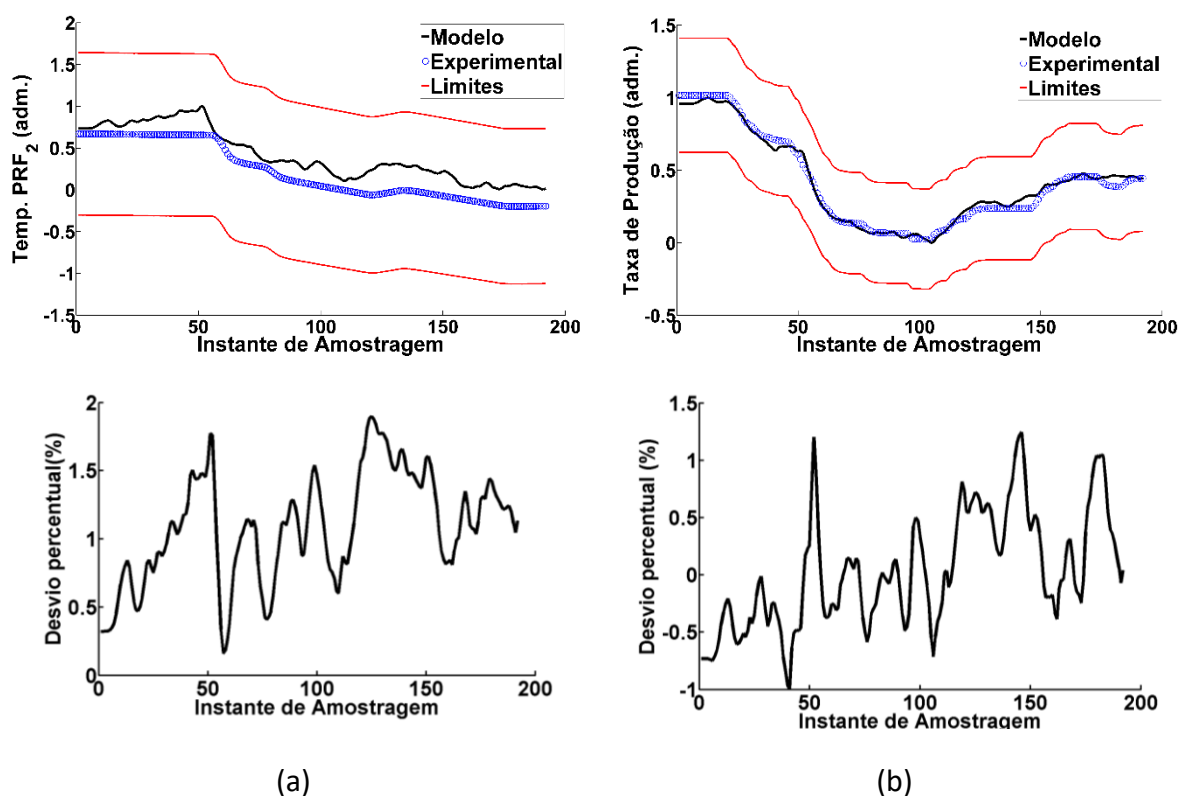


Figura III-9. Comparação entre a predição do modelo e os dados experimentais para validação do modelo: (a) Temperatura do PFR2; (b) Taxa de Produção.

A **Figura III-10** apresenta a predição do modelo e os dados da planta para a temperatura na base e no topo do CSTR. De forma complementar, é apresentado o gráfico do desvio percentual dos dados preditos em relação aos dados de processo. Para este caso, o modelo também consegue prever com precisão estas variáveis, mesmo nas fases transientes. O desvio máximo observado para a temperatura na base do CSTR é de 1.3% e para a temperatura no topo do deste reator é 4.8%, logo ambas as predições encontram-se dentro dos limites definidos.

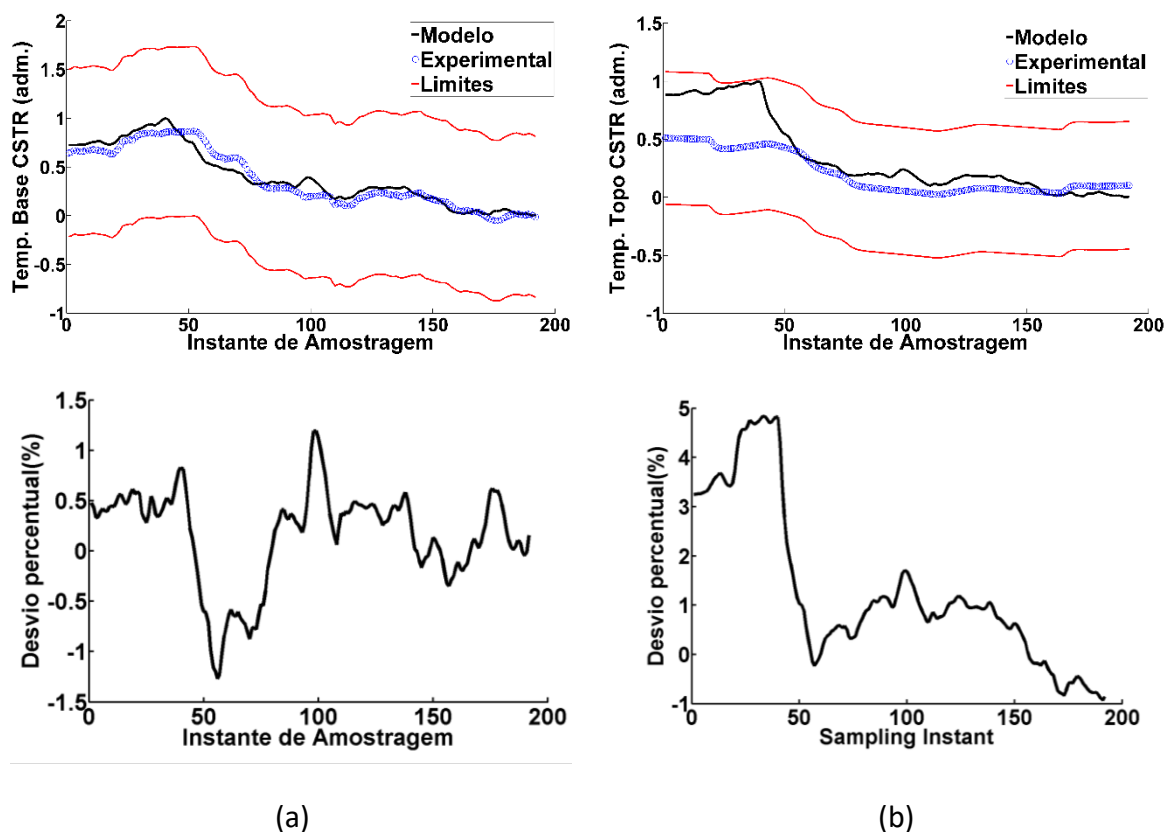


Figura III-10. Comparação entre a previsão do modelo e os dados experimentais para a validação do modelo: (a) Temperatura na base do CSTR; (b) Temperatura no topo do CSTR.

A **Figura III-11** compara a previsão do modelo e os dados da planta para as propriedades do polietileno, índice de fluidez e densidade. Novamente, é apresentado o gráfico do desvio percentual dos dados preditos em relação aos dados de processo. Para o caso do MI não são apresentados os limites, de modo a que o gráfico fique melhor perceptível. Conforme indicado anteriormente, a medição das propriedades em planta apresenta um elevado tempo morto. Desta forma, nos intervalos de tempo em que não há medição disponível, o último valor medido é repetido. Consequentemente, são esperados grandes desvios quando a previsão do modelo for comparada com os dados do processo em instantes em que não há medições.

Ao observar a **Figura III-11** é possível verificar que, nos instantes iniciais as previsões do modelo e os dados do processo encontram-se na mesma região. Porém, a mudança nas propriedades é identificada mais rapidamente pelo modelo, por volta do instante 50, ao passo que os dados do processo mantem-se até que uma nova medição esteja

disponível. Assim, é originado um grande desvio observado em relação aos dados do processo. Tal desvio tem valor igual a 79.89%, para o MI, e de 2.15% para a densidade. Fora deste instante, o desvio máximo observado para o MI é inferior a 10% e para a densidade é aproximadamente nulo.

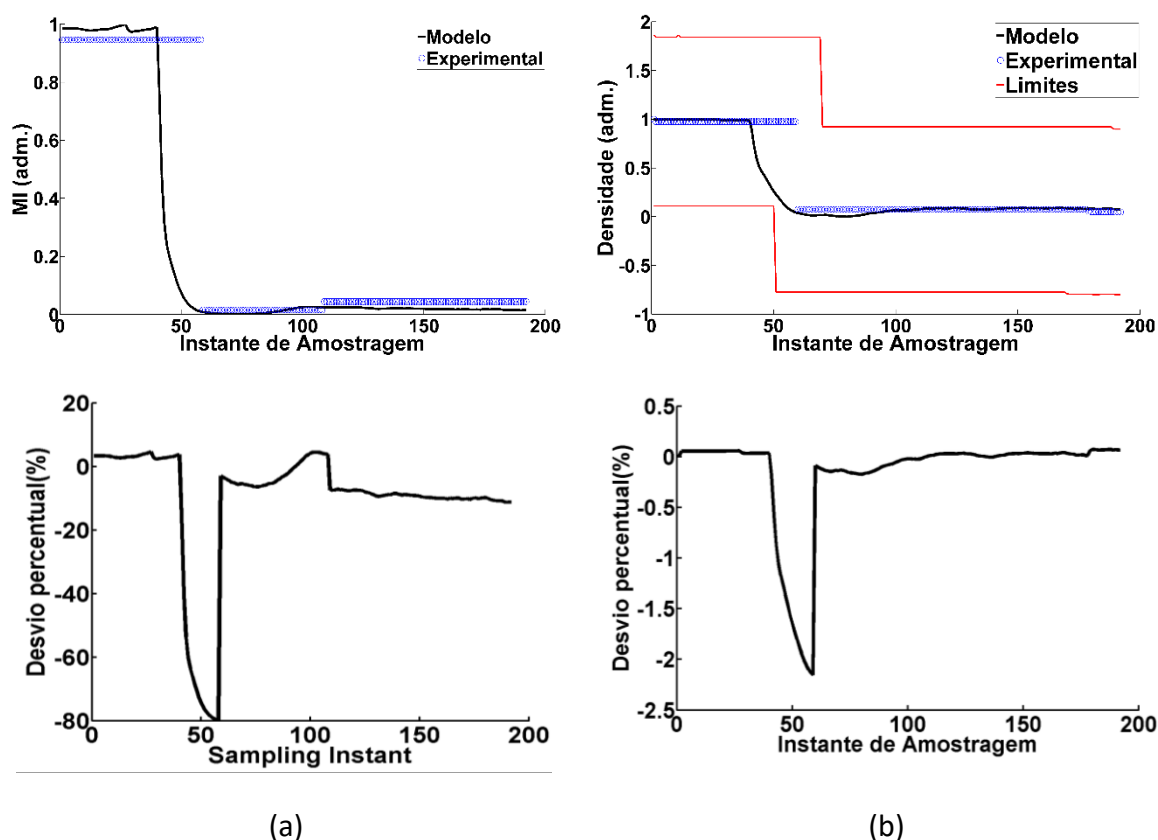


Figura III-11. Comparação entre a previsão do modelo e os dados experimentais para a validação do modelo: (a) Índice de Fluidiez; (b) Densidade.

Ao analisar a **Figura III-12** em conjunto com a **Figura III-11**, é possível verificar a consistência das previsões do modelo. Verifica-se uma grande redução da concentração de hidrogênio na alimentação que é acompanhada pela diminuição do índice de fluidez da resina. Pouco antes do instante de amostragem 50, observa-se um aumento na concentração de comonômero de forma a conduzir o processo ao valor de densidade indicado na condição de síntese. O modelo é capaz de prever a dinâmica da densidade, acompanhado o efeito do aumento da concentração de comonômero. Desta forma, observa-se na **Figura III-11.b** a diminuição da densidade próximo ao mesmo instante de

amostragem 50. Portanto, verifica-se a capacidade do modelo em prever com eficiência as variações do processo e das propriedades ao longo do tempo a partir das variáveis de alimentação durante a transição de resina a ser produzida, da resina R-03 para a R-04.

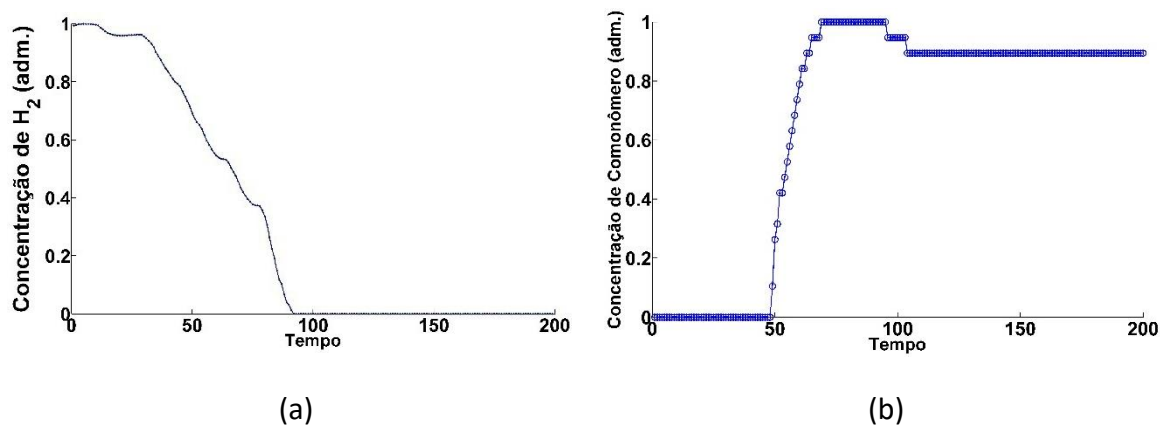


Figura III-12. Perfil de dados experimentais para a concentração de hidrogênio (a) e concentrações de comonômero, (b).

III.8. Conclusões

A análise de estimabilidade baseada na ortogonalização com análise dos autovalores da matriz Hessiana foi empregada para determinar os parâmetros do modelo fenomenológico da copolimerização do eteno com 1-buteno a serem estimados. Os resultados demonstram que a análise de estimabilidade simplificou, com sucesso, o problema da estimação dos parâmetros, reduzindo o número de parâmetros a estimar de 69 para 28. De acordo com as análises dos resultados, foi possível concluir que a estimação de parâmetros possibilitou a validação do modelo. O modelo validado é capaz de prever satisfatoriamente as variáveis operacionais de processo, com desvios máximos da ordem de 2.5%. Uma análise das variáveis de entrada do processo possibilitou verificar a consistência das previsões do modelo para os parâmetros de qualidade da resina. É possível verificar que o modelo apresenta previsões precisas para as variáveis, representando satisfatoriamente suas dinâmicas.

Este capítulo possibilitou a validação do modelo para o processo em análise, o que é uma contribuição importante para os engenheiros e operadores da planta. Além disso, demonstrou que a análise de estimabilidade é uma ferramenta capaz de facilitar o problema da estimação de parâmetros de modelos complexos. Por fim, a predição das propriedades do polímero apresenta-se como solução da problemática relacionada à medição destas variáveis. A partir do modelo estimado, será possível desenvolver analisadores virtuais para realizar a medição em tempo real do índice de fluidez e da densidade da resina produzida, considerando a dinâmica do processo. O desenvolvimento destes analisadores a partir do modelo aqui validado será apresentado no capítulo seguinte.

CAPÍTULO IV. MODELAGEM EMPÍRICA

IV.1. Introdução

A medição em linha de propriedades poliméricas apresenta-se como um desafio para um controle de qualidade satisfatório. Atualmente, a planta em estudo utiliza um analisador virtual baseado em redes neurais para predição do índice de fluidez (MI) e da densidade com base em análises de laboratório. Estas medidas, entretanto, estão disponíveis a cada uma ou duas horas de forma a não conseguir retratar o comportamento dinâmico do processo. Desta forma, este capítulo propõe o treinamento de um modelo de redes neurais para predição do índice de fluidez e da densidade a partir de dados gerados pelo modelo fenomenológico validado no capítulo anterior. A vantagem em se utilizar este modelo fenomenológico, e não apenas as medidas experimentais infrequentes, para treinar a rede é a capacidade que ele tem em descrever a dinâmica do processo, além da possibilidade de fazer extrapolações. Uma vez treinada a rede, ela pode ser usada para monitoramento como ocorre hoje na planta ou ainda para o controle de qualidade do processo.

Por outro lado, o desenvolvimento de modelos matemáticos empíricos com base em redes neurais artificiais é um processo que deve ser conduzido com cuidado. Dentre os parâmetros estruturais de uma rede neural, número de camadas intermediárias e número de neurônios nestas camadas, a literatura aponta que uma camada intermediária é suficiente para o desenvolvimento de um modelo neural (Hunt et al., 1992). Desta forma, atenção maior deverá ser voltada para a seleção do número ótimo de neurônios do modelo, visto que esta variável terá um impacto direto no número total de parâmetros do modelo. Um número excessivo de parâmetros poderá gerar diversos problemas, como por exemplo a sobre-estimação, conforme descrito por

Schenker e Agarwal (1996). Na literatura é comumente utilizada a metodologia da validação cruzada simples (VS) para a definição desta variável. Porém em Schenker e Agarwal (1996) é demonstrado o método da validação cruzada dinâmica (VCD). Tal método apresenta-se como potencialmente mais eficiente para a seleção do número ótimo de neurônios. Desta forma é um dos objetivos deste capítulo realizar uma comparação entre as duas metodologias, que serão detalhadas no item seguinte.

Este capítulo apresenta o desenvolvimento de modelos empíricos baseados em redes neurais artificiais, iniciando com uma revisão bibliográfica a respeito da modelagem empírica. Em seguida as técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho são apresentadas. A utilidade das redes neurais para o problema em estudo também é apresentada. Por fim, os modelos desenvolvidos são apresentados, os resultados são discutidos e as conclusões são apresentadas.

IV.2. Contextualização

As redes neurais artificiais (RNA) são uma técnica de modelagem empírica desenvolvida por McCulloch e Pitts (1943) com o objetivo de simular o funcionamento do sistema nervoso humano. A modelagem por RNA é um ramo da inteligência artificial que nas últimas décadas se popularizou na engenharia devido à sua capacidade de descrever o comportamento não linear de um sistema, característica bastante comum na engenharia (Hanai et al., 2003; Hashem et al., 1994; Meert e Rijckaert, 1998; Nascimento et al., 2000; Sartori et al., 2016). Apesar de serem bastante conhecidas e de fácil desenvolvimento, as RNA apresentam algumas limitações, como, por exemplo, a degradação da capacidade de predição ao longo do tempo e a falta de robustez da técnica (Noor et al., 2010). A degradação da capacidade de predição de uma rede ocorre porque a condição operacional em que a rede foi treinada pode não ser mais representativa do processo com o decorrer do tempo. Assim, é necessária uma atualização periódica do modelo a partir de medições experimentais. A falta de robustez de um modelo neural, por sua vez, está associada à falta de uma metodologia adequada

para a definição da arquitetura e para o treinamento da rede. É comum encontrar na literatura trabalhos que não utilizam critérios bem definidos para a definição da arquitetura de uma rede neural (Meert e Rijckaert, 1998; Piuleac et al., 2010). Uma arquitetura inconsistente, entretanto, pode levar a sobre-ajustes do modelo, como, por exemplo, a modelagem de ruídos (Schenker e Agarwal, 1996).

A arquitetura contempla o número de camadas intermediárias do modelo, o tipo das funções de ativação de cada neurônio, o treinamento de todas as estruturas possíveis, o número de neurônios nas camadas intermediárias e por fim a seleção do melhor modelo. Já foi demonstrado que uma camada intermediária é suficiente para um modelo neural (Haykin, 1999) ter a capacidade de aproximar qualquer função com uma precisão arbitrária (RNA como aproximadores universais de funções). No que diz respeito às funções de ativação, estas deverão ser escolhidas de acordo com o sistema em estudo, como, por exemplo, em sistemas de reconhecimento de padrão onde comumente são empregadas funções degrau. Já na etapa de treinamento, que consiste na estimação dos parâmetros do modelo, as técnicas empregadas foram vastamente desenvolvidas e o assunto encontra-se consolidado. O método de treinamento comumente utilizado na literatura é o *backpropagation* (Bessa et al., 2014; Fontes, 2001; Mjalli e Ibrehem, 2011; Nazari e Ersoy, 1992; Piuleac et al., 2010). Este método consiste no ajuste dos parâmetros da rede até que a predição desta seja o mais próximo possível dos dados experimentais. No entanto, a discussão em relação à seleção do número ótimo de neurônios da camada intermediária ainda encontra-se em aberto e precisa de estudos mais aprofundados.

O número de neurônios da camada intermediária de uma rede neural é o ponto crucial da estruturação do modelo, uma vez que ele irá determinar a quantidade de parâmetros a serem estimados na etapa de treinamento. Um número excessivo de neurônios poderá levar a um sobre-ajuste, ou seja, à modelagem indesejada de ruídos ou dados espúrios, como mencionado anteriormente. Já um número menor do que o necessário pode prejudicar a qualidade da predição do modelo. Piuleac et al. (2010) afirmam que ainda não há uma boa teoria ou regra que deva ser empregada para a seleção da estrutura ótima da rede. Os autores aplicam um método de tentativa e erro que consiste em variar o número de neurônios até obter o menor erro de predição

possível. Entretanto, Schenker e Agarwal (1996) já haviam proposto a aplicação da validação cruzada dinâmica para a seleção do número ótimo de neurônios na camada escondida (intermediária), demonstrando a eficiência desta metodologia quando aplicada para casos com poucos dados disponíveis (Schenker e Agarwal, 1996).

Alguns trabalhos não utilizam nenhuma técnica para a seleção do número ótimo de neurônios do modelo neural (Gonzaga et al., 2009; Meert e Rijckaert, 1998; Piuleac et al., 2010). A publicação de Schenker e Agarwal (1996) apresenta uma proposta capaz de suprimir esta lacuna existente na modelagem de redes neurais. Alguns trabalhos fazem referência ao emprego da técnica da validação cruzada, porém de uma forma diferente da proposta de Schenker e Agarwal (1996), numa abordagem que poderia ser chamada de validação cruzada simples. A principal diferença entre a validação cruzada dinâmica e a validação cruzada simples é que a primeira utiliza todos os dados disponíveis no processo de **treinamento** da rede, enquanto a outra utiliza apenas parte desses dados. Desta forma, este trabalho tem como objetivo consolidar a técnica proposta por Schenker e Agarwal (1996), aplicando o método da validação cruzada dinâmica, assim como proposto originalmente, a um processo de polimerização, para o qual há uma grande base de dados disponível.

A **Tabela IV-1** resume alguns trabalhos sobre desenvolvimento de modelos de redes neurais aplicados a processos de polimerização. É possível observar nesta tabela que diversos métodos são empregados na literatura para a seleção da estrutura ótima de uma rede neural. Os métodos empregados variam de um simples cálculo do erro de predição da rede e seleção do menor erro, aos algoritmos genéticos. Nenhum destes métodos, à exceção daquele utilizado por Embiruçu (1998), Embiruçu et al. (2003) e Vieira et al. (2003), leva em consideração as implicações dos dados utilizados na seleção da estrutura da rede. Estas implicações são consideradas quando aplicada a validação cruzada dinâmica. Porém, como visto anteriormente, a validação cruzada dinâmica foi proposta para os casos em que há poucos dados experimentais disponíveis: no estudo de caso do artigo em que o método foi proposto havia apenas 10 dados (Schenker e Agarwal, 1996). Assim, este trabalho irá apresentar a aplicação da validação cruzada dinâmica a um caso industrial para o desenvolvimento de um analisador virtual em que é disponível uma vasta base de dados. Os analisadores desenvolvidos a partir da

validação cruzada dinâmica foram comparados com um método comumente utilizado na literatura, aqui chamado de validação cruzada simples.

Tabela IV-1. Trabalhos com o foco na modelagem empírica baseada em redes neurais artificiais para casos de polimerização.

Autores	Ano de Publicação	Método de Seleção da Estrutura	Variáveis Preditas	Dados de Treinamento
Hosen et al.	2011	EM	VP	BS
Li e Liu	2011	GA	P	BP
Marcolla et al.	2009	EM	VP	BE
Roy et al.	2006	PA	P	BD
Tian et al.	2004	CV	VP/P	BE
Vieira et al.	2003	DCV	VP/P	BP
Embiruçu et al.	2003	DCV	VP/P	BP
Tian et al.	2002	CV	P	BE
Kuroda e Kim	2002	EM	VP	BE
Embiruçu	1998	DCV	VP/P	BP

BS – Base de dados obtida por simulação	DCV – Validação cruzada dinâmica
BP – Base de dados de planta	CV – Validação cruzada simples
BD – Base de dados do autor	GA – Algoritmo genético
BE – Base de dados experimentais	PA – Proposto pelo autor
VP – Variáveis de processo	EM – Erro mínimo
P – Propriedades poliméricas	

Desta forma é contribuição deste capítulo a análise do desempenho e comparação do método da validação cruzada dinâmica para o desenvolvimento de redes neurais a partir de uma grande base de dados. Além disto, a aplicação do método, que tem sido

pouco utilizado na literatura, faz parte também das contribuições. Por fim, os analisadores virtuais desenvolvidos são propostos para resolver o problema da medição dos parâmetros de qualidade do polímero produzido na planta. As redes serão utilizadas para a predição do índice de fluidez e da densidade, com potencial de aplicação em tempo real.

IV.3. Redes neurais artificiais

A rede neural proposta neste trabalho visa prever as propriedades poliméricas em linha a partir de medições de processo, dos valores passados das propriedades estimadas e de análises de laboratório, conforme ilustra a **Figura IV-1**. Propõe-se também que as medições realizadas em laboratório sejam utilizadas para atualizar o modelo neural periodicamente. A atualização da rede é feita através da substituição do valor da entrada passada pelo valor medido em laboratório, quando houver medições disponíveis. Isto pode ser feito porque uma das entradas da rede é o valor passado da variável predita.

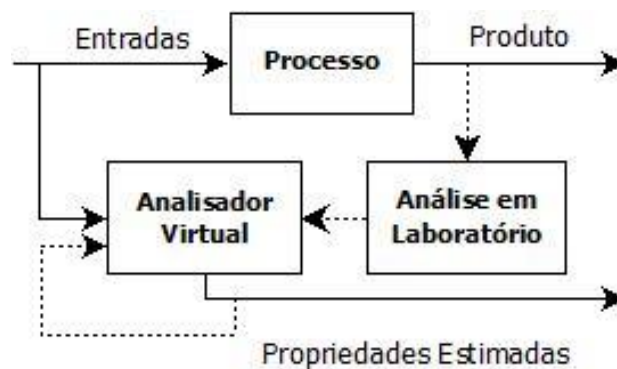


Figura IV-1. Aplicação do modelo neural para a predição das propriedades do processo.

Como é possível observar na **Figura IV-1**, o sistema utiliza o valor das variáveis passadas para realizar as previsões futuras, assim como o modelo de um sistema dinâmico:

$$y(t) = f(y(t - 1), y(t - 2), \dots, y(t - n_{ty}), u(t - 1), u(t - 2), u(t - n_{tu})) \quad (IV.1)$$

onde y e u são a saída e a entrada, respectivamente, e n_{tu} e n_{ty} são os horizontes de tempo para predição em um determinado instante de tempo t . Esta abordagem é conhecida como um modelo não-linear auto-regressivo com variáveis exógenas (NARX). Tal estratégia tem sido utilizada na literatura para desenvolver modelos dinâmicos com sucesso (Fontes, 2001; Noor et al., 2010; Su e Mcavoy, 1993). A partir deste conceito e da **Equação IV.1** (considerando $n_{tu}=0$ e $n_{ty}=1$), o modelo neural pode ser representado de acordo com a **Figura IV-2**. A abordagem NARX possibilita ao modelo captar as possíveis relações dinâmicas entre saídas passadas e futuras. Desta forma o modelo poderá representar com uma maior fidelidade o sistema em estudo.

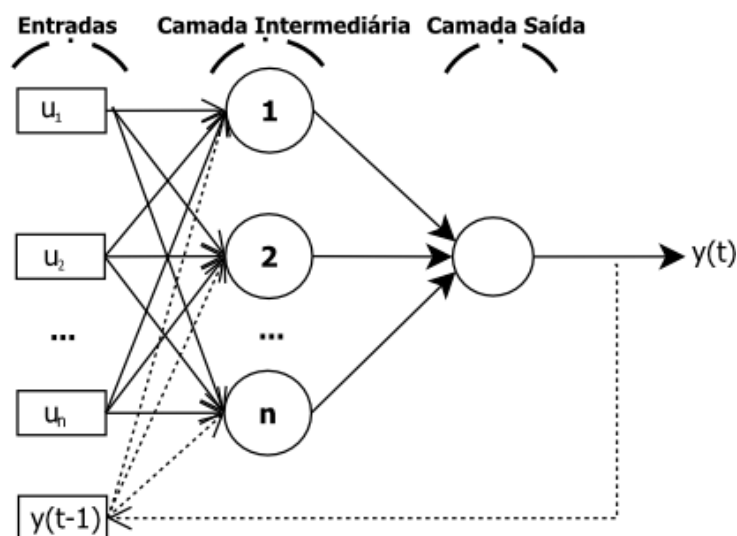


Figura IV-2. Representação esquemática de uma rede neural artificial dinâmica.

A definição da estrutura de uma rede neural depende do objetivo do modelo e do conhecimento do fenômeno. A arquitetura de uma RNA requer a definição dos seguintes elementos:

1. Entradas e saídas do modelo;
2. O número de neurônios na camada de saída (que é igual a número de saídas);
3. O número de camadas intermediárias;
4. O número de neurônios nas camadas intermediárias.

As variáveis de saída são aquelas que se deseja prever, já as variáveis de entrada são aquelas com influência significativa nas variáveis de saída. A depender do número de entradas e saídas, pode-se definir um sistema Multi-MISO (um sistema composto por vários subsistemas *Multi-Input Single-Output*, várias entradas e saída única) ou MIMO (*Multi-Input Multi-Output*, várias entradas e várias saídas). O sistema Multi-MISO consiste em múltiplas redes em paralelo, uma para cada saída predita, como ilustra a **Figura IV-3**, enquanto que o MIMO é representado por uma única rede capaz de prever simultaneamente as diversas saídas. Embiruçu (1998) demonstra que, para a predição de propriedades poliméricas a partir de dados de processo, o sistema Multi-MISO apresenta resultados superiores ao caso MIMO. Isto porque um sistema Multi-MISO pode ser construído de forma a levar em consideração conhecimentos a priori sobre interações entre variáveis de entrada e saída do processo, e entre as próprias variáveis de saída, de forma mais apropriada. Ao contrário, o sistema MIMO considera que todas as entradas do processo terão influência em todas as suas saídas. Assim, a abordagem Multi-MISO será utilizada no presente estudo.

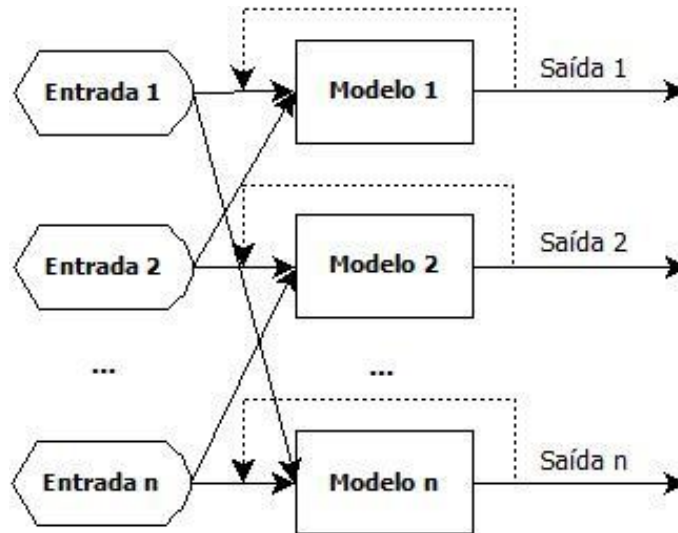
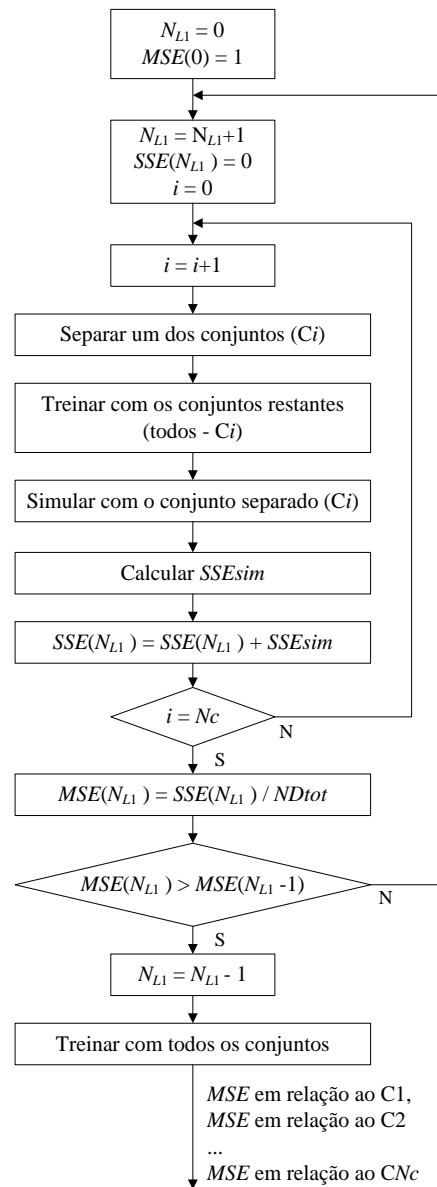


Figura IV-3. Representação esquemática de um sistema Multi-MISO.

O número de neurônios na camada de saída de uma rede neural normalmente é igual ao número de saídas do modelo. Para a abordagem Multi-MISO, cada modelo terá um neurônio em sua camada de saída. Foi utilizada apenas uma camada intermediária, e para a seleção do seu número ótimo de neurônios a metodologia de lidaç o cruzada dinâmica proposta por Schenker e Agarwal (1996) foi seguida. O procedimento para a aplica o da valida o cruzada dinâmica no problema da sele o do número ótimo de neurônios de uma rede encontra-se apresentado na **Figura IV-4**.



ND_{tot} = Número total de dados
 N_c = Número de conjuntos de dados
 C_i = Conjunto de dados “i”
 N_{L1} = Número de neurônios da camada 1
 SSE = Somatório do erro quadrático
 MSE = Erro quadrático médio
 $train$ = referente ao treinamento
 sim = referente à simulação
 val = referente à validação

Figura IV-4. Fluxograma da técnica de seleção do número ótimo de neurônios pela validação cruzada dinâmica (Sartori, 2012).

A técnica consiste na divisão dos dados disponíveis em Nc conjuntos. Cada grupo de conjuntos, exceto o i -ésimo, será utilizado para treinar uma rede diferente e o i -ésimo conjunto será utilizado para simular as redes treinadas. Após a simulação, o erro de validação, SSE_{sim} , de cada i -ésima rede é somado e o erro quadrático médio é calculado. O processo é repetido para cada número de neurônio escolhido para a rede. O número ótimo de neurônios será o correspondente ao menor erro quadrático médio. A principal diferença deste método para os demais utilizados na literatura é a forma com que os dados são utilizados. A validação cruzada dinâmica se propõe a utilizar todos os dados disponíveis, de forma a extrair o máximo de informações a respeito do processo que estes dados possam conter, ao passo que as outras técnicas não apresentam esta preocupação.

Uma vez selecionado o número de neurônios da camada intermediária, resta o treinamento e validação da estrutura final. O treinamento consiste na estimação dos parâmetros da rede: pesos e *bias*. Tais parâmetros são estimados através de um problema de otimização. O problema de estimação de parâmetros de uma rede neural encontra-se vastamente estudado na literatura, sendo o algoritmo *backpropagation* de Levenberg-Marquardt uma referência para a resolução de tal problema. Desta forma, este algoritmo foi utilizado neste trabalho.

IV.3.1. Seleção das variáveis

Conforme apresentado anteriormente, a abordagem Multi-MISO foi empregada para o desenvolvimento dos modelos. Desta forma, dois modelos neurais foram desenvolvidos, um para a predição do índice de fluidez e outro para a predição da densidade. Assim, é preciso selecionar as variáveis de entrada para cada um dos modelos. O processo em estudo foi detalhado no **Capítulo II**, onde os efeitos das variáveis de entrada nas saídas foram apresentados. Com base neste estudo, foi verificado que a concentração de hidrogênio (H₂) na alimentação tem um forte impacto no índice de fluidez da resina produzida. Já a densidade tem uma grande sensibilidade

em relação à concentração de comonômero (CM) alimentado. Além disto, as concentrações de eteno e catalisador também exercerem influência nestas variáveis. Desta forma, a estrutura final do analisador virtual pode ser representada pela **Figura IV-5**.

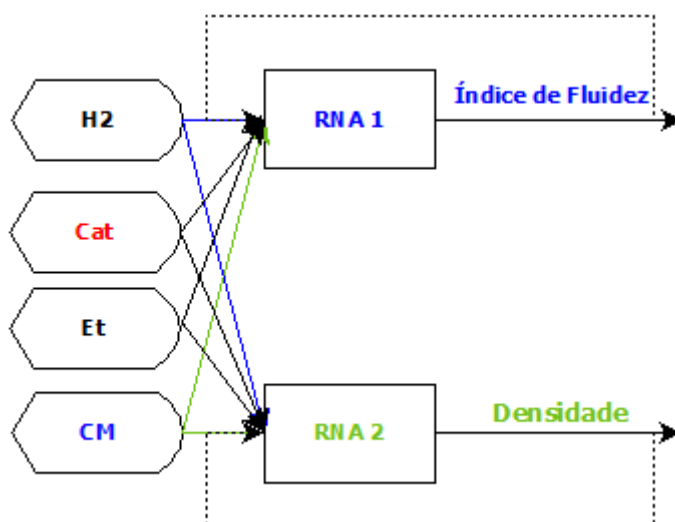


Figura IV-5. Representação esquemática do modelo Multi-MISO proposto para a predição do MI e densidade.

IV.3.2. Treinamento e validação dos modelos

Conforme apresentado anteriormente, a medição do MI e densidade do polietileno é um problema encontrado no processo em estudo. Tal problema está relacionado com a baixa frequência de medição destas variáveis e suas rápidas dinâmicas. Para solucionar o problema em estudo, uma das propostas deste trabalho é o desenvolvimento de dois analisadores virtuais para a predição das propriedades do polímero produzido no processo em estudo. Existem duas fontes de informações a respeito do comportamento do processo em estudo. Uma fonte é o histórico de operação desta planta, **Capítulo II**. A outra é o modelo fenomenológico do processo, que foi apresentado e validado no **Capítulo III** deste trabalho. Conforme concluído no **Capítulo III**, o modelo

fenomenológico do processo é capaz de representar não apenas a operação estacionária, mas também a dinâmica das variáveis, inclusive as propriedades do polímero. Porém, as medições de índice de fluidez e densidade não apresentam as informações a respeito do estado transiente. Desta forma, para o desenvolvimento dos analisadores, a melhor opção é utilizar os dados gerados pelo modelo fenomenológico.

Todos os dois conjuntos de dados da planta apresentados no **Capítulo II** foram utilizados para o desenvolvimento dos analisadores. Primeiramente os conjuntos foram utilizados para simular o processo através do modelo fenomenológico. Em seguida, as respostas do modelo em conjunto com as entradas dos conjuntos formaram a base de dados final que aqui será empregada de acordo com o algoritmo de validação cruzada dinâmica detalhado na **Figura IV-4**. Para a validação cruzada simples, método tradicional, os conjuntos foram utilizados conforme suas funções, conjunto de estimação para estimar os parâmetros das redes e conjunto de validação para validar a rede. As entradas do processo selecionadas para o desenvolvimento das redes estão representadas nas **Figura IV- 6** e **Figura IV- 7**.

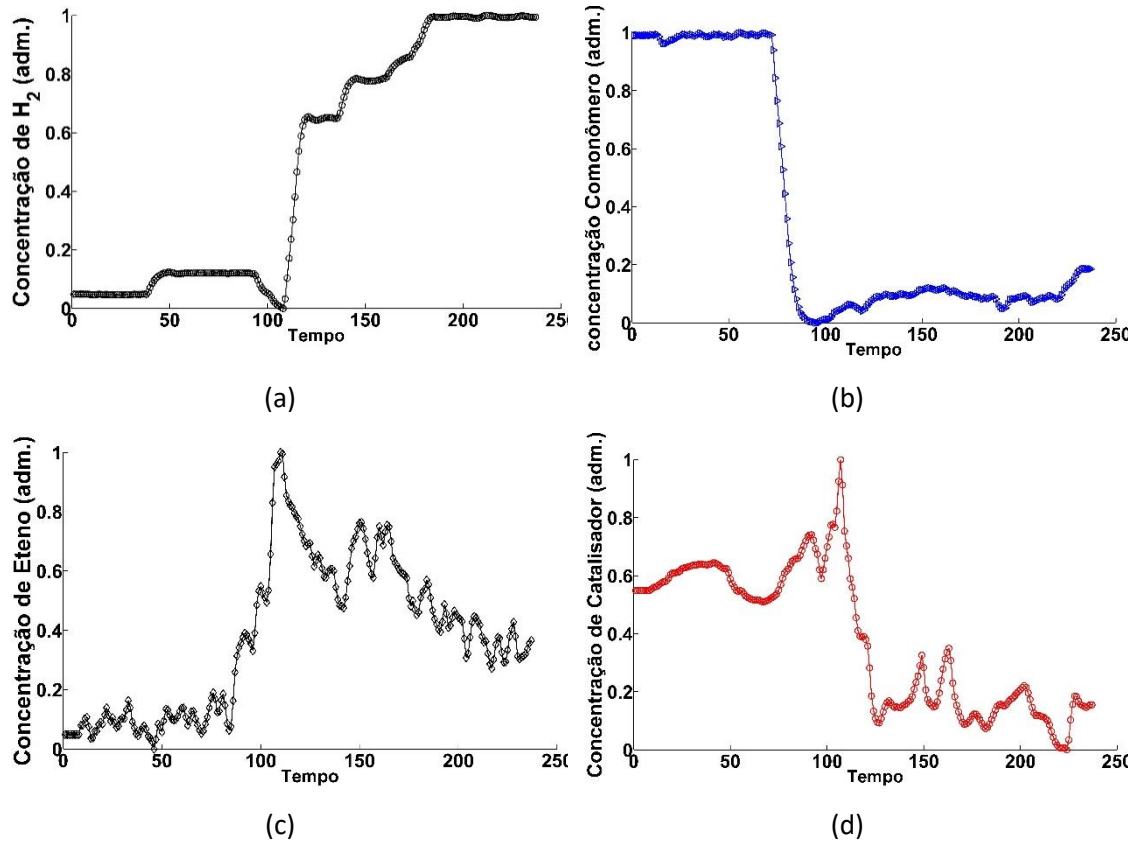


Figura IV- 6. Conjunto de estimação. (a) Concentração de hidrogênio, (b) concentração de comonômero, (c) concentração de eteno e (d) concentração de catalisador.

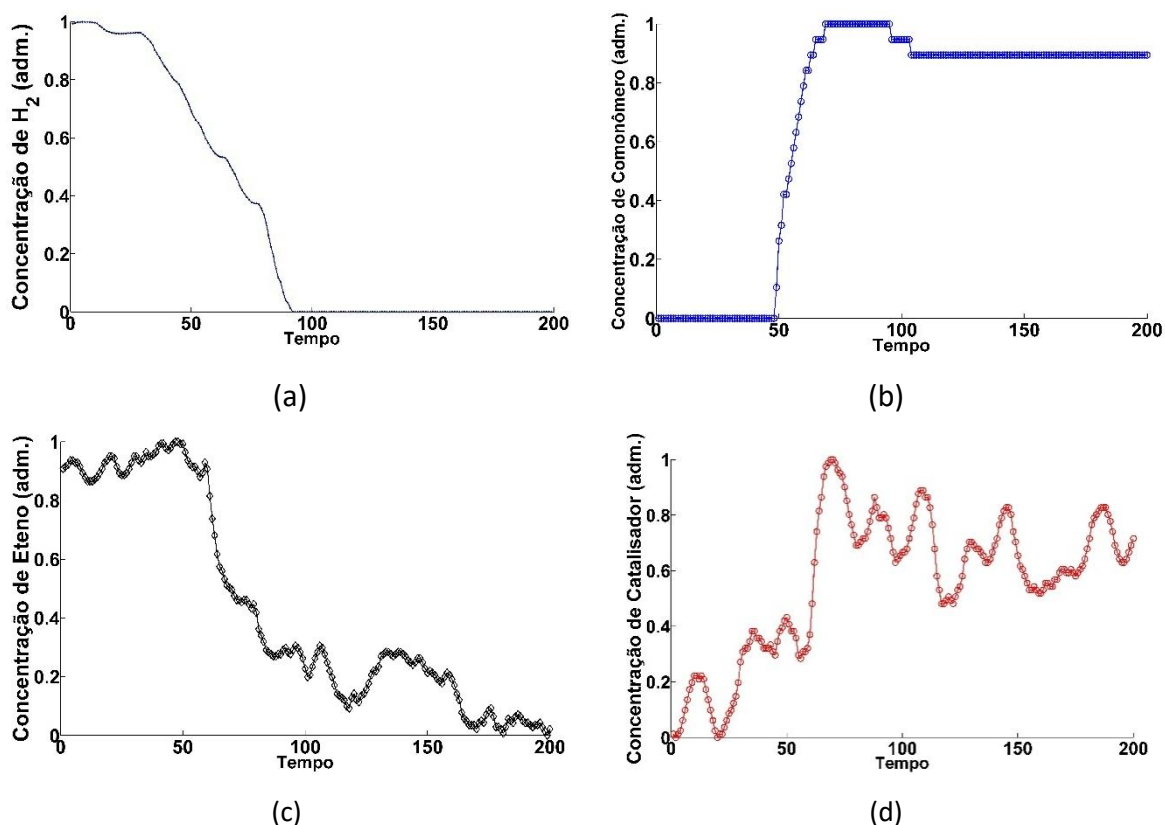


Figura IV- 7. Conjunto de validação. (a) Concentração de hidrogênio, (b) concentração de comonômero, (c) concentração de eteno e (d) concentração de catalisador.

Os resultados do modelo fenomenológico foram gerados a partir da simulação deste modelo para as condições operacionais dos conjuntos de dados, **Figura IV- 6 e Figura IV- 7**. Desta forma, foi gerada uma base de dados com 450 pontos.

IV.4. Resultados

Dois analisadores virtuais foram desenvolvidos conforme a metodologia aqui descrita. Cada analisador é baseado em um sistema Multi-MISO de redes neurais, um para prever o índice de fluidez, e outro para a densidade do polímero produzido. Nesta seção os resultados obtidos são apresentados. Primeiramente são discutidos os resultados obtidos com o emprego dos métodos de seleção de estrutura. Assim, o

melhor método para a arquitetura das redes será selecionado. Posteriormente são apresentadas as predições dos modelos desenvolvidos.

IV.4.1. Estrutura das redes

Para testar os métodos de seleção do número de neurônios, foram gerados dois modelos neurais para cada uma das propriedades. Um modelo a partir da validação cruzada dinâmica e o outro modelo a partir da validação cruzada simples. Tais modelos foram desenvolvidos a partir dos dados gerados pelo modelo fenomenológico com os conjuntos de dados operacionais. Foram adotados alguns critérios para realizar a comparação entre os métodos: erro de validação e número de neurônios. O erro de validação, Err_{val} , é igual ao somatório do quadrado das diferenças entre a predição da rede e os valores apresentados pelo conjunto de validação. O número de neurônios, NN, é o número de nodos correspondente ao menor erro de validação e terá um impacto direto no número de parâmetros de uma rede. A **Tabela IV-2** apresenta os resultados obtidos para os dois modelos a partir de cada um dos métodos.

Tabela IV-2. Comparação das redes desenvolvidas a partir dos diferentes métodos de validação.

	Densidade		Índice de Fluides	
	VCD	VS	VCD	VS
Err_{val}	2.32E-8	3.24E-8	0.0827	0.177
NN	8	14	2	2

Os resultados demonstram que a validação cruzada dinâmica apresenta melhores resultados quando comparada com a validação simples. Para o caso do MI, apesar de apresentar o mesmo número ótimo de neurônios, o modelo obtido pela VCD apresenta um menor erro de validação. Para o caso da densidade, ao analisar o número de neurônios, o número obtido a partir da validação cruzada dinâmica é bastante inferior

ao número obtido a partir da validação cruzada simples, e ainda apresenta um desempenho superior. Na modelagem empírica baseada em redes neurais, o número de neurônios é um ponto delicado. Quanto maior este número, maior o número de parâmetros. Uma rede com um número excessivo de parâmetros poderá gerar problemas de sobre-estimação, conforme descrito por Schenker e Agarwal (1996). Tal problema é devido à modelagem de ruídos de informação que estão contidos nos dados. A modelagem destes ruídos é indesejada, uma vez que se trata de informações externas ao fenômeno em estudo. Além disso, uma rede com um número excessivo de parâmetros poderá conduzir a um problema mais complexo de otimização na etapa de estimação. Desta forma, os resultados indicam que, para o caso em estudo, mesmo com um grande número de dados, a validação cruzada dinâmica é o método mais indicado para a seleção do número de neurônios do modelo.

IV.4.2. Predições dos modelos

Conforme apresentado no item anterior, a validação cruzada dinâmica apresentou melhores resultados quando comparada com a validação simples. Desta forma, os modelos desenvolvidos no item anterior a partir da VCD foram utilizados como analisadores virtuais. Nesta seção a capacidades de predição destes analisadores virtuais será analisada.

Na **Figura IV-8** é possível observar a predição dos analisadores virtuais desenvolvidos a partir da validação cruzada dinâmica. Nota-se que os analisadores representam com precisão os dados experimentais, sendo que os desvios percentuais máximos são de ordem 10^{-4} . Desta forma, os analisadores podem ser utilizados como ferramentas de medição em tempo real destas propriedades. Os dados apresentados na **Figura IV-8** corroboram a conclusão do **Capítulo III**, ou seja, os modelos são capazes de prever a dinâmica do processo.

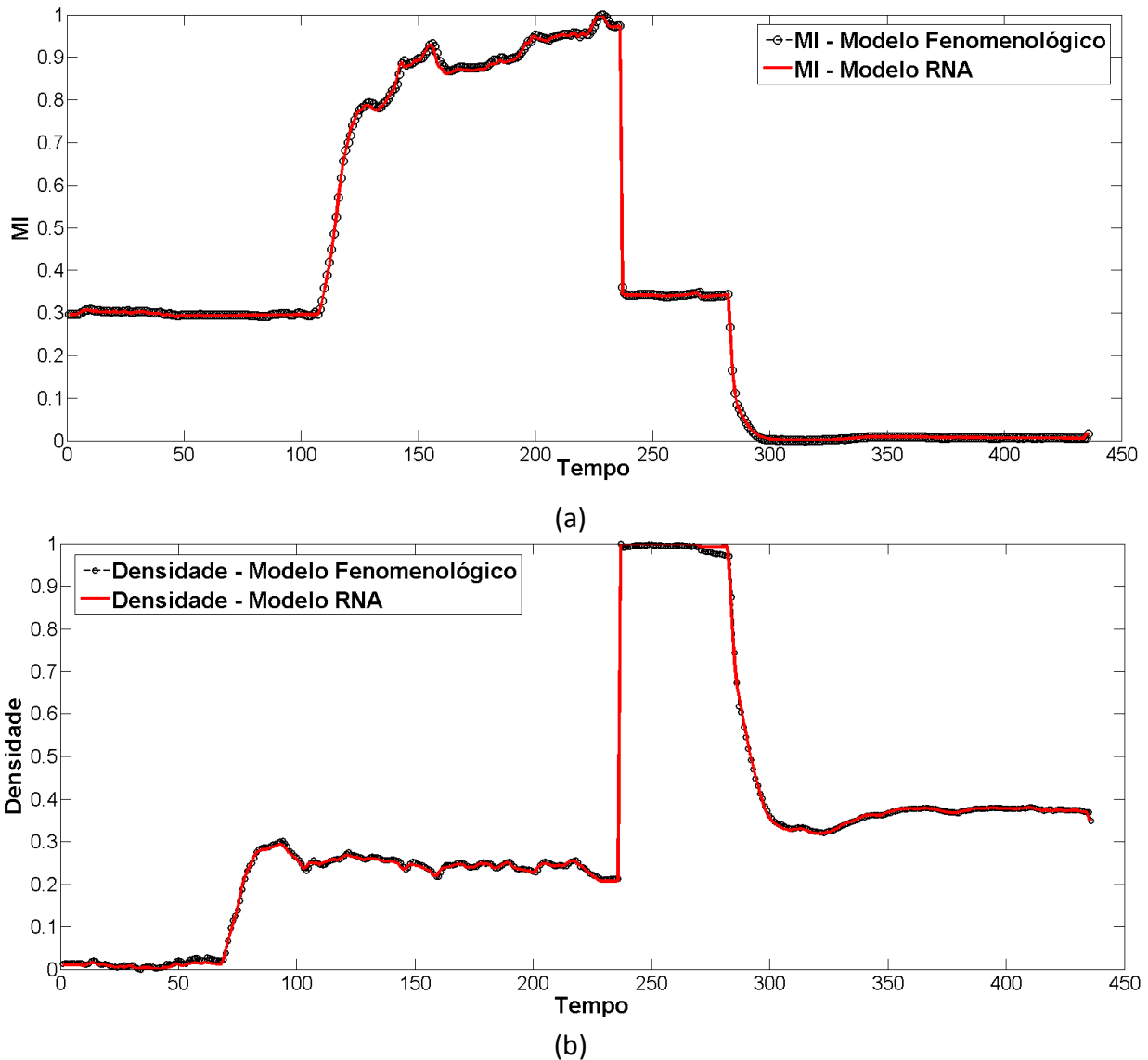


Figura IV-8. Predições das RNA validadas: (a) MI; (b) Densidade.

Como foi apresentado no **Capítulo II**, o processo em estudo faz uso de um analisador virtual para a predição do índice de fluidez e da densidade da resina produzida. Porém, tal analisador foi desenvolvido a partir do histórico de dados obtidos através de análises laboratoriais da resina produzida. Tais análises são realizadas em um intervalo de aproximadamente duas horas, o que gera um elevado tempo morto entre as medições. Assim, um modelo desenvolvido a partir destes dados irá apresentar deficiência na predição do comportamento dinâmico das variáveis. Visando verificar as afirmações anteriores, os analisadores aqui desenvolvidos foram comparados com os utilizados atualmente na planta. A **Figura IV- 9** compara as predições do analisador virtual aqui

proposto e do analisador utilizado na planta com os dados do processo. Os dados referentes aos valores do analisador utilizado na planta foram fornecidos juntamente com o histórico do processo.

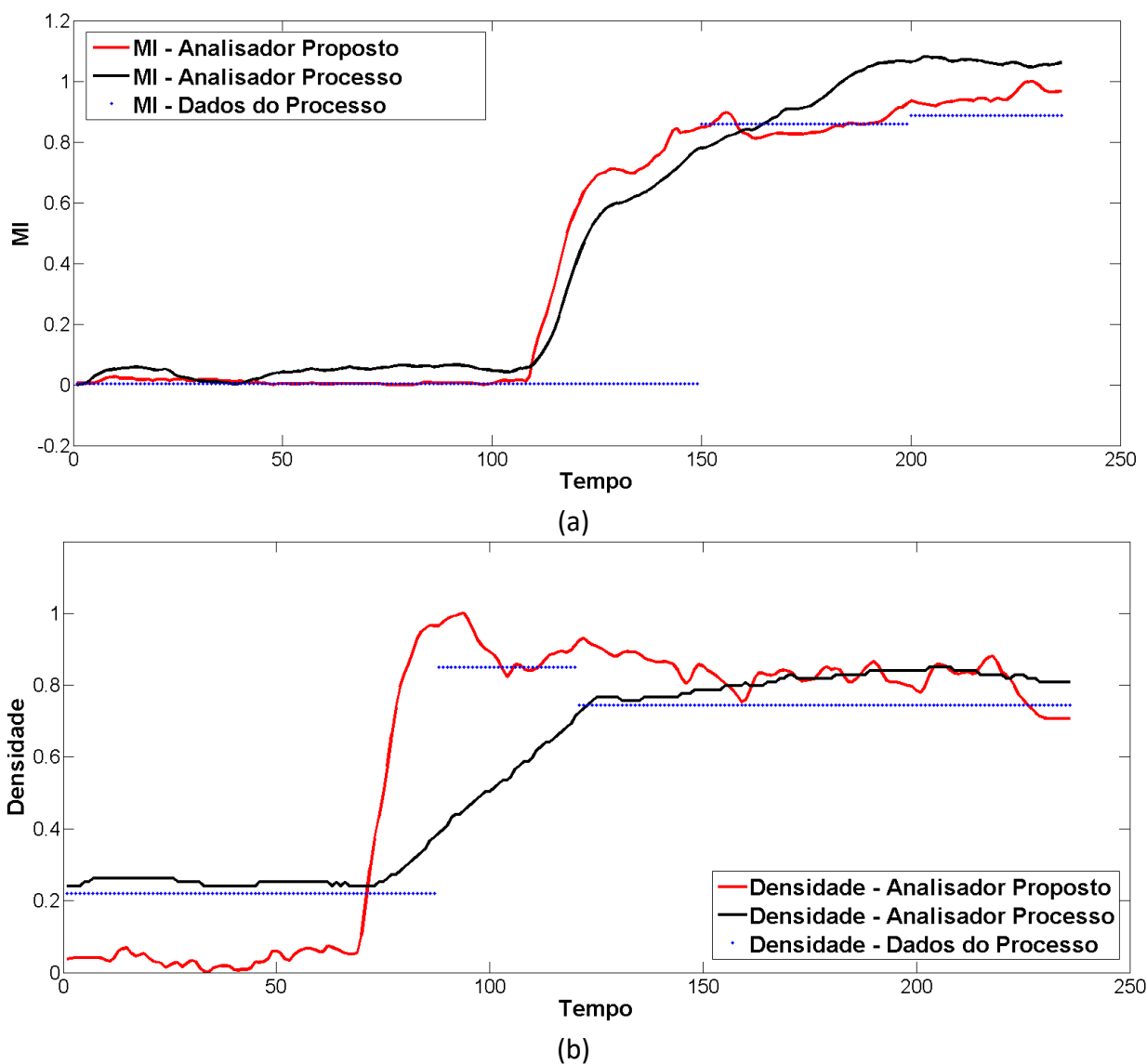


Figura IV- 9. Comparação entre as previsões do analisador proposto e do analisador do processo com os dados do processo: (a) MI; (b) Densidade.

A partir da **Figura IV- 9**, é possível observar que, para ambos as propriedades, índice de fluidez e densidade, o analisador utilizado no processo apresenta uma tendência de aproximação quase que linear entre os patamares na transição das propriedades (no

caso da densidade um pequeno patamar intermediário é inclusive “ignorado” pelo analisador utilizado no processo). Porém, se observarmos os dados de entrada do processo, **Figura IV- 6**, verifica-se um comportamento diferente e não-linear das variações nas entradas. Espera-se que tal comportamento seja representado nas saídas do processo, conforme o analisador aqui proposto representa. Conforme dito anteriormente, o analisador do processo foi desenvolvido a partir de dados laboratoriais, que estão associados a um longo tempo morto de medição. Isto justifica a sua deficiência de representatividade do comportamento transiente do processo. Por sua vez, o analisador aqui proposto foi desenvolvido a partir do modelo fenomenológico validado, de modo a representar o comportamento dinâmico do processo. A diferença entre os dois analisadores é notória na **Figura IV- 9**.

Finalmente, a **Tabela IV-3** mostra a consistência qualitativa tanto do modelo validado quanto do analisador virtual desenvolvido, visto que ambos prevêem as mesmas relações de causa e efeito entre entradas e saídas observadas experimentalmente.

Tabela IV-3. Sinais de ganhos estacionários das relações entre as entradas do processo e as propriedades: experimental; modelo fenomenológico validado; e analisador virtual desenvolvido.

		Entradas do Processo			
	Propriedades	Concentração de Monômero	Concentração de Hidrogênio	Concentração de Catalisador	Concentração de Comonômero
Experimental	MI	↑	↑	↑	↑
	Densidade	↑	↑	↑	↓
Modelo Fenomenológico	MI	↑	↑	↑	↑
	Densidade	↑	↑	↑	↓
Analisador Virtual - RN	MI	↑	↑	↑	↑
	Densidade	↑	↑	↑	↓

↑- Relação direta
 ↓- Relação inversa

IV.5. Conclusões

A seleção do número de neurônios de uma rede neural é um problema ainda em aberto na literatura. Diversas metodologias são apresentadas, porém a grande maioria delas não leva em consideração a utilização de toda a informação disponível. Para este fim, a metodologia da validação cruzada dinâmica foi proposta por Schenker e Agarwal (1996). Apesar de a metodologia ter sido proposta há mais de uma década, poucos trabalhos a utilizam. Além disso, a metodologia foi proposta para casos em que há apenas poucos dados disponíveis. No presente trabalho, a validação cruzada dinâmica foi empregada para um caso em que há uma base de dados aproximadamente 20 vezes superior à utilizada em Schenker e Agarwal (1996). O método foi comparado com a validação cruzada simples, bastante utilizada na literatura. Os resultados demonstraram que a validação cruzada dinâmica conduziu a uma estrutura com um menor número de parâmetros e um menor erro de validação do que a estrutura gerada a partir da validação cruzada simples. Assim, é possível concluir que, para o caso em estudo, a validação cruzada dinâmica é o método mais indicado para o desenvolvimento dos modelos.

Por fim, os analisadores aqui desenvolvidos foram comparados com os analisadores utilizados na planta. Foi possível verificar que o comportamento do analisador virtual do processo não está totalmente coerente com as variações observadas na alimentação do processo. Por outro lado, os analisadores aqui desenvolvidos estão de acordo com tais variações, indicando uma melhor representação da dinâmica deste processo. Pode-se concluir que o desenvolvimento do analisador com base apenas nos dados laboratoriais não é suficiente quando se deseja observar o comportamento transiente do sistema.

A proposta final é o emprego deste modelo *online* na planta para a predição das duas propriedades a partir das entradas do processo. Os resultados deste capítulo demonstram que a técnica da validação cruzada dinâmica possibilitou o desenvolvimento dos analisadores virtuais com uma predição muito precisa. Além disso, o analisador desenvolvido a partir dos dados fenomenológico apresenta-se capaz de

solucionar o problema da medição dos parâmetros de qualidade e representar seus comportamentos dinâmicos.

CAPÍTULO V. CONTROLE DE QUALIDADE

V.1. Introdução

O rápido crescimento do consumo dos plásticos alavancou a produção dos polímeros, e a cada dia este mercado torna-se mais exigente quando se trata da qualidade dos seus produtos. Com o maior rigor de seus clientes e a necessidade de maximizar os lucros, os produtores vêm-se obrigados a implementar novos sistemas de produção ou desenvolver estratégias de controle capazes de promover a produção de um produto que atenda às especificações do mercado e concomitantemente forneça o máximo lucro possível. Daí surge a necessidade do desenvolvimento de uma estratégia de controle de qualidade para o processo em estudo.

Este capítulo tem como objetivo comparar diferentes estratégias de controle avançado para o controle de qualidade na copolimerização do eteno. Primeiramente é apresentada uma breve revisão bibliográfica a respeito das estratégias de controle avançado escolhidas. Em seguida, a metodologia utilizada para o desenvolvimento das malhas de controle é descrita. Os resultados obtidos e as conclusões são apresentados ao final.

V.2. Controle de processos de polimerização

O controle de reatores de polimerização apresenta alguns desafios, pois, além da necessidade de se controlar variáveis frequentemente medidas como temperatura e pressão, faz-se necessário controlar alguns parâmetros de qualidade, como densidade

e índice de fluidez, cuja medição costuma ser infrequente e com elevado tempo morto. O problema da medição dos parâmetros de controle do processo foi discutido anteriormente nos **Capítulo III** e **Capítulo IV**. Um modelo baseado em redes neurais artificiais foi desenvolvido de forma a atuar como analisador virtual na planta, resolvendo assim o problema da medição. Porém, a questão relacionada ao controle destas variáveis ainda continua em aberto.

Os processos de polimerização são caracterizados por serem sistemas multivariáveis, não lineares e com restrições. Tais características tornam o controle destes tipos de processo um desafio. Assim, para o controle de tais casos, o controle preditivo baseado em modelos (*MPC - Model Predictive Control*) é proposto na literatura por diversos autores (Alhamad et al., 2005; Embiruçu, 1998; Freitas, 2012; Helbig e Marquardt, 1998). Embiruçu et al. (1996) apresentam uma completa revisão bibliográfica a respeito do controle em processos de polimerização, focando nos sistemas de controle não linear, controle adaptivo e controle preditivo. Segundo Martins et al. (2014), em processos industriais com dinâmicas complexas, fortes interações entre variáveis e restrições econômicas e operacionais justifica-se a implementação de estratégias de controle avançadas no lugar das tradicionais.

Após a revisão bibliográfica notou-se que a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura, que abordam o controle de qualidade de processos de polimerização, utiliza o controle avançado baseado em modelos não lineares. A **Tabela V-1** apresenta um levantamento de alguns trabalhos produzidos na última década com o foco no controle de processos de polimerização aplicando técnicas de controle avançado. Dentre os trabalhos relacionados, dois tratam do controle de produção e os demais abordam o controle de qualidade. Na **Tabela V-1** encontram-se destacados os trabalhos mais recentes que utilizam sistemas de controle avançado não lineares e aqueles que empregam modelos lineares em uma malha de controle avançada.

Tabela V-1. Trabalhos com o foco em controle avançado para processos de polimerização.

Autores	Ano de Publicação	Estratégia de Controle	Polímero	Variáveis Controladas	Modelo	Planta
Shamiri et al.	2013	MPC	PP	T/Ra	NM	L
Alvarez e Odloak	2012	RIMPC	PS	Mw/T	LM	L
Freitas	2012	MPC	PE	MI/Ds	LM	I
Ali et al.	2010	NMPC	PE	Mw	NM	L
Fontes e Mendes	2009	NMPC	PE	Mw/FC/T	NM	I
Prasad et al.	2002	NMPC	PS	Mw/Ot	NM	L
Seki et al.	2001	NMPC/MPC	PE/PS	Ra/Ot	NM/LM	I

MPC – Controle preditivo tradicional	PE – Polietileno
RMPC – Controle preditivo robusto	PP – Polipropileno
NMPC – Controle preditivo não linear	PS – Poliestireno
L – Laboratorial/Modelo	Mw – Peso molecular em massa
I – Industrial	FC – Fração de comonômero incorporada
T – Temperatura	Ra – Taxa de produção
NM – Modelo não linear	Ot - Outras
LM – Modelo linear	

O fato de que a grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura aborda sistemas de controle avançado não linear deve-se às características relacionadas à produção de polímeros. Processos de polimerização apresentam mudanças frequentes nas condições operacionais para a produção de resinas com diferentes especificações. Modelos lineares são limitados para retratar estes diferentes cenários, de forma que é comum a utilização de modelos não lineares nos sistemas de controle avançado listados. Seki et al. (2001), ao comparar o MPC linear com o não linear, concluíram que o segundo apresentou melhor desempenho. Apesar de muitos autores reportarem o bom desempenho dos sistemas de controle não linear para processos de polimerização (Fontes e Mendes, 2009; Ali et al., 2010; Prasad et al., 2002; Seki et al., 2001), estas estratégias em geral apresentam a limitação de não garantir a estabilidade do sistema. A estabilidade de uma estratégia de controle avançado está relacionada com a garantia

de solução do problema de otimização do controlador (Mayne et al., 2000). Em um MPC com estabilidade garantida significa que o controlador irá alcançar o ponto ótimo global independentemente dos parâmetros deste controlador. Existem diversas estratégias para a garantia da estabilidade de um sistema de controle, e entre estas se pode destacar a reformulação da função custo do controlador em uma função de Lyapunov (Diehl et al., 2011).

Dentre as estratégias de controle avançado com estabilidade garantida desenvolvidas na literatura pode-se destacar o controle preditivo de horizonte de predição infinito baseado em modelos (IH MPC – *Infinite Horizon Model Predictive Control*). O IH MPC foi proposto pela primeira vez por Rawlings e Muske (1993), que utilizaram as funções de Lyapunov para garantir a estabilidade do controlador. Rodrigues e Odloak (2003) desenvolvem uma nova estratégia de IH MPC para lidar com o problema de sistemas com pólos integradores e grandes distúrbios externos. Até o conhecimento do autor, não foram encontrados na literatura trabalhos que abordem a aplicação desta estratégia na solução de problemas industriais, o que inclui reatores de polimerização. Desta forma, uma das contribuições desta dissertação é a aplicação do IH MPC para um caso industrial de polimerização, utilizando o modelo fenomenológico validado no **Capítulo III** para a identificação da função transferência do processo, e comparação com outras estratégias de controle, o MPC tradicional e o RIH MPC (*Robust Infinite Horizon Model Predictive Control*, controle preditivo robusto baseado em modelos).

Apesar de o IH MPC ser uma estratégia de controle com estabilidade garantida, ela ainda apresenta a limitação de utilizar modelos lineares para realizar a predição das variáveis controladas. O controle preditivo robusto baseado em modelos (RIH MPC), proposto pela primeira vez por Badgwell (1997), é uma alternativa para superar esta limitação. O RIH MPC é uma extensão do modelo de IH MPC proposto por Rawlings e Muske (1993), por considerar incertezas relacionadas ao modelo de predição. Os autores provam que o controlador terá estabilidade garantida quando a planta assumir um dos modelos considerados pelo controlador. O RIH MPC foi desenvolvido apenas para o caso regulador, mas foi estendido por Odloak (2004) para os demais casos. O RIH MPC assume que o modelo ideal para um processo encontra-se em um determinado

conjunto de modelos, onde cada um destes modelos corresponde a uma determinada condição operacional (Martins et al., 2013). Desta forma, o RIHMPC apresenta-se como solução para o problema do controle de processos que operam em diferentes faixas, como é o caso dos processos de polimerização.

O RIHMPC foi aplicado para o caso industrial do controle de uma planta de craqueamento catalítico em leito fluidizado em Martins et al. (2014). No trabalho citado três funções de transferência foram identificadas a partir de experimentos feitos no processo, a fim de representar as possíveis condições de operação do sistema. O sistema apresentado era composto por quatro variáveis controladas e cinco manipuladas. O RIHMPC, ao ser comparado com o MPC convencional (estratégia utilizada na prática industrial), apresentou melhor desempenho. Em Alvarez e Odloak (2012) os autores aplicam o RIHMPC para o caso da produção do poliestireno integrada com uma camada de otimização em tempo real (RTO). Os modelos empíricos utilizados pelo controlador foram identificados a partir de testes realizados em um modelo fenomenológico disponível. As simulações do sistema proposto pelos autores demonstraram que a estratégia foi capaz de maximizar a taxa de produção sem prejudicar a qualidade do polímero produzido. Porém, não foram encontrados mais trabalhos com aplicações práticas na indústria. A pesquisa bibliográfica indicou que os demais trabalhos publicados a respeito do tema tiveram o foco no desenvolvimento desta técnica, com aplicações em modelos bem conhecidos apenas em nível de testes do sistema de controle proposto. Isto se deve ao fato do RIHMPC ser uma técnica recentemente desenvolvida, que ainda requer estudos com casos práticos, o que é o foco deste trabalho. Também não foram encontrados outros trabalhos na literatura que abordem a aplicação do RIHMPC em processos de polimerização. Assim, uma das contribuições deste trabalho é a aplicação do RIHMPC ao controle de qualidade de um processo de polimerização real, com funções transferência identificadas a partir do modelo fenomenológico do processo em estudo. Outra contribuição é a comparação desta estratégia com outras estratégias, o MPC tradicional e o IHMPC.

Desta forma o objetivo deste capítulo é aplicar a estratégia de controle avançada convencional, o MPC, e compará-la com o IHMPC e com o RIHMPC, propondo, entre

estas, a melhor estratégia para o controle de qualidade do polietileno linear de baixa densidade produzido na planta em estudo.

V.3. Estratégias de controle

As estratégias de controle da família dos MPC baseiam-se nas previsões futuras das saídas do processo em um determinado horizonte, p , chamado horizonte de previsão. As saídas previstas, $y(k + 1|k)$, dependem dos valores passados das saídas e entradas e dos valores futuros das variáveis manipuladas. Para um determinado horizonte de controle, m , os valores futuros das variáveis manipuladas (MV) são calculados. O cálculo destes valores é feito por otimização, a qual estará sujeita às restrições do processo. Tais restrições têm como finalidade manter as variáveis de saída em um determinado valor ou faixa desejável. Esta faixa é definida de acordo com as necessidades econômicas e operacionais do processo. A cada instante de amostragem, k , os valores das variáveis manipuladas são enviados para a planta e uma nova otimização é feita (Camacho, 2007). A **Figura V-1** apresenta uma representação geral do funcionamento da estratégia de controle preditivo baseado em modelo.

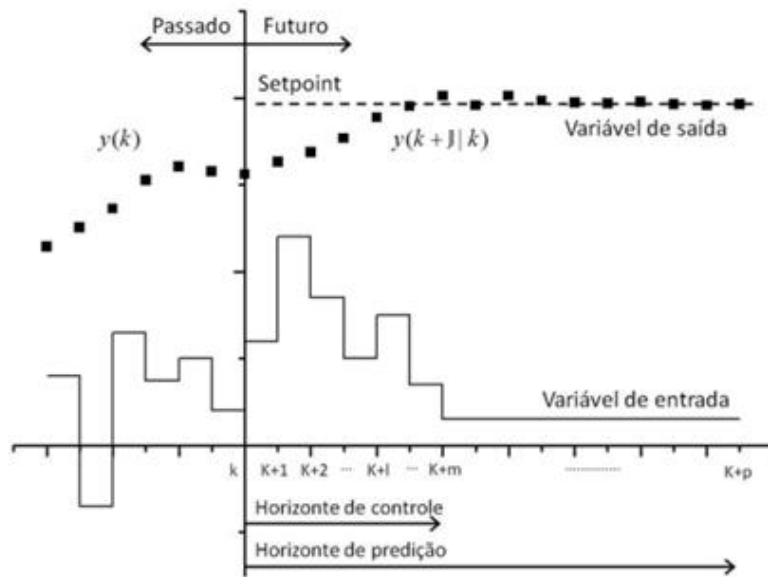


Figura V-1. Representação geral da estratégia de controle preditivo baseado em modelos (Agachi et al., 2007).

Conforme mencionado na introdução, três estratégias de controle serão comparadas: o MPC convencional, o IHMPC e o RIHMPC. Todas estas são formuladas com base em modelos no espaço de estados com a seguinte forma geral:

$$x(k + 1) = Ax(k) + B\Delta u(k) \tag{V.1}$$

$$y(k) = Cx(k) \tag{V.2}$$

onde $x(k + 1)$ é o estado no instante $k + 1$, calculado a partir do estado atual, $x(k)$, das variações nas entradas, $\Delta u(k)$, e das matrizes de coeficientes, A e B . O valor da variável medida ou variável de saída do processo, $y(k)$, é calculado a partir do estado atual e da matriz C . É válido observar que, em alguns casos, as medições dos estados podem não ser possíveis. Porém, é possível calcular o estado atual a partir das medições das variáveis de saída através de um estimador, como por exemplo o filtro de Kalman.

V.3.1. MPC convencional

O MPC linear convencional é uma estratégia bem conhecida na literatura, capaz de lidar com diversos problemas de controle. A principal vantagem da estratégia de controle MPC é sua abordagem global do problema de controle, considerando múltiplas entradas e múltiplas saídas, em vez de lidar com as interações entres as variáveis individualmente, como fazem as estratégias clássicas de controle (Camacho, 2007; Freitas, 2012; Darby e Nikolaou, 2012). A formulação do MPC consiste na resolução de um problema de otimização na forma incremental, que pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\min_{\Delta u} V(k) = \sum_{j=1}^p \|y(k+j|k) - y_{sp}\|_Q^2 + \sum_{j=0}^{m-1} \|\Delta u(k+j|k)\|_R^2 \quad (V.3)$$

s.a.:

$$\Delta u(k+j) \in \mathbb{U}, \quad (V.3a)$$

$$\mathbb{U} = \begin{cases} -\Delta u_{max} \leq \Delta u(k+j) \leq \Delta u_{max} \\ \Delta u(k+j|k) = 0, \forall j \geq m \\ -u_{min} \leq u(k-1) + \sum_{i=1}^j u(k+i|k) \leq u_{max} \end{cases} \quad (V.3b)$$

onde p é o horizonte de predição, m é o horizonte de medição, Δu é o movimento da variável manipulada, ou seja, a diferença entre a entrada anterior e a presente e Q e R são matrizes diagonais positivas definidas que representam os pesos dos repectivos termos na função objetivo. As matrizes de pesos, o horizonte de predição e o horizonte de controle são os parâmetros de sintonia do MPC.

V.3.2. MPC de horizonte de predição infinito (IH MPC)

A formulação do IH MPC é baseada na função objetivo do MPC convencional, sendo que a principal diferença é o horizonte de predição infinito. A formulação do IH MPC, de acordo com Odloak (2004), pode ser representada por:

$$\begin{aligned} \min_{\Delta u} V(k) = & \sum_{j=0}^m \|y(k+j|k) - y_{sp} - \delta_{y,k}\|_Q^2 \dots \\ & + \sum_{j=0}^{m-1} \|\Delta u(k+j|k)\|_R^2 + \|\delta_{y,k}\|_{S_y}^2 + \|x^d(k+m|k)\|_{\bar{Q}}^2 \end{aligned} \quad (V.4)$$

s. a.:

$$\Delta u(k+j) \in \mathbb{U}, \quad (V.5a)$$

$$\mathbb{U} = \begin{cases} -\Delta u_{max} \leq \Delta u(k+j) \leq \Delta u_{max} \\ \Delta u(k+j|k) = 0, \forall j \geq m \\ -u_{min} \leq u(k-1) + \sum_{i=1}^j u(k+i|k) \leq u_{max} \end{cases} \quad (V.5b)$$

$$x^s(k+n|k) - y_{sp} - \delta_{y,k} = 0$$

onde $\delta_{y,k}$ é o vetor de variáveis de folga introduzidas no problema de controle para ampliar a região viável de controle, S_y é a matriz diagonal positiva definida dos pesos associados à parcela do vetor de folga e \bar{Q} é a matriz de pesos terminais calculada pela equação de Lyapunov do sistema. No caso do IH MPC, os parâmetros a serem sintonizados são as matrizes de pesos e o valor do horizonte de controle.

V.3.3. MPC robusto (RIH MPC)

A formulação do MPC robusto é apresentada por Badgwell (1997) e Odloak (2004). Esta estratégia foi desenvolvida a partir do IH MPC com o objetivo de levar em

consideração a incerteza do modelo utilizado. A lei de controle para o caso de RIHMPC tem por base a resolução do seguinte problema de otimização:

$$\min_{\Delta u_k, \delta_{y,k}(\Theta_{n=1,\dots,L})} V_k(\Theta_N) = \sum_{j=0}^{m+p} \left\| y_N(k+j|k) - y_{sp,k}(\Theta_N) - \delta_{y,k}(\Theta_N) \right\|_{Q_y}^2 + \left\| x_N^d(k+m+p|k) \right\|_{\bar{Q}(\Theta_N)}^2 + \sum_{j=0}^{m-1} \left\| \Delta u(k+j|k) \right\|_R^2 + \left\| \delta_{y,k}(\Theta_N) \right\|_{S_y}^2 \quad (\text{V.6})$$

s. a.:

$$x_n^s(k+m+p|k) - y_{sp,k} - \delta_{y,k}(\Theta_n) = 0, \quad n = 1, \dots, L \quad (\text{V.7a})$$

$$\bar{Q}(\Theta_n) = F^T(\Theta_n) \Psi^T Q_y \Psi F(\Theta_n) + F^T(\Theta_n) \bar{Q}(\Theta_n) F(\Theta_n), \quad n = 1, \dots, L \quad (\text{V.7b})$$

$$V_k(\Theta_n) \leq \tilde{V}_k(\Theta_n), \quad n = 1, \dots, L \quad (\text{V.7c})$$

onde $\tilde{\delta}_{y,k}(\Theta_{n=1,\dots,L})$ é a pseudo-váriavel de folga intruduzida para considerar a resposta de todos os modelos do grupo Ω .

V.4. Projeto das malhas de controle

Como visto no **Capítulo II**, as principais propriedades que caracterizam a qualidade desta resina são o índice de fluidez (MI - *Melt Index*) e a densidade, logo essas duas propriedades deverão ser as variáveis controladas da malha de controle. Para resolver o problema da baixa frequência de medição destas variáveis, os analisadores virtuais são comumente utilizados (Freitas, 2012; Gonzaga et al., 2009; Ohshima e Tanigaki, 2000; Sharmin et al., 2006). O **Capítulo IV** desenvolveu um analisador virtual baseado em redes neurais artificiais (RNA) para a predição das propriedades, de forma que a malha de controle é proposta conforme a **Figura V-2**. Trabalhos anteriores demonstraram que as concentrações de hidrogênio e de comonômero na alimentação são as variáveis que mais influenciam o MI e a densidade, respectivamente (Embiruçu, 1998; Pontes et al., 2011b), logo estas são as duas variáveis manipuladas.

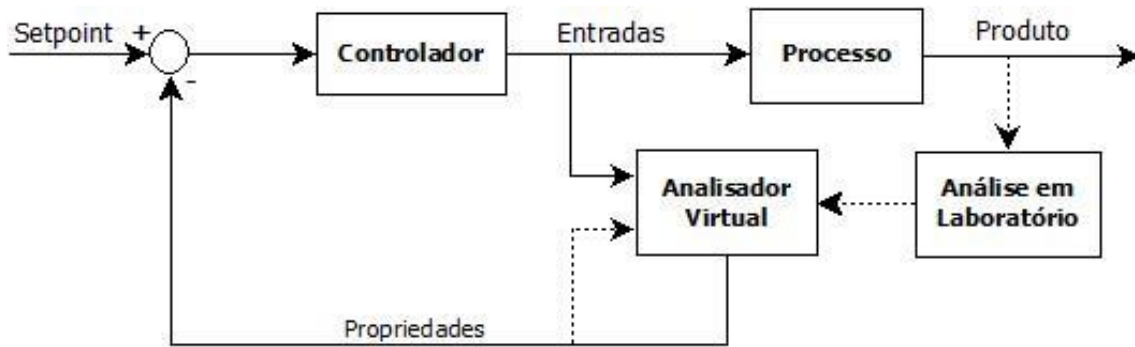


Figura V-2. Malha de controle proposta.

Como pode ser observado na **Figura V-2**, a malha de controle proposta neste trabalho é composta por um analisador virtual, atualizado periodicamente pelas previsões realizadas em laboratório, pelo controlador que atuará sobre o processo e, naturalmente, pelo processo em si. O presente capítulo tem o foco no desenvolvimento da componente de controle desta malha. Para isto, as diferentes estratégias aqui apresentadas serão simuladas e comparadas entre si, de modo que, ao fim deste capítulo, toda a malha apresentada na **Figura V-2** estará completa.

Neste capítulo os sistemas de controle foram simulados utilizando o modelo fenomenológico para representar a planta, modelo validado no **Capítulo III**. Para realizar a previsão foram utilizadas funções de transferência identificadas conforme descrito no próximo item. Três tipos de controladores foram avaliados: o MPC convencional, o IHMPC e o RIHMPC. O MPC convencional é utilizado para comparação, uma vez que é o mais conhecido no ambiente industrial e é o mais simples dentre os outros tipos de controle avançado. Já as outras duas técnicas apresentam-se com potencialidades de lidar satisfatoriamente com o problema do controle de qualidade do processo em estudo, porém ainda não foram avaliadas na literatura para este caso.

V.4.1. Identificação dos modelos

O funcionamento de um controlador da família MPC está baseado em previsões das variáveis controladas do processo. Desta forma, o modelo que o controlador irá utilizar é um elemento chave para o sucesso de sua implementação (Fontes et al., 2014). Assim, a identificação dos modelos do processo é uma etapa fundamental para este trabalho.

A identificação de sistemas é utilizada para a construção de modelos dinâmicos, lineares ou não lineares, a partir de medições de processo. Tanto o MPC quanto o IHMPC e o RIHMPC são baseados em modelos lineares. Em estratégias de controle avançado, diversos trabalhos utilizam uma função de transferência identificada a partir da resposta da planta a uma perturbação em degrau, e no presente estudo o modelo fenomenológico representa a planta (Alvarez e Odloak, 2012; Embiruçu, 1998; Freitas, 2012; Martins et al., 2014). A mesma estratégia foi utilizada neste trabalho.

O MPC convencional e o IHMPC utilizam apenas uma função de transferência, enquanto que o RIHMPC requer mais de um modelo para representar diferentes cenários. Desta forma, o sistema de controle baseado no RIHMPC poderá conter diversas funções de transferência, onde cada uma poderá representar uma diferente condição operacional. Para o caso investigado, foram adotados três cenários, cada um baseado em uma condição operacional para a produção de uma resina polimérica com determinada característica. Tais condições foram obtidas a partir de informações relativas à operação da planta. Uma dessas três condições selecionadas será a mesma utilizada nos demais controladores. Assim, a partir de um estado estacionário do processo foram feitas perturbações nas variáveis manipuladas. Tais perturbações consistem em uma série de degraus positivos e negativos nos valores das entradas de referência. A partir destas perturbações foram identificadas funções de transferência com o auxílio da subrotina *idproc* disponível no *software* MATLAB. A característica geral das funções transferência identificadas é uma função de primeira ordem com atraso, conforme representado na **Equação V.6**.

$$G_{1,1}(s) = \frac{K}{\tau_p s + 1} e^{-\tau_d s} \tag{V.6}$$

V.4.2. Ajustes do controlador

Os controladores aqui apresentados se baseiam em modelos no espaço de estados. Por não haver uma forma de realizar medições dos estados do sistema, é necessária a utilização de um estimador de estados. Tal estimador fará a predição do estado posterior a partir das medições das variáveis controladas. Desta forma, para realizar a predição dos estados, foi utilizado um Filtro de Kalman. O desenvolvimento do filtro não é o foco deste trabalho, e para um maior conhecimento sobre o assunto recomenda-se a leitura dos trabalhos de Ribeiro (2004), Welch e Bishop (2006) e Freitas (2012). No presente trabalho foi utilizada uma rotina de filtro de Kalman, anteriormente desenvolvida pelo grupo de pesquisa ao qual este trabalho se vincula, para realizar a predição do estado atual a partir das medições anteriores.

A sintonia dos parâmetros dos MPC é uma questão que frequentemente tem sido discutida na literatura. Apesar de métodos mais robustos terem sido propostos (Fontes et al., 2014; Garriga e Soroush, 2010; Nery et al., 2014), o foco deste trabalho não é a sintonia. Desta forma, os parâmetros dos controladores foram definidos de acordo com conhecimentos prévios do processo e de regras gerais encontradas na literatura. A **Tabela V-2** apresenta os parâmetros definidos para cada controlador, sendo que em todos os casos considerou-se um instante de amostragem de 1 minuto.

Tabela V-2. Parâmetros de sintonia dos controladores.

	MPC		IHMPC		RIHMPC	
<i>p</i>	6		-		-	
<i>m</i>	3		3		3	
<i>Q</i>	5	10	5	10	5	10
<i>R</i>	10	1	10	1	10	1
<i>S_y</i>	1·10 ⁷	1·10 ⁷	1·10 ⁷	1·10 ⁷	1·10 ⁷	1·10 ⁷

V.5. Resultados

A partir da metodologia descrita, foram identificadas três funções de transferência para o processo em estudo. As funções de transferência assumem a forma geral da **Equação V.6**, e os seus parâmetros são apresentados na **Tabela V-3**.

Tabela V-3. Modelos identificados para a resposta a uma perturbação em degrau nas variáveis manipuladas.

	Modelo 1		Modelo 2		Modelo 3	
	Comonômero	Hidrogênio	Comonômero	Hidrogênio	Comonômero	Hidrogênio
Índice de Fluidez	$k = 0.081$	$k = 0.040$	$k=0.58$	$k = 0.183$	$k = 1.049$	$k = 0.3159$
	$t_p = 165.20$	$t_p = 159.10$	$t_p = 107.80$	$t_p = 76.34$	$t_p = 94.31$	$t_p = 95.96$
	$t_d = 22.60$	$t_d = 25.40$	$t_d = 21.80$	$t_p = 76.34$	$t_d = 19.4$	$t_p = 23.50$
Densidade	$k = -0.11$	$k = 0.14$	$k = -0.14$	$k = 0.20$	$k = -0.097$	$k = 0.0083$
	$t_p = 77.89$	$t_p = 150.50$	$t_p = 90.76$	$t_p = 110.80$	$t_p = 87.71$	$t_p = 99.08$
	$t_d = 0.00$	$t_d = 20.70$	$t_d = 10.50$	$t_d = 24.60$	$t_d = 9.71$	$t_p = 22.80$

A partir das funções identificadas, as três malhas de controle aqui propostas foram simuladas. Todas as malhas iniciaram a partir do mesmo ponto operacional. Tanto o MPC quanto o IHPMC utilizaram nas simulações o Modelo 3 apresentado na **Tabela V-3**. De modo a simular as mudanças de ponto operacional, quatro mudanças de *setpoint*, consecutivas, foram executadas. Duas destas mudanças foram realizadas no *setpoint* do índice de fluidez e duas delas no *setpoint* da densidade, alternadamente. Durante a simulação o sistema de controle, além de manter as variáveis de controle nos valores desejados, deveria manter as variáveis manipuladas dentro dos limites estabelecidos.

Os cenários operacionais utilizados para a simulação das malhas de controle encontram-se descritos na **Tabela V-4**. Para simular com maior fidelidade o funcionamento da planta foram utilizadas restrições nas variáveis manipuladas do sistema de controle. Para a concentração de comonômero foi utilizado um limite superior de 3.58. Já para o limite inferior foi utilizado o valor de 0. Para a concentração

de hidrogênio na alimentação, as restrições foram utilizadas de forma relaxada, com um limite superior de 2.22 e um limite inferior de 0.

Tabela V-4. Cenários operacionais utilizados.

	Cenário I	Cenário II	Cenário III
MI	-0.2453	0.1824	1.6247
Ds	2.3810	2.2381	1.6667

Os resultados obtidos na simulação dos sistemas de controle encontram-se representados nas **Figura V-3 e Figura V-4**. Na **Figura V-3** é possível observar a janela de tempo total da simulação, 0 a 1200 instantes de tempo. Uma análise geral conduz à conclusão que em todas as mudanças de valores desejadas o RIHMPC apresenta um melhor desempenho. O RIHMPC é capaz de conduzir o processo ao seu novo *setpoint* sem provocar significativas oscilações nele, e mais rapidamente do que as demais estratégias. Por sua vez, o IHMPC consegue apresentar um melhor desempenho que o MPC convencional. Este último apresenta significativas oscilações antes de estabilizar o processo no novo valor desejado. Ao analisar o intervalo de simulação entre o instante 0 e o instante 300, fica claro o melhor desempenho do sistema de controle robusto. Já o controlador de horizonte infinito, apesar de apresentar algumas oscilações, consegue conduzir o processo ao novo estado de forma mais rápida do que o MPC. A partir do instante 700, após a última perturbação, é possível observar que o MPC não consegue controlar o processo, oscilando em torno do novo *setpoint*.

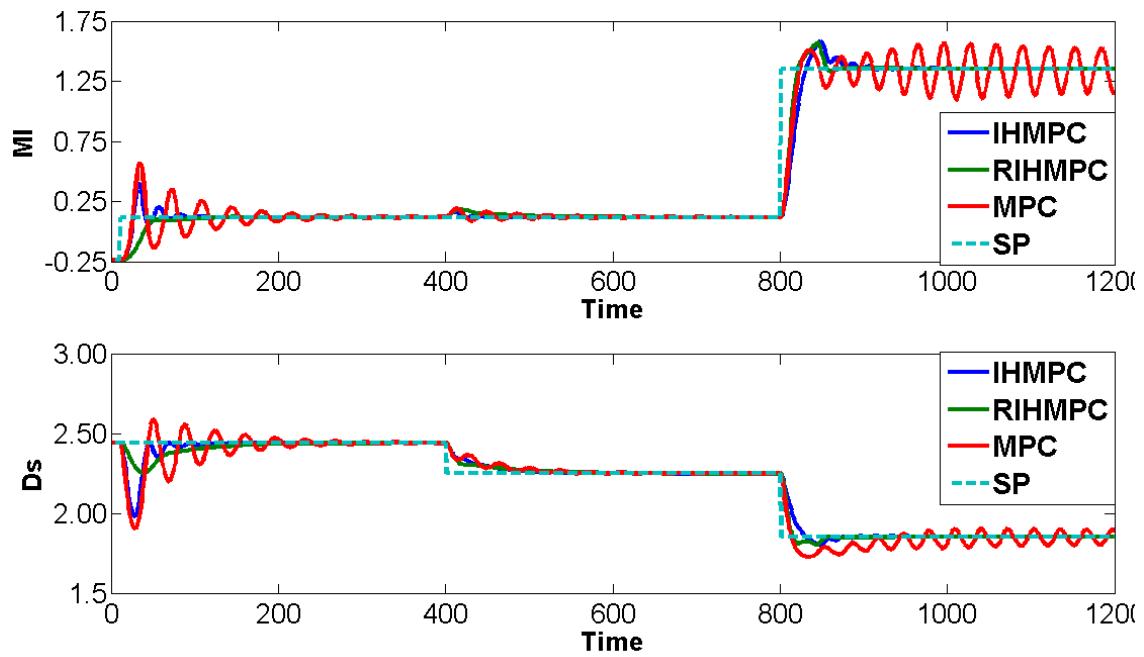


Figura V-3. Comparação entre as estratégias de controle durante a simulação.

Na **Figura V-4** é possível observar a ação dos diferentes controladores sobre as variáveis manipuladas, concentrações de comonômero e de hidrogênio na alimentação. Tal gráfico corrobora com as conclusões anteriores. É possível observar que o RIHMPC realiza movimentos mais suaves nas variáveis manipuladas para conduzir o processo aos novos valores. Movimentos mais suaves ocasionam menores perturbações ao processo, e conseqüentemente o controlador é capaz de conduzir o sistema ao novo estado de forma mais eficiente e econômica. Observa-se ainda na **Figura V-4** que o IHMPC apresenta um desempenho intermediário entre o RIHMPC e o MPC. Por fim, o MPC efetua grandes variações nas variáveis manipuladas, apresentando o pior desempenho.

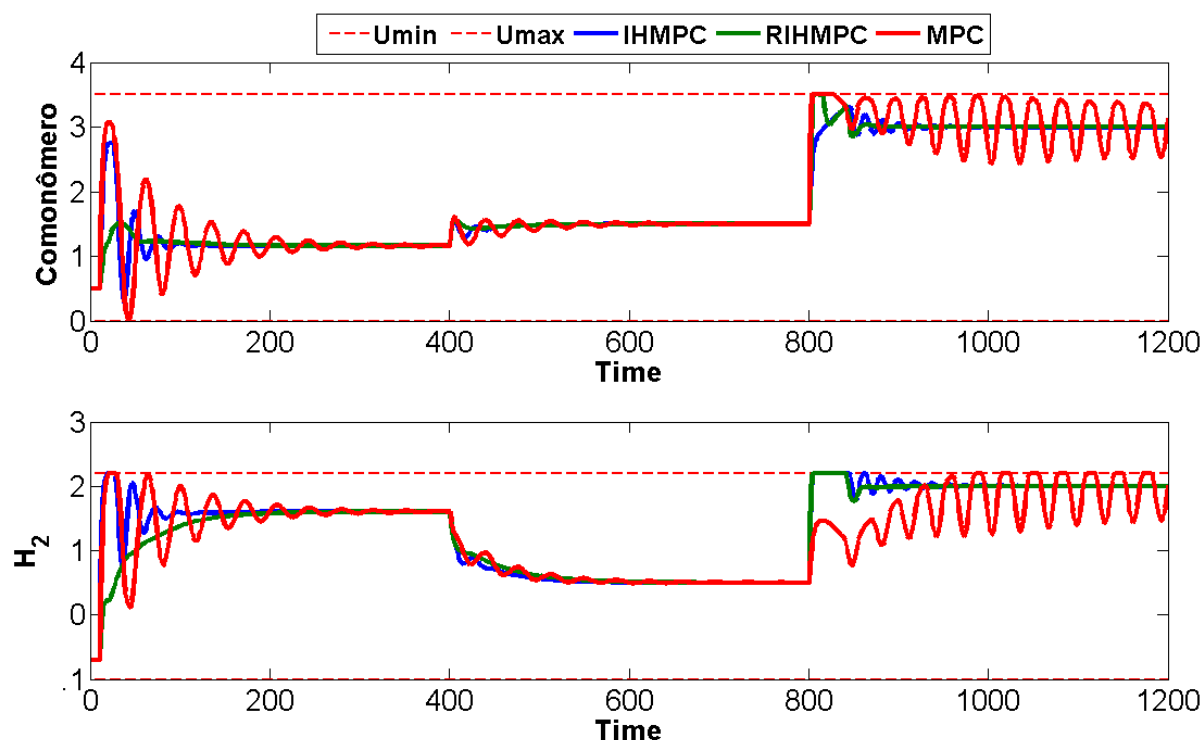


Figura V-4. Comparação das diferentes estratégias de controle nos movimentos das variáveis manipuladas.

V.6. Conclusão

O controle de qualidade em processos de polimerização sempre foi um desafio por se tratar de processos não lineares, com restrições operacionais e pelas dificuldades encontradas na medição dos parâmetros de qualidade das resinas poliméricas. O presente capítulo teve por objetivo desenvolver uma malha de controle de qualidade para o processo de copolimerização do etileno em solução para a produção do polietileno linear de baixa densidade. Três estratégias de controle avançado foram simuladas para o controle de qualidade deste processo. O IHMPC foi selecionado por se tratar de um controle preditivo de horizonte de predição infinito com estabilidade garantida. Já o RIH MPC foi selecionado por se tratar de uma estratégia de controle robusto capaz de lidar com diferentes condições operacionais. Tanto o IHMPC quanto o RIH MPC ainda não foram aplicados na literatura para um caso de polimerização, sendo

a sua aplicação uma das contribuições deste trabalho. Por fim, o MPC convencional foi simulado por se tratar de uma estratégia bem estabelecida na literatura e na indústria.

As estratégias de controle descritas foram empregadas na malha de controle de qualidade proposta. O objetivo desta malha é o controle dos parâmetros de qualidade da resina polimérica produzida da planta PEL. As variáveis manipuladas foram as concentrações de comonômero e hidrogênio na alimentação do reator CSTR. Já as variáveis controladas foram o MI e a densidade. Para a medição das propriedades os modelos neurais desenvolvidos anteriormente foram utilizados, e para representar a planta foi utilizado o modelo fenomenológico validado.

O RIHMPC apresentou os melhores resultados, conduzindo o processo aos novos valores sem grandes perturbações nas variáveis manipuladas e de forma mais rápida, quando comparado às outras estratégias. Desta forma, para os casos simulados, aconselha-se a utilização do RIHMPC, uma vez que esta é a estratégia mais eficiente. Deve ser ressaltado que foi analisada a mudança das condições operacionais para a produção de três famílias de resinas, enquanto que a planta em estudo é capaz de produzir um total de 27 tipos de resinas. Tais fatos reforçam a conclusão de que o sistema de controle robusto, RIHMPC, é a melhor estratégia para o processo em estudo. Por fim, o MPC convencional apresentou uma grande limitação no controle do processo. Tal estratégia não foi capaz de controlar o processo na última mudança realizada para o MI, além de apresentar grandes oscilações nas variáveis manipuladas. O IHMPC apresentou um desempenho intermediário.

Outras estratégias de controle avançado, como por exemplo um MPC não linear, poderiam ser avaliadas para este caso. Porém, os resultados obtidos com as estratégias lineares são suficientes para a resolução do problema. Além disso, como visto anteriormente, o IHMPC e o RIHMPC apresentam estabilidade garantida, ao contrário do NMPC. Os resultados deste capítulo possibilitaram a definição do problema do controle de qualidade do caso em estudo, demonstrando que o sistema proposto pode ser aplicado na planta industrial.

CAPÍTULO VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

VI.1. Considerações finais

A presente dissertação abordou, primeiramente, o problema da estimação de parâmetros de uma modelo para o processo da copolimerização do etileno em solução para produção do polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Tal problema foi apresentado no **Capítulo III** deste trabalho. O modelo fenomenológico do processo apresenta um grande número de parâmetros, o que dificulta a estimação e validação do modelo, principalmente em termos das propriedades da resina. De modo a superar tais dificuldades, a análise de estimabilidade com base no método da ortogonalização foi empregada. Após esta análise, o número de parâmetros a serem estimados foi reduzido significativamente. Desta forma, foi possível estimar o conjunto de parâmetros indicados como estimáveis pela análise e validar o modelo. Tanto a estimação dos parâmetros quando a validação do modelo utilizou dados reais de uma planta de polimerização. Tais dados, bem como todo o processo, encontram-se descritos no **Capítulo II** do presente trabalho. Ao fim do **Capítulo III**, foi possível estimar o conjunto de parâmetros, obtendo-se um modelo fenomenológico capaz de representar o processo de polimerização, prevendo o comportamento estacionário e dinâmico das variáveis de processo e das propriedades do polímero produzido.

No **Capítulo IV** foi apresentada a proposta para solução do problema de medição em tempo real das propriedades do polímero, índice de fluidez e densidade. Tal proposta passou pelo desenvolvimento de analisadores virtuais baseados em modelos empíricos. Desta forma, dois modelos baseados em redes neurais artificiais foram desenvolvidos e

validados. Para desenvolver os modelos dois métodos apresentados na literatura foram utilizados, a validação cruzada simples e a validação cruzada dinâmica. Os resultados obtidos através de cada um dos métodos foram comparados. Foi demonstrado que a validação cruzada dinâmica conduz a um modelo com melhor qualidade de predição e um número inferior de parâmetros. Os modelos foram desenvolvidos a partir de dados gerados pelo modelo fenomenológico, uma vez que este modelo é capaz de indicar o comportamento dinâmico das propriedades poliméricas. Os modelos neurais desenvolvidos foram comparados com os analisadores virtuais utilizados atualmente na planta em estudo. Os resultados demonstram uma melhor predição, em termos de dinâmica do processo, dos analisadores aqui desenvolvidos. Assim, o **Capítulo IV** contribui com o desenvolvimento de analisadores virtuais para realizar a medição, em tempo real, do MI e da densidade da resina produzida.

O presente trabalho é finalizado com o estudo do controle de qualidade da resina PELBD. No **Capítulo V** diversas propostas de controle são apresentadas. No mesmo capítulo três propostas são avaliadas com o objetivo de definir a melhor estratégia para o processo. É mostrado que a estratégia de controle preditivo robusto, RIHMPC, apresenta o melhor desempenho no controle do processo. Tal estratégia leva em consideração incertezas do processo através de diferentes funções de transferência. Cada função de transferência representa uma possível condição operacional. Desta forma, além de apresentar resultados superiores quando comparado aos outros controladores, o RIHMPC é capaz de ter em consideração diferentes condições de operação contabilizadas como incertezas do modelo utilizado para predição. Isto é ideal para o processo em estudo, uma vez que, conforme apresentado no **Capítulo II**, a planta em estudo é capaz de produzir 27 tipos diferentes de resinas, cada uma representada por uma diferente condição de operação.

A presente dissertação alcançou os objetivos a que se propôs, validação do modelo fenomenológico e controle de qualidade do processo em estudo. Cada capítulo com sua metodologia, resultados e conclusões apresentaram contribuições científicas com relevância prática e que se integram aos diversos estudos realizados pelo grupo de pesquisa sobre o tema.

VI.2. Sugestões para trabalhos futuros

De modo a dar continuidade aos estudos aqui apresentados, sugere-se como trabalhos futuros:

- O estudo das regiões de confiança dos parâmetros estimados;
- O estudo da incerteza do modelo fenomenológico validado;
- O desenvolvimento de um método para arquitetura de redes neurais artificiais capaz de ter em consideração a incerteza destes modelos;
- A implementação na planta industrial da proposta de controle apresentada.

BIBLIOGRAFIA

AGACHI, P. S.; NAGY, Z. K.; CRISTEA, M. V.; IMRE-LUCACI, Á. **Model Based Control**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

ALHAMAD, B.; ROMAGNOLI, J. A.; GOMES, V. G. On-line multi-variable predictive control of molar mass and particle size distributions in free-radical emulsion copolymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 23, p. 6596–6606, 2005.

ALI, M. A.; AJBAR, E. A. A.; ALHUMAIZI, K. Control of molecular weight distribution of polyethylene in gas-phase fluidized bed reactors. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 27, n. 1, p. 364–372, 2010.

ALVAREZ, L. A.; ODLOAK, D. Optimization and control of a continuous polymerization reactor. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 4, p. 807–820, 2012.

BADGWELL, T. Robust model predictive control of stable linear systems. **International Journal of Control**, v. 68, n. 4, p. 797–818, 1997.

BARD, Y. **Nonlinear parameter estimation**. New York: Academic Press, 1974.

BARTON, R. S.; HIMMELBLAU, D. M. On-line Prediction of Polymer Product Quality in an Industrial Reactor using Recurrent Neural Networks. **Proceedings of International Conference on Neural Networks (ICNN'97)**, Orlando-FL-USA, v. 1, p. 111–114, 1997.

BENYAHIA, B.; LATIFI, M. A.; FONTEIX, C.; PLA, F. Emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate in the presence of a chain transfer agent. Part 2: Parameters estimability and confidence regions. **Chemical Engineering Science**, v. 90, p. 110–118, 2013.

BESSA, I.; QUITO, C.; PONTES, K. Artificial Neural Networks Structure Selection : the benefits of Cross Validation Method. **IV International Conference on Engineering Optimization**, Lisboa-Portugal, 2014.

BRASKEM. Relatório Técnico - PEL-PE3. 2010.

CAMACHO, E. F. **Model Predictive Control**. London: Springer, 2007.

CHARPENTIER, P. A.; ZHU, S.; HAMIELEC, A. E.; BROOK, M. A. Continuous solution polymerization of ethylene using metallocene catalyst system, zirconocene dichloride / methylaluminumoxane / trimethylaluminum. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 12, p. 5074–5082, 1997.

COSTA, G. M. N.; KISLANSKY, S ; GUERRIERI, Y.; PESSOA, F. L. P.; VIEIRA DE MELO, S. A. B.; EMBIRUÇU, M. Calculation of pressure-temperature diagrams and distance for phase transition in polyethylene solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 23, p. 12242–12253, 2010.

COSTA, M. C. B.; JARDINI, A.; MACIEL, M. R. W.; EMBIRUÇU, M.; MACIEL FILHO, R. Empirical models for end-use properties prediction of LDPE: application in the flexible plastic packaging industry. **Materials Research**, v. 11, n. 1, p. 23–30, 2008.

COSTA, M. C. B.; JARDINI, A. L.; LIMA, N. M. N.; EMBIRUÇU, M.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Empirical models for end-use properties prediction: Application to injection molding of some polyethylene resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 6, p. 3780-3792,

2009.

DARBY, M. L.; NIKOLAOU, M. MPC: Current practice and challenges. **Control Engineering Practice**, v. 20, n. 4, p. 328–342, 2012.

DEGENRING, D.; FROEMEL, C.; DIKTA, G.; TAKORS, R. Sensitivity analysis for the reduction of complex metabolism models. **Journal of Process Control**, v. 14, n. 7, p. 729–745, 2004.

DIEHL, M.; AMRIT, R.; RAWLINGS, J. B. A Lyapunov function for economic optimizing model predictive control. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 56, n. 3, p. 703–707, 2011.

EMBIRUÇU, M. **Modelagem , Estimacão e Controle em Reatores Industriais de Polimerizaco de Eteno com Catálise Ziegler-Natta Solúvel**. Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro-Brasil, 1988.

EMBIRUÇU, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Modelagem Empírica de Reatores Industriais de Polimerizaco com Redes Neurais. **III Seminário Nacional de Controle e Automação (SNCA)**, Salvador-BA-Brasil, 2003.

EMBIRUÇU, M.; PRATA, D. M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Continuous soluble ziegler-natta ethylene polymerizations in reactor trains, 2 - Estimation of kinetic parameters from industrial data. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 2, p. 142–160, 2008a.

EMBIRUÇU, M.; PONTES, K. V.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Continuous soluble ziegler-natta ethylene polymerizations in reactor trains, 3 - Influence of operation conditions upon process performance. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 2, n. 2, p. 161-175, 2008b.

EMBIRUÇU, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. A survey of advanced control of polymerization reactors. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 4, p. 433–447, 1996.

EMBIRUÇU, M.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Continuous soluble Ziegler-Natta ethylene polymerizations in reactor trains. I. Mathematical modeling. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 7, p. 1574–1590, 2000.

FONTES, C. H. **Análise e Controle de um Reator de Copolimerizaco**. Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-Brasil, 2001.

FONTES, C. H.; MENDES, M. J. Nonlinear predictive control of an industrial slurry. **SBA: Controle & Automação**. v. 19, n. 4, p. 2005–2009, 2009.

FONTES, R. M.; MARTINS, M. A. F.; KALID, R. A. Application of an optimal MPC tuning strategy in control of a nonlinear reactor system. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, São Paulo-SP-Brasil, 2014.

FREITAS, L. F. **Controle Avançado com Estimacão de estados em Linha para o Controle de Qualidade em Processos de Polimerizaco**. Dissertação de Mestrado, UFBA, Salvador-BA-Brasil, 2012.

GAO, S. Z.; WANG, J. S.; GAO, X. W. Modeling and advanced control method of PVC polymerization process. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 5, p. 664–681, 2013.

GARRIGA, J. L.; SOROUSH, M. Model Predictive Control Tuning Methods: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 8, p. 3505–3515, 2010.

GONZAGA, J. C. B.; MELEIRO, L. A.; KIANG, C.; MACIEL FILHO, R. ANN-based soft-sensor for real-time process monitoring and control of an industrial polymerization process. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 43–49, 2009.

HANAI, T.; OHKI, T.; HONDA, H.; KOBAYASHI, T. Analysis of initial conditions for polymerization reaction using fuzzy neural network and genetic algorithm. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 7, p. 1011–1019, 2003.

HASHEM, S.; SCHMEISER, B.; YIH, Y. Optimal linear combinations of neural networks: an

overview. **Proceedings of 1994 IEEE International Conference on Neural Networks (ICNN'94)**, v. 3, p. 1507–1512, 1994.

HAYKIN, S. **Neural Network: A Comprehensive Foundation**. Singapore: Person Education, 1999.

HELBIG, A.; MARQUARDT, W. Model Predictive Control for On-line Optimization of Semi-batch Reactors. **Proceedings of the 1998 American Control Conference**, Philadelphia-PA-USA, v. 3, p. 1695–1699, 1998.

HINCHLIFFE, M.; MONTAGUE, G.; WILLIS, M.; BURKE, A. Hybrid approach to modeling an industrial polyethylene process. **AIChE Journal**, v. 49, n. 12, p. 3127–3137, 2003.

HOSEN, M. A.; HUSSAIN, M. A.; MJALLI, F. S. Control of polystyrene batch reactors using neural network based model predictive control (NNMPC): An experimental investigation. **Control Engineering Practice**, v. 19, n. 5, p. 454–467, 2011.

HUNT, K. J.; SBARBARO D.; ŻBIKOWSKI, R.; GAWTHROP, P. J. Neural networks for control systems—A survey. **Automatica**, v. 28, n. 6, p. 1083–1112, 1992.

HUR, S.-M.; PARK, M.-J.; RHEE, H.-K. Polymer property control in a continuous styrene polymerization reactor using model-on-demand predictive controller. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 1, p. 14–21, 2003.

HVALA, N.; ALLER, F.; MITEVA, T.; KUKANJA, D. Modelling, simulation and control of an industrial, semi-batch, emulsion-polymerization reactor. **Computers & Chemical Engineering**, v. 35, n. 10, p. 2066–2080, 2011.

JACQUEZ, J. A.; GREIF, P. Numerical parameter identifiability and estimability: Integrating identifiability, estimability, and optimal sampling design. **Mathematical Biosciences**, v. 77, n. 1-2, p. 201–227, 1985.

KIASHEMASHAKI, A.; MOSTOUFI, N.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; POURMAHDIAN, S. Reactor Modeling of Gas-Phase Polymerization of Ethylene. **Chemical Engineering & Technology**, v. 27, n. 11, p. 1227–1232, 2004.

KIPARISSIDES, C.; VERROS, G.; PERTSINIDIS, A.; GOOSSENS, I. On-line parameter estimation in a high-pressure low-density polyethylene tubular reactor. **AIChE Journal**, v. 42, n. 2, p. 440–454, 1996.

KIPARISSIDES, C. Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective. **Journal of Process Control**, v. 16, n. 3, p. 205–224, 2006.

KOU, B.; MCAULEY, K. B.; HSU, C. C.; BACON, D. W.; YAO, K. Z. Mathematical Model and Parameter Estimation for Gas-Phase Ethylene Homopolymerization with Supported Metallocene Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 8, p. 2428–2442, 2005.

KRAVARIS, C.; HAHN, J.; CHU, Y. Advances and selected recent developments in state and parameter estimation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 51, CPC VIII, abr., p. 111–123, 2013.

KURODA, C.; KIM, J. Neural network modeling of temperature behavior in an exothermic polymerization process. **Neurocomputing**, v. 43, n. 1-4, p. 77–89, 2002.

LI, J.; LIU, X. Melt Index Prediction by RBF neural network optimized with an adaptive new ant colony optimization algorithm. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 5, p. 3093–3100, 2011.

LIMA, N. M. N.; MANENTI, F.; MACIEL FILHO, R.; EMBIRUÇU, M.; WOLF MACIEL, M. R. Fuzzy model-based predictive hybrid control of polymerization processes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 18, p. 8542–8550, 2009.

- LIN, W.; BIEGLER, L. T.; JACOBSON, A. M. Modeling and optimization of a seeded suspension polymerization process. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 15, p. 4350–4362, 2010.
- LITTLEJOHNS, J. V.; MCAULEY, K. B.; DAUGULIS, A. J. Model for a solid-liquid stirred tank two-phase partitioning bioscrubber for the treatment of BTEX. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1-3, p. 872–82, 2010.
- LUND, B. F.; FOSS, B. A. Parameter ranking by orthogonalization—Applied to nonlinear mechanistic models. **Automatica**, v. 44, n. 1, p. 278–281, 2008.
- MARCOLLA, R. F.; MACHADO, R. A. F.; CANCELIER, A.; CLAUMANN, C. A.; BOLZAN, A. Modeling techniques and processes control application based on Neural Networks with on-line adjustment using Genetic Algorithms. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 113–126, mar. 2009.
- MARTINS, M. A. F.; YAMASHITA, A. S.; SANTORO, B. F.; ODLOAK, D. Robust model predictive control of integrating time delay processes. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 7, p. 917–932, 2013.
- MARTINS, M. A. F.; ZANIN, A. C.; ODLOAK, D. Robust model predictive control of an industrial partial combustion fluidized-bed catalytic cracking converter. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 917–930, 2014.
- MAYNE, D. Q.; RAWLINGS, J. B.; RAO, C. V.; SCOKAERT, P. O. M. Constrained model predictive control : Stability and optimality. **Automatica**, v. 36, n. 6, p. 789–814, 2000.
- MCCULLOCH, W. S.; PITTS, W. H. A Logical Calculus of The Immanent in Nervous Activity. **Bulletin of Mathematical Biophysics**, v. 5, n. 4, p. 115–133, 1943.
- MEERT, K.; RIJCKAERT, M. Intelligent Modelling in the Chemical Process Industry with Neural Networks: a Case Study. **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, Suppl., p. S587–S593, 1998.
- MJALLI, F. S.; IBREHEM, A. S. Optimal hybrid modeling approach for polymerization reactors using parameter estimation techniques. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, n. 7, p. 1078–1087, 2011.
- MOGILICHARLA, A.; MITRA, K.; MAJUMDAR, S. Modeling of propylene polymerization with long chain branching. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, jun., p. 175–183, 2014.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, n. 9-10, p. 2303–2314, 2000.
- NAZARI, J.; ERSOY, O. K. **Implementation of back-propagation neural networks with MatLab**. Indiana: Purdue University, 1992.
- NERY, G. A.; MARTINS, M. A. F.; KALID, R. A PSO-based optimal tuning strategy for constrained multivariable predictive controllers with model uncertainty. **ISA transactions**, v. 53, n. 2, p. 560–7, 2014.
- NOOR, R. A. M.; AHMAD, Z.; DON, M. M.; UZIR, M. H. Modelling and control of different types of polymerization processes using neural networks technique: A review. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 88, n. 6, p. 1065–1084, 2010.
- ODLOAK, D. Extended robust model predictive control. **AIChE Journal**, v. 50, n. 8, p. 1824–1836, 2004.
- OHSHIMA, M.; TANIGAKI, M. Quality control of polymer production processes. **Journal of Process Control**, v. 10, n. 2-3, p. 135–148, 2000.
- PASTORELE, P. **Estratégias de Controle Aplicadas a Reatores de Polimerização de Eteno em Solução**. Dissertação de Mestrado, UFBA, Salvador-BA-Brasil, 2012.

PATER, J. T. M.; WEICKERT, G.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Polymerization of liquid propylene with a 4th generation Ziegler – Natta catalyst — influence of temperature , hydrogen and monomer concentration and prepolymerization method on polymerization kinetics. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 16, p. 3461–3477, 2002.

PINTO, J. C.; SCHWAAB, M. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatísticas e Estimção de Parâmetros**. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

PINTO, J. C.; OLIVEIRA JR., A. M.; LIMA, E. L.; EMBIRUÇU, M. Data Reconciliation in a Ziegler-Natta Ethylene Polymerization. **Dechema-Monographien**, v. 138, p. 531-535, 2004.

PIULEAC, C. G.; RODRIGO, M. A.; CAÑIZARES, P.; CURTEANU, S.; SÁEZ, C. Ten steps modeling of electrolysis processes by using neural networks. **Environmental Modelling & Software**, v. 25, n. 1, p. 74–81, 2010.

PONTES, K. **Simulação, Modelagem e Análise de Reator de Polimerização de Eteno em Solução usando Catalisador Ziegler-Natta**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas-SP-Brasil, 2005.

PONTES, K. V.; MACIEL FILHO, R.; EMBIRUÇU, M. An approach for complete molecular weight distribution calculation: Application in ethylene coordination polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 4, p. 2176-2186, 2008a.

PONTES, K. V.; MACIEL FILHO, R.; EMBIRUÇU, M.; HARTWICH, A.; MARQUARDT, W. Optimal operating policies for tailored linear polyethylene resins production. **AIChE Journal**, v. 54, n. 8, p. 2346-2365, 2008b.

PONTES, K. V.; EMBIRUÇU, M.; MACIEL FILHO, R. Genetic Algorithm for Tailored Production of Polymer Resins. **Computer-Aided Chemical Engineering**, v. 27, p. 495-500, 2009.

PONTES, K. V.; CAVALCANTI, M.; MACIEL FILHO, R.; EMBIRUÇU, M. Modeling and simulation of ethylene and 1-butene copolymerization in solution with a Ziegler-Natta Catalyst. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, n. 1, p. A7, 2010.

PONTES, K. V.; EMBIRUÇU, M.; MACIEL FILHO, R.; HARTWICH, A.; MARQUARDT, W. Optimal process operation for the production of linear polyethylene resins with tailored molecular weight distribution. **AIChE Journal**, v. 57, n. 8, p. 2149–2163, 2011a.

PONTES, K. V.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.; EMBIRUÇU, M. Process Analysis and Optimization Mapping Through Design of Experiments and Its Application to a Polymerization Process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 137–150, 2011b.

PONTES, K. V.; WOLF, I. J.; EMBIRUÇU, M.; MARQUARDT, W. Dynamic Real-Time Optimization of Industrial Polymerization Processes with Fast Dynamics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 47, p. 11881–11893, 2015.

PONTES, K. V.; EMBIRUÇU, M.; MACIEL FILHO, R. Optimization of a Large Scale Industrial Reactor Towards Tailor Made Polymers Using Genetic Algorithm. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 14, n. 1, p. 259–267, 2016.

PRASAD, V.; SCHLEY, M.; RUSSO, L. P.; BEQUETTE, B. W. Product property and production rate control of styrene polymerization. **Journal of Process Control**, v. 12, n. 3, p. 353–372, 2002.

QIN, S. J.; BADGWELL, T. A. A survey of industrial model predictive control technology. **Control Engineering Practice**, v. 11, n. 7, p. 733–764, 2003.

QUAISER, T.; MÖNNIGMANN, M. Systematic identifiability testing for unambiguous mechanistic modeling--application to JAK-STAT, MAP kinase, and NF-kappaB signaling pathway models. **BMC Systems Biology**, v. 3, p. 50, 2009.

RAWLINGS, J. B.; MUSKE, K. R. The stability of constrained receding horizon control. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 38, n. 10, p. 1512–1516, 1993.

- RIBEIRO, M. I. **Kalman and Extended Kalman Filters : Concept, Derivation and Properties**. Lisboa: Citeseer, 2004.
- RIVERO, P.; ETCHECHURY, E. Modelling the molecular weight distribution in terpolymerization systems with donor–acceptor complexes. **Computational and Theoretical Polymer Science**, v. 11, n. 1, p. 1–7, 2001.
- RODRIGUES, M. A.; ODLOAK, D. An infinite horizon model predictive control for stable and integrating processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 8-9, p. 1113–1128, 2003.
- ROY, N. K.; POTTER, W. D.; LANDAU, D. P. Polymer property prediction and optimization using neural networks. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v. 17, n. 4, p. 1001–1014, 2006.
- SARTORI, I. **Uma Abordagem de Desenvolvimento de Sistemas de Detecção e Diagnóstico de Falhas Baseada em Estudos Prévios de Confiabilidade e sua Aplicação ao Processamento Industrial de Gás Natural**. Tese de Doutorado, UFBA, Salvador-BA-Brasil, 2012;
- SARTORI, I.; AMARO, C. A.; ARDUINI, F. Z.; SOUZA JÚNIOR, M. B.; EMBIRUÇU, M. Fault detection, diagnosis and correction in industrial processes: a survey of brazilian research in the global context. **Ciência & Engenharia**, aceito, 2016.
- SCHENKER, B.; AGARWAL, M. Cross-validated structure selection for neural networks. **Computers & Chemical Engineering**, v. 20, n. 2, p. 175–186, 1996.
- SEKI, H.; OGAWA, M.; OYAMA, S. Industrial application of a nonlinear model predictive control to polymerization reactors. **Control Engineering Practice**, v. 9, n. 8, p. 819–828, 2001.
- SHAMIRI, A.; HUSSAIN, M. A.; MJALLI, F. S.; MOSTOUFI, N.; HAJIMOLANA, S. Dynamics and Predictive Control of Gas Phase Propylene Polymerization in Fluidized Bed Reactors. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 9, p. 1015–1029, 2013.
- SHARMIN, R.; HUSSAIN, M. A.; MJALLI, F. S.; MOSTOUFI, N.; HAJIMOLANA, S. Inferential sensors for estimation of polymer quality parameters: Industrial application of a PLS-based soft sensor for a LDPE plant. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 19, p. 6372–6384, 2006.
- SU, H.-T.; MCAVOY, T. J. Neural Model Predictive Control of Nonlinear Chemical Processes. **International Symposium on Intelligent Control**, Chicago-MI-USA, 1993.
- TIAN, Y.; ZHANG, J.; MORRIS, J. Optimal control of a batch emulsion copolymerisation reactor based on recurrent neural network models. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 41, n. 6, p. 531–538, 2002.
- TIAN, Y.; ZHANG, J.; MORRIS, J. Dynamic on-line reoptimization control of a batch MMA polymerization reactor using hybrid neural network models. **Chemical Engineering & Technology**, v. 27, n. 9, p. 1030–1038, 2004.
- VIEIRA, R. A. M.; EMBIRUÇU, M.; SAYER, C.; PINTO, J. C.; LIMA, E. L. Control strategies for complex chemical processes. applications in polymerization processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 8-9, p. 1307-1327, 2003.
- WELCH, G.; BISHOP, G. An Introduction to the Kalman Filter. **In Practice**, v. 7, n. 1, p. 1–16, 2006.
- WU, H.; CAO, L.; WANG, J. Gray-box modeling and control of polymer molecular weight distribution using orthogonal polynomial neural networks. **Journal of Process Control**, v. 22, n. 9, p. 1624–1636, 2012.
- XIAOJUN, Z.; XIAOJUN G.; PENG C.; LU N.; JINGYI Y.; XINRU X. Simulation and analysis of an ethylene slurry polymerization system using supercritical propane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 682–690, 2012.
- YAO, K. Z.; SHAW, B. M.; KOU, B.; MCAULEY, K. B.; BACON, D. W. Modeling ethylene/butene copolymerization with multi-site catalysts: parameter estimability and experimental design.

Polymer Reaction Engineering, v. 11, n. 3, p. 563–588, 2003.

ZHANG, J.; MARTIN, E. B.; MORRIS, A. J.; KIPARISSIDES, C. Prediction of polymer quality in batch polymerisation reactors using neural networks. **Proceedings of the 1997 American Control Conference**, Albuquerque-NM-USA, v. 3, n. 2, p. 135–143, 1997.

ZHANG, J.; MORRIS, A. J.; MARTIN, E. B.; KIPARISSIDES, C. Prediction of polymer quality in batch polymerisation reactors using robust neural networks. **Chemical Engineering Journal**, v. 69, n. 2, p. 135–143, 1998.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

