

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS DE PROCESSO USANDO
DADOS INDUSTRIAIS E TÉCNICA DE RECONCILIAÇÃO DE DADOS.

Antonio Martins de Oliveira Júnior

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Enrique Luis Lima, D.Sc.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Evaristo Chalbaud Biscaia Júnior, D.Sc.

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Júnior, D.Sc.

Dr. Antonio Gomes de Mattos Neto, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2006

OLIVEIRA JÚNIOR, ANTONIO MARTINS

DE

Estimação de Parâmetros em Modelos de
Processo Usando Dados Industriais e Técnica
de Reconciliação de Dados [Rio de Janeiro]
2006

XIX, 197 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Química, 2006)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Classificação de variáveis
2. Estimação de parâmetros
3. Reconciliação de dados

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Eu tava triste tristinho
mais sem graça que a top model magrela
na passarela
eu tava só sozinho
mais solitário que um paulistano
que um canastrão na hora que cai o pano
(que um vilão de filme mexicano)
tava mais bobo que banda de rock
que um palhaço do circo vostok
mas ontem eu recebi um telegrama
era você de aracaju ou do alabama
dizendo nego sintá-se feliz
porque no mundo tem alguém que diz:
que muito te ama que tanto te ama
que muito muito te ama que tanto te ama
por isso hoje eu acordei
com uma vontade danada
de mandar flores ao delegado
de bater na porta do vizinho
e desejar bom dia
de beijar o português da padaria
mama oh mama oh mama
quero ser seu
quero ser seu
quero ser seu
quero ser seu papa

(Zeca Baleiro)

Dedicatória

Ao meu pequeno grande filho
Leonardo.

Agradecimentos

A Deus.

A paiño, pelo exemplo e por possibilitar hoje a realização dessa conquista, e mainha pelas horas de sono que não teve para que os filhos pudessem realizar seus sonhos.

A minha amada esposa, Princesinha, batalhadora incansável e incentivadora maior dessa conquista.

Aos meus irmãos Deca e Marquinho's. Vocês são sangue do meu sangue. Onde quer que vocês estejam, eu estarei com vocês.

A Dona Neodêmia, exemplo de fortaleza.

A Seu Netônio e Dona Léa pelo amor de pai e mãe em todos os momentos.

Aos professores José Carlos e Enrique, pela eterna paciência e amizade durante todos esses longos anos de trabalho, e por sempre confiarem na realização desse trabalho. Sou agradecido demais a vocês. Valeu Zé! Valeu Enrique!

Ao eterno Prof. Massarani que me recepcionou na chegada ao Rio de Janeiro em 1993 me chamando por um nome de uma bala típica da região. O branco do olho continuará existindo. Certamente, o Sr. contribuiu com esse ciclo que agora se encerra. Meu muitíssimo obrigado.

Aos professores Alan, Gracindo, Marquinhos, Bia, Rossana e Uchoa (todos da UNIT); Gabriel, Sidney, Elenice e Marcelo Barros (todos da UFS); Evaristo, Geraldo, Tito e Márcia (todos do PEQ) pela colaboração, paciência e ajuda durante esses quase cinco anos de batalha. A todos os alunos que me ensinaram a grande arte de ser professor. Vocês também fazem parte dessa conquista. Obrigado.

Aos amigos inseparáveis da Mansão Wayne: Mr. PM (amigo no sentido estrito da palavra), Bibi da Rolinha (companheiro extraordinário nos programas e nas prosas durante a madrugada), e El Tigre Neles (sempre presente em todo esse processo da elaboração da tese, mesmo quando estava ausente).

Aos amigos de ontem, hoje e de sempre, pelo prazer de compartilhar as inquietações e alegrias durante minhas passagens pelo Rio de Janeiro: Karlinha, Álvaro e Cris, Dom Jota, Alice, Juan, Fadiguinhas, Família Silva (Fabrício, Silvia e Sara), Amaro, Dona Helô, Mklenzi, Diego, Viviane, Arthur, Raquel, Cecília, Jaqueline, Regina, Gisele, Luis, Rossano, Suzy, Beth, Leandro, Bentes, Schwaab, Matheus, Ariane, Jorge e Luciana.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS EM MODELOS DE PROCESSO USANDO DADOS INDUSTRIAIS E TÉCNICA DE RECONCILIAÇÃO DE DADOS

Antonio Martins de Oliveira Júnior

Maio/ 2006

Orientadores: Enrique Luis Lima

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

A classificação de variáveis em plantas industriais modernas pode fornecer conjuntos de dados ricos e detalhados para o desenvolvimento de estudos de modelagem de processos e estimação de parâmetros. Todavia, devido à existência de erros aleatórios e, possivelmente, de erros grosseiros, as medidas geralmente não satisfazem as restrições dos processos. Esses dados precisam ser reconciliados. A estimação de parâmetros dos modelos de um processo a partir de dados industriais disponíveis se enquadra nesse contexto. Primeiramente, o modelo matemático fornece as restrições do processo. Em segundo lugar, os parâmetros do modelo devem ser ajustados de modo a minimizar os desvios observados entre as medidas do processo e as equações de conservação, a partir dos dados industriais utilizados para a construção do modelo.

Foi desenvolvido um novo código computacional para classificação de variáveis em sistemas dinâmicos com uma abordagem diferenciada. A metodologia desenvolvida para classificação propiciou uma reconciliação eficiente dos dados, de modo que possibilitasse a estimação dos parâmetros cinéticos de uma polimerização industrial de propileno com catalisadores Ziegler-Natta (SUZANO-RJ). O algoritmo de classificação também foi testado para o balanço hídrico de uma fábrica de fertilizantes (FAFEN-SE) com sucesso. Os resultados obtidos mostram que a abordagem utilizada para classificação de variáveis e estimação de parâmetros, utilizando a técnica de reconciliação de dados, é capaz de descrever o comportamento dos dados industriais e prever as respostas do processo, em diferentes condições operacionais, sem que seja necessário conduzir muitos experimentos em laboratório.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ESTIMATION OF PROCESS MODEL PARAMETERS USING DATA
RECONCILIATION AND INDUSTRIAL DATA

Antonio Martins de Oliveira Júnior
May/ 2006

Advisors: Enrique Luis Lima
José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The classification of variables in modern industrial plants can supply a group of rich and detailed data sets for the development of modeling studies and parameter estimation. However, as a result of random and possibly, gross errors process measurements do not generally satisfy process constraints. Thus they need to be reconciled. The estimation of process model parameters from available plant data is certainly in this context. First, the mathematical model provides the process constraints to be satisfied. Second, model parameters have to be adjusted to minimize the deviations observed between process measurements and process constraints. Available data have yet to be filtered to allow for removal of inconsistent data sets from the process data used for model building.

A new computational code was developed for classification of variables in dynamic systems with a differentiated approach. The methodology developed for classification propitiated efficient data reconciliation, so that it made possible, allowing for estimation of the kinetic parameters for industrial propylene polymerization using Ziegler-Natta catalysts (SUZANO-RJ). The classification algorithm was also tested with success for the hydric balance of a factory of fertilizers (FAFEN-SE). The obtained results show that the approach used for classification of variables and parameters estimation using the technique of data reconciliation is capable to describe the behavior of the industrial data and to predict process responses in different operational conditions, without to carry out extensive experimental plans in the laboratory.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução	1
<i>Introdução.....</i>	<i>1</i>
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	8
2.1 – Classificação das variáveis de processo.....	10
2.1.1 – Importância da classificação de variáveis.....	14
2.1.2 – Observabilidade e redundância.....	15
2.1.3 – Diferentes estratégias para resolução do problema de classificação.....	17
2.1.3.1 – Solução pela teoria dos grafos.....	18
2.1.3.2 – Solução através da análise matricial.....	20
2.1.3.3 – Enfoque matricial versus grafológico.....	22
2.2 – Erros de medição e técnicas de redução de erros.....	23
2.2.1 – Erros aleatórios	25
2.2.2 – Erros grosseiros.....	26
2.2.3. – Erros sistemáticos.....	34
2.3 – Reconciliação de dados.....	35
2.3.1 – Formulação e base estatística.....	37
2.3.2 – Reconciliação de dados industriais.....	42
2.4 – Estimação de parâmetros	48
2.4.1 – O problema de reconciliação e estimação simultânea.....	53
2.4.2 –Formulação do problema.....	55

Capítulo III – Classificação de Variáveis em Unidades Industriais.....	59
3.1 – Sistemática proposta para a classificação de variáveis.....	59
3.2 – Algoritmo de classificação de variáveis.....	67
3.3 – Classificação de variáveis do sistema de utilidades da Fábrica de Fertilizantes do Nordeste (FAFEN-SE).....	72
3.4 – Classificação de variáveis de um modelo dinâmico de produção de polipropileno.....	84
3.4.1– Caracterização da importância da classificação.....	104
3.4.2– Caracterização da importância do estado inicial.....	110
3.4.3– Caracterização da importância das variáveis de qualidade.....	111
3.4.4– Caracterização da importância do acréscimo de mais um instante de tempo.....	115
Capítulo IV – Estimação de Parâmetros e Reconciliação de Dados.....	118
4.1 – <i>Estratégia de simulação</i>	123
4.2 – <i>Resultados da reconciliação</i>	127
4.2.1 – Eliminação de erros grosseiros.....	128
4.2.2 – Variáveis medidas.....	131
4.2.3 – Variáveis não medidas.....	142
4.2.4 – Parâmetros estimados conjuntamente com a reconciliação.....	146
4.3 – <i>Análise crítica</i>	151
Capítulo V – Conclusões e Sugestões.....	153
Referências Bibliográficas.....	156
Apêndice I- Síntese de Amônia.....	171
Apêndice II- Fluxogramas dos circuitos de água.....	174
Apêndice III- O polipropileno.....	176
Apêndice IV- Modelo com uma amostragem.....	180

Apêndice V- Modelo com duas amostragens.....	185
Apêndice VI- Dados.....	192
Apêndice VII- Código de filtragem de dados.....	197

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Correlação de variáveis em uma unidade de polimerização de polipropileno. T6 é a temperatura da camisa, T7 é a temperatura da alimentação, H2 é a concentração de hidrogênio e PP é a taxa de produção de polímero.....	4
Figura 2.1. Classificação de variáveis.....	12
Figura 2.2. Etapas para melhoria da qualidade dos dados (adaptado de EDGARD <i>et al.</i> , (2001)).	13
Figura 2.3. Trocador de calor com um sistema de by pass.....	19
Figura 2.4. Processo na forma de grafos de um trocador de calor com um sistema de by pass.	19
Figura 2.5. Precisão de um determinado sistema de medição de temperatura.....	24
Figura 2.6. Distribuição de erros com média zero.....	25
Figura 2.7. Falhas na detecção de erros grosseiros.....	28
Figura 2.8. Influência da função objetivo com diferentes distribuições, adaptado de CHEN (1998).....	32
Figura 2.9. Erros sistemáticos para temperatura.....	34
Figura 2.10. Aplicação dos procedimentos de reconciliação e retificação de dados industriais (retirado de Simulation Sciences, Inc., 1989).....	38
Figura 3.1. Fluxograma serial simples de um processo.....	61
Figura 3.2. Estrutura do código de classificação implementado.....	66
Figura 3.3 Vista Geral da Planta de Amônia da FAFEN em Laranjeiras, SE.....	73
Figura 3.4. Fluxograma Hídrico da Planta de Produção de Amônia e Uréia.....	74
Figura 3.5 : Projeto do sistema em análise.....	76
Figura 3.6 Fluxograma de operacionabilidade normal da planta.....	82
Figura 3.7. Visão geral de uma planta de polimerização.....	84
Figura 3.8 . Diagrama de blocos resumido da unidade de polimerização de propeno de Duque de Caxias.....	85
Figura 3.9. Processo de polimerização simplificado.....	87
Figura 4.1. Tipos de estimação (adaptado de BAGAJEWICZ, 2000).....	119
Figura 4.2. MI para o conjunto A de dados em um turno de produção (9 horas)..	121
Figura 4.3. XS para o conjunto A de dados em um turno de produção (9 horas)....	121
Figura 4.4. MI para o conjunto B de dados em uma produção de 12 horas.....	122
Figura 4.5. XS para o conjunto B de dados em uma produção de 12 horas.....	122

Figura 4.6. Dinâmica do processo do conjunto A em função da pressão do hidrogênio.....	123
Figura 4.7. Estratégia da janela móvel.....	125
Figura 4.8. Variação do K_p em função dos horizontes da janela para o conjunto A.....	127
Figura 4.9. Variação do erro para a pressão de hidrogênio do Conjunto A de dados.....	128
Figura 4.10. Variação do erro para o índice de fluidez do conjunto A de dados.....	129
Figura 4.11. Identificação de erros grosseiros para a temperatura do conjunto A de dados.....	130
Figura 4.12. Variação do erro da temperatura do conjunto A de dados.....	130
Figura 4.13. Variação da estimação da constante de propagação com e sem os erros grosseiros do conjunto A de dados.....	131
Figura 4.14. Reconciliação da pressão de hidrogênio para o conjunto A ($H=2h$)...	132
Figura 4.15. Reconciliação da vazão de propeno para o conjunto A ($H=2h$).....	133
Figura 4.16. Reconciliação da vazão de reciclo para o conjunto A ($H=2h$).....	133
Figura 4.17. Reconciliação da vazão de purga para o conjunto A ($H=2h$).....	133
Figura 4.18. Reconciliação da vazão de catalisador para o conjunto A ($H=2h$).....	134
Figura 4.19. Reconciliação da vazão de TEA para o conjunto A ($H=2h$).....	134
Figura 4.20. Reconciliação da vazão de PEEB para o conjunto A ($H=2h$).....	134
Figura 4.21. Reconciliação da vazão de propeno para os condensadores com o conjunto A ($H=2h$).....	135
Figura 4.22. Reconciliação da vazão de água na entrada dos condensadores com o conjunto A ($H=2h$).....	135
Figura 4.23. Reconciliação da temperatura na entrada e no reciclo do reator com o conjunto A ($H=2h$).....	135
Figura 4.24. Reconciliação das temperaturas do propeno na entrada dos condensadores a e b com o conjunto A ($H=2h$).....	136
Figura 4.25. Reconciliação das temperaturas de água para o sistema de refrigeração com o conjunto A ($H=2h$).....	136
Figura 4.26. Correlação entre o índice de fluidez e a pressão de hidrogênio com o conjunto A ($H=2h$).....	137
Figura 4.27. Reconciliação da fração de propano no reciclo com o conjunto A ($H=2h$).....	139
Figura 4.28. Reconciliação da vazão de polímero produzido com o conjunto A ($H=2h$).....	139
Figura 4.29. Reconciliação da medição de nível no reator com o conjunto A ($H=2h$).....	139

Figura 4.30. Reconciliação de solúveis em xileno com o conjunto A ($H=2h$).....	140
Figura 4.31. Reconciliação do índice de fluidez com o conjunto A ($H=2h$).....	140
Figura 4.32. Reconciliação da temperatura no reator com o conjunto A ($H=2h$).....	140
Figura 4.33. Reconciliação da temperatura da água na saída dos condensadores com o conjunto A ($H=2h$).....	141
Figura 4.34. Massa estimada de propeno e polímero no reator com o conjunto A ($H=2h$).....	142
Figura 4.35. Massa estimada de TEA e PEEB no reator com o conjunto A ($H=2h$).....	143
Figura 4.36. Massa estimada de catalisador no reator com o conjunto A ($H=2h$)...	143
Figura 4.37. Massa estimada de propano no reator com o conjunto A ($H=2h$).....	143
Figura 4.38. Massa reacional e de lama estimada com o conjunto A ($H=2h$).....	144
Figura 4.39. Fração de polímero estimada com o conjunto A ($H=2h$).....	145
Figura 4.40. Razão estimada entre o nível e a fração de polímero com o conjunto A ($H=2h$).....	145
Figura 4.41. Constante de propagação de cadeia (K_p) estimado com o conjunto B de dados para diferentes tamanhos de janelas ($H=2h$).....	146
Figura 4.42. Constante de propagação de cadeia (K_p) estimado para o os conjuntos de dados A e B ($H=2h$).....	147
Figura 4.43. Desvio padrão da constante de propagação de cadeia (K_p) para o conjunto de dados B ($H=2h$).....	147
Figura 4.44. Desvio padrão da constante de propagação de cadeia (K_p) para o conjunto de dados A ($H=2h$).....	148
Figura 4.45. Parâmetro C utilizado na equação do peso molecular instantâneo para o conjunto de dados B ($H=2h$).....	148
Figura 4.46. Solúveis em xileno para o conjunto de dados B ($H=2h$).....	149
Figura 4.47. Índice de fluidez para o conjunto de dados B ($H=2h$).....	149
Figura 4.48. Derivada do parâmetro K_p para o conjunto de dados A ($H=2h$).....	150
Figura 4.49. Derivada do parâmetro C para o conjunto de dados A ($H=2h$).....	150
Figura 4.50. Valor da função objetivo encontrado para o conjunto de dados A ($H=2h$).....	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Histórico dos métodos de classificação.....	17
Tabela 2.2. Informações de referência para reconciliação de dados.....	47
Tabela 2.3. Formulações do problema.....	57
Tabela 3.1. Perda de água durante meses específicos do processo produtivo da FAFEN.....	73
Tabela 3.2. Áreas de processo da Unidade de Duque de Caxias.....	86
Tabela 3.3. Matriz de incidência do processo de polimerização de propeno.....	98
Tabela 3.4. Matriz de incidência do processo de polimerização de propeno sem os termos de energia.....	105
Tabela 4.1. Tempo de processamento durante o processo de estimação para diferentes janelas.....	126
Tabela 4.2. Média e desvio-padrão de tempo de processamento para diferentes janelas.....	126
Tabela 4.3. Variância do K_p para diferentes horizontes de janela no conjunto A de dados.....	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Identificação estrutural do balanço hídrico.....	77
Quadro 3.2 Arquivo de entrada de dados do balanço hídrico estudado.....	78
Quadro 3.3 Classificação de variáveis do modelo composto das equações (3.8-3.22).....	79
Quadro 3.4. Identificação estrutural do balanço hídrico com alto fator operacional.....	81
Quadro 3.5 Arquivo de entrada de dados do balanço hídrico com alto fator operacional.	82
Quadro 3.6 Classificação de variáveis do balanço hídrico com alto fator operacional.....	83
Quadro 3.7 Variáveis medidas e variáveis não medidas.....	97
Quadro 3.8 Resultado de Classificação de variáveis.....	102
Quadro 3.9 Resultado de classificação de variáveis sem os termos de energia.....	104
Quadro 3.10.Resultado de classificação de variáveis sem os termos de energia e com a equação de inicialização do PEEB.....	109
Quadro 3.11.Resultado de classificação de variáveis sem as variáveis do estado inicial.....	111
Quadro 3.12.Resultado de classificação de variáveis sem medição do índice de fluidez (MI).....	112
Quadro 3.13.Resultado de classificação de variáveis sem medição de solúveis em xileno(XS).....	113
Quadro 3.14.Resultado de classificação de variáveis sem medição de MI e XS.....	114
Quadro 3.15.Resultado de classificação de variáveis em dois instantes de tempo...	115
Quadro 4.1. Variáveis de entrada medidas no processo.....	132
Quadro 4.2. Variáveis de saída medidas no processo.....	138
Quadro 4.3. Variáveis estimadas.....	142

NOMENCLATURA

Abreviatura	Descrição
Cat	Catalisador
COS	Sulfeto de Carbonila
DEAC	Dietil cloreto de alumínio
DIV	Divisor
FAFEN	Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados
IF, MI	Índice de fluidez
MIS	Misturador
PCA	Análise por componentes principais
Pa	Propano
Pe	Propeno
PEEB	Para-etoxi etil benzoato
PET	Polietileno tereftalato
Pol	Polímero
PP, Pol	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinila
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
TC	Trocador de Calor
TEA	Trietil alumínio
VAL	Válvula
XS	Solúveis em xileno

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
<i>A</i>	Matriz de ocorrência
<i>c</i>	Componentes das correntes de processo
<i>C</i>	Parâmetro do modelo para <i>MnI</i> [atm^{-1}]
<i>Ca</i>	Fração mássica de propano na corrente de reciclo [kg/kg]
<i>Cat</i>	Massa de catalisador no reator [kg]
<i>cov</i>	Covariância
<i>Cp</i>	Calor específico
<i>E</i>	Operador esperança matemática(média)
<i>H</i>	Tamanho da janela móvel de operação
<i>j</i>	Correntes de processo
<i>k</i>	Unidades de processo
<i>K0</i>	Parâmetro do modelo para <i>MI</i> [adimensional]
<i>Kd</i>	Constante de desativação do sítio catalítico [h-1]
<i>KI</i>	Constante de inibição [kg/(kg·h)]
<i>Kp</i>	Constante de propagação de cadeia [$\text{kg}^2/(\text{kg}^2\cdot\text{h})$]
<i>Kxs</i>	Ganho linear p/ razão de alimentação <i>TEA/PEEB</i>
<i>L</i>	Nível do reator [%]
<i>m</i>	Vazão mássica
<i>M</i>	Massa reacional [Kg/h]
<i>mcat</i>	Vazão de alimentação de catalisador [kg/h]
<i>me</i>	Vazão de alimentação propeno fresco (contaminado por propano) [kg/h]
<i>mlama</i>	Vazão de retirada de lama do reator [kg/h]
<i>Mnac</i>	Peso molecular médio em número acumulado [kg/kgmol]
<i>MnI</i>	Peso molecular médio em número instantâneo [kg/kgmol]
<i>mPEEB</i>	Vazão de alimentação de <i>PEEB</i> [kg/h]
<i>mpol</i>	Vazão de polipropileno produzido [kg/h]
<i>mpurga</i>	Vazão de purga [kg/h]
<i>mrec</i>	Vazão de reciclo [kg/h]
<i>mTEA</i>	Vazão de alimentação <i>TEA</i> [kg/h]

Símbolo	Significado
M_{wac}	Peso molecular médio em massa [kg/kgmol]
N	Número de moles de polímero [kgmol]
PD	Polidispersão [adimensional]
$PEEB$	Massa de $PEEB$ no reator [kg]
PH_2	Pressão parcial de hidrogênio no reator [atm]
PM_{Pe}	Peso molecular do propeno (monômero) [kg/kgmol]
r	Ruído
R_{pol}	Taxa de formação de polímero [kg/h]
t	Tempo [h]
T_a	Temperatura do condensador A[K]
T_b	Temperatura do condensador B[K]
TEA	Massa de TEA no reator [kg]
$T, Temp$	Temperatura do reator [K]
V	Volume
V	Volume do reator [L]
var	variância
w_a	Fração mássica de propano na corrente de propeno [kg/kg]
w_{pol}	Fração mássica de polímero na corrente de lama [kg/kg]
X_S	Fração de extraíveis em xileno
X_{SR}	Valor de referência p/ razão de alimentação $TEA/PEEB$
y	valor verdadeiro
y_m	valor medido
\bar{y}	Valor médio das medidas
w_i	Pesos da função de minimização
\hat{x}	Valor estimado
W	Inversa da matriz de covariância
$\hat{z}(t)$	Vetor de funções de estimação contínuas;
\tilde{z}_t	Vetor de medidas discretas no tempo t
f	Vetor de restrições de equações diferenciais
h	Vetor de restrições de igualdades algébricas
$u(t)^M$	Vetor das variáveis independentes medidas a cada tempo
$\hat{u}(t)$	Vetor das variáveis independentes reconciliadas a cada tempo

Símbolo	Significado
$y(t)^M$	Vetor das variáveis dependentes medidas a cada tempo
$\hat{y}(t, \hat{u}, \hat{\theta})$	Vetor das variáveis dependentes reconciliadas a cada tempo
t_c	Tempo atual
T_w^s	Temperatura de saída da água do sistema de condensação
\underline{g}_g	Vetor de restrições de desigualdades algébricas
ε	Erro aleatório
σ	Desvio padrão
Ψ	Matriz de covariância dos erros das medidas
σ_i^2	Variância da variável medida i
σ_{ij}^2	Covariância dos erros das variáveis i e j
Ψ^{-1}	Inversa da matriz de covariância
$\hat{\theta}$	Estimativa de parâmetros verdadeiros
$\underline{\theta}$	Parâmetros verdadeiros
Ψ_Y	Matriz de covariância dos erros de medição das variáveis dependentes
Ψ_u	Matriz de covariância dos erros de medição das variáveis independentes
Δ	Variação
λ	Calor latente[Kcal/kg]
ΔH	Variação de entalpia(Kcal/Kg)
ρ_a	Densidade do propano [kg/L]
ρ_e	Densidade do propeno [kg/L]
ρ_{pol}	Densidade do polímero [kg/L]

INTRODUÇÃO

A natureza altamente competitiva do mercado mundial, a crescente preocupação com a qualidade do produto e o crescente número de regulamentos ambientais e de segurança têm aumentado a necessidade de introduzir mudanças rápidas e de baixo custo nos processos químicos, tornando o processo produtivo cada vez mais eficiente. As tomadas de decisão durante a operação do processo e a detecção de possíveis modificações ocorridas no sistema requerem conhecimento sobre o estado real da unidade. A habilidade na geração de dados usando propriedades consistentes com os modelos, pode trazer muitos benefícios para o gerenciamento de uma unidade industrial.

Os modelos matemáticos possuem um papel muito importante no campo da engenharia de processos para diversas aplicações, tais como a otimização das condições operacionais; o desenvolvimento de novos produtos e melhoria de propriedades de uso final dos materiais produzidos; o desenvolvimento e melhoria de estratégias de controle de processo; o treinamento de operadores, etc. Como as propriedades finais do produto e as respostas do modelo dependem de um sistema complexo e das estratégias operacionais (ELIÇABE e MEIRA, 1988; MaCGREGOR *et al.*, 1984), torna-se muito difícil projetar e otimizar as condições operacionais sem a ajuda de modelos de processo.

Quando se analisam as medidas relacionadas aos balanços de materiais em reatores químicos, os valores medidos nem sempre estão de acordo com a estequiometria das reações devido a erros de medição. Nesses casos, diz-se que os balanços são inconsistentes. Todavia, uma questão importante que ainda precisa ser respondida: essas inconsistências podem ser atribuídas completamente a erros aleatórios ou podem também estar associadas a outros efeitos, tais como a produção de subprodutos? Todas as vezes que as medições são planejadas, alguns modelos funcionais são escolhidos para representar o sistema físico, sendo as medidas associadas aos mesmos. O modelo matemático é frequentemente composto de duas partes (MORAD *et al.*, 2005): a) a funcional que descreve as propriedades

determinísticas do processo em estudo, e b) o modelo estocástico que descreve as propriedades não determinísticas ou probabilísticas das variáveis envolvidas no processo, particularmente aquelas que representam as medições.

A literatura relativa ao desenvolvimento de modelos matemáticos fenomenológicos de processos é enorme, como descrito por PENLIDIS *et al.* (1992) e POLIC *et al.* (2004). Entretanto, o número de artigos disponíveis na literatura aberta relacionados à aplicação, com sucesso, de modelos de processo em ambientes industriais reais é relativamente escasso (ÖZYURT e PIKE, 2004). Esta contradição aparente é devida, em parte, às restrições de confidencialidade praticadas pelas indústrias e, em parte, à complexidade e ao alto número de parâmetros que são necessários para que um modelo forneça resultados fidedignos de simulação de processo. Um caso típico são os muitos parâmetros cinéticos necessários para descrever as cinéticas de polimerizações em processos industriais. Por exemplo, admitindo-se que o catalisador é constituído por uma mistura de três sítios catalíticos diferentes, se o mecanismo cinético inclui as etapas usuais de ativação, propagação, transferência para o monômero, transferência para o hidrogênio e desativação, então é necessária a definição de pelo menos 30 parâmetros cinéticos para simulação. Caso sejam, também, considerados os parâmetros de processos adicionais, como coeficientes de transferência de calor e graus de pureza das correntes de alimentação e parâmetros empíricos necessários para a predição das propriedades finais das resinas, como o MI (índice de fluidez) e a densidade do polímero, então o número de parâmetros do modelo pode aumentar significativamente. Em problemas de copolimerização, o uso de um mecanismo cinético mais detalhado para descrever o processo pode requerer centenas de parâmetros no modelo.

Tendo em vista o cenário descrito, duas estratégias são comumente utilizadas para a implementação de modelos matemáticos em processos industriais:

- A primeira estratégia consiste na condução de testes experimentais em uma unidade de bancada ou em uma planta piloto, onde a operação controlada permite a interpretação formal do mecanismo de reação e a estimação de um conjunto básico de parâmetros cinéticos. Admite-se, então, que a reação se comporta de forma semelhante no ambiente industrial, e o modelo é ajustado às condições de operação industriais através da manipulação de um conjunto muito menor de parâmetros de processo (MATOS *et al.*, 2001, 2002).

- A segunda estratégia consiste no desenvolvimento de uma correlação empírica a partir dos dados de planta disponíveis, utilizando, por exemplo, uma rede neuronal (NASCIMENTO e GIUDICI, 1998). Essa estratégia é frequentemente usada para o controle de processo, onde os modelos detalhados são geralmente de difícil aproveitamento, tendo em vista que respostas rápidas e em tempo real são requeridas (SAYER *et al.*, 1997, VEGA *et al.*, 1997).

Ambas estratégias apresentam vantagens e desvantagens. A principal vantagem da primeira estratégia é o uso da natureza fundamental do modelo fenomenológico, que conduz a simulações de processo mais fidedignas. Entretanto, essa abordagem pode não ser adequada quando é feito o *scale-up* do processo. O processo real pode ser muito diferente do modelo adequado às condições laboratoriais ou da planta piloto (TAKIYAMA *et al.*, 1991). Por exemplo, as correntes de alimentação usadas para testes em bancada podem apresentar contaminantes diferentes e concentrações distintas daquelas usadas nas operações da unidade industrial. Além disso, as variáveis que descrevem a fluidodinâmica do processo podem ser de importância fundamental para descrição formal do desempenho de um reator industrial, sendo que tais variáveis são normalmente desprezadas durante testes laboratoriais (TOSUN, 1992). Além disso, normalmente, experimentos em bancada são conduzidos em modo batelada ou semi-batelada em reatores perfeitamente agitados, enquanto as operações industriais são usualmente executadas em modo contínuo em reatores não-ideais.

As flutuações das medições aparecem de formas totalmente distintas nos processos industriais daqueles conduzidos em planta piloto ou escala de bancada, onde as condições são perfeitamente controladas. O grau de flutuação de certas variáveis de processo, como a relação catalisador-cocatalisador em um sistema de polimerização, pode ser de importância fundamental para descrição correta do comportamento do mesmo. Um problema adicional é que, a estimação de parâmetros cinéticos a partir de experimentos realizados em laboratório, requer o projeto detalhado das condições experimentais e a análise criteriosa dos resultados. Isso pode requerer muito tempo (na escala de meses) e muito dinheiro (experimentos e análises experimentais são dispendiosos e requerem uma mão-de-obra qualificada e onerosa).

A segunda estratégia não se atém à descrição detalhada dos mecanismos do modelo, sendo aplicada diretamente aos dados industriais, permitindo economia significativa de tempo e custo associados às atividades experimentais. Seguramente, a vantagem principal da segunda estratégia é o enfoque direto nos dados industriais, com a incorporação automática

das características de processo em um modelo empírico. Adicionalmente, as estratégias de operação das plantas conduzem a uma elevada correlação entre as variáveis, de maneira que se torna difícil selecionar o conjunto de variáveis adequadas e de fatos independentes para descrever a operação da unidade industrial. A Figura 1.1 mostra um exemplo real obtido a partir de um conjunto de registros de uma planta industrial de polimerização de propeno com quatro variáveis, presumivelmente independentes (temperaturas da camisa e alimentação, concentração de hidrogênio e taxa de produção de polímero). A análise dos dados mostra que as variáveis estão muito correlacionadas e descrevem, na realidade, um único efeito de processo. Nesse caso, aumentos das taxas de produção são acompanhadas por reduções de temperaturas de operação e dos teores de hidrogênio. Apesar disso, é certo que variações independentes de temperaturas da camisa e taxas de produção de polímero conduzem a respostas de processo distintas, que não serão capturadas pelo modelo empírico construído.

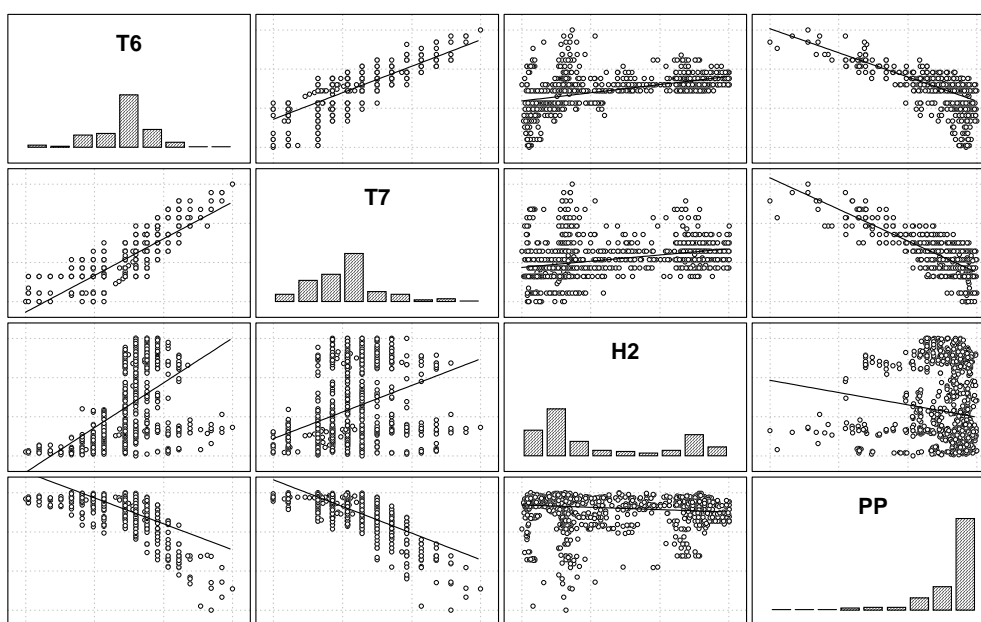


Figura 1.1. Correlação de variáveis em uma unidade de polimerização de polipropileno. T6 é a temperatura da camisa, T7 é a temperatura da alimentação, H2 é a concentração de hidrogênio e PP é a taxa de produção de polímero (OLIVEIRA JR e PINTO, 1999).

Freqüentemente, os modelos empíricos requerem a definição de mais parâmetros do que os necessários para caracterizar os modelos fenomenológicos. Como inexistem significado físico para os parâmetros, torna-se difícil depurar e interpretar as respostas obtidas. Por isso, modelos empíricos não são adequados para projetos, já que os parâmetros não têm qualquer significado físico. Devido a todas estas características, geralmente leva-se muito tempo para

desenvolver bons modelos empíricos e para definir de forma adequada as diversas etapas da modelagem: coleta e filtragem de dados, caracterização estatística de dados disponíveis, formulação e validação do modelo e estimação de parâmetros.

Procurou-se então utilizar uma estratégia que pudesse contribuir com a melhoria do desempenho do modelo final (particularmente no tocante à extrapolação, já que as restrições físicas e de processo são inseridas automaticamente na estrutura do modelo) e redução dos custos com a realização de experimentos e ajuste do modelo. Essa estratégia baseia-se no desenvolvimento de modelos fenomenológicos com aplicação direta aos dados industriais utilizando a técnica de reconciliação de dados.

Os dados industriais são normalmente usados com propósitos de controle, avaliação de desempenho, otimização, etc. Faz-se necessário incorporar algum tipo de técnica de retificação ou de reconciliação dos dados industriais para permitir o ajuste dos valores medidos, de tal forma que, as medidas corrigidas estejam consistentes com as leis de conservação. Desta forma, a reconciliação de dados constitui uma técnica efetiva para o fornecimento de estimativas mais precisas e consistentes dos processos industriais.

O reduzido número de publicações disponíveis na literatura aberta relacionadas a sistemas de polimerização e ao uso da técnica de reconciliação de dados para estimação de parâmetros, caracteriza a inovação deste trabalho. A modelagem é realizada com um conjunto de equações algébrico-diferenciais, como restrições não lineares. Os parâmetros cinéticos do modelo e algumas variáveis de processo e produto também são estimados usando o procedimento de reconciliação. Além disso, realiza-se pela primeira vez um estudo fundamental de classificação de dados em um processo real de polimerização. Esse estudo mostra como as variáveis de operação do processo afetam a observabilidade e o nível de redundância de informação disponível, como será discutido adiante.

O objetivo deste trabalho é mostrar que os modelos fenomenológicos de processo (e, em particular, os modelos de polimerização de propileno) podem ser ajustados com sucesso a partir de dados de processo, sem que nenhum dado experimental seja necessariamente gerado em laboratório. Além disso, incorporam-se vantagens das técnicas de reconciliação de dados

durante a estimação de parâmetros, realizadas a partir de dados obtidos da produção de polipropileno em uma unidade do Grupo Suzano, localizada em Duque de Caxias (RJ).

A estratégia usada para o tratamento e reconciliação dos dados envolve um conjunto de procedimentos matemáticos aplicados às informações disponíveis do processo. Tal estratégia resultou em uma estimação completa e consistente das variáveis de processo, tendo sido dividida nas seguintes etapas:

- ❑ Classificação das variáveis de processo;
- ❑ Detecção, identificação e eliminação de erros grosseiros;
- ❑ Ajuste de medidas e estimação das variáveis de processo não mensuráveis através do uso da técnica de reconciliação de dados;
- ❑ Estimação dos parâmetros do modelo a partir dos dados do processo.

O código de classificação de variáveis desenvolvido é um dos pontos fortes do trabalho. Utilizou-se uma sistemática inovadora para classificar modelos de processo dinâmicos utilizando conceitos da engenharia de projetos e estratégias de resolução numérica como o Método de *Euler* para o cálculo das derivadas. Para comprovar a sua eficácia, faz-se a identificação estrutural através da completa classificação de variáveis do sistema hídrico de uma unidade industrial que fabrica fertilizantes nitrogenados (FAFEN-SE) e da polimerização de propeno de outra unidade produtiva (SUZANO-RJ). A aplicação de reconciliação de dados exige também estudos de classificação de variáveis para identificar se é possível de fato obter uma reconciliação com as variáveis existentes. Caso contrário, a classificação permite, ao menos, detectar as necessidades de medições adicionais obrigatórias para propiciar o uso da reconciliação de dados como ferramenta para monitoramento operacional em instalações com baixo nível de informação. Foi verificado que a sistemática desenvolvida permite a completa classificação dinâmica de variáveis para sistemas algébrico-diferenciais de índice não superior a um.

Quanto à apresentação, este trabalho está dividido em cinco capítulos, contando com esta introdução. O Capítulo II apresenta a revisão bibliográfica sobre o problema de identificação estrutural e uma discussão aprofundada sobre o processo de classificação de variáveis. Além disso, faz-se uma análise comparativa das diferentes estratégias para

resolução do problema de classificação. A classificação de variáveis é necessária para uma boa reconciliação de dados, pois fornece o conhecimento estrutural do sistema, permitindo inferir sobre a observabilidade e redundância do mesmo, esta última extremamente importante para a reconciliação. A técnica de reconciliação de dados e sua história também são apresentadas no Capítulo II. Mostram-se aspectos relacionados à base estatística, às utilizações e aos potenciais avanços na área. Também são apresentados os tipos de erros de medição, com destaque para os erros grosseiros. Aborda-se ainda o problema de estimação de parâmetros e reconciliação de dados simultânea em modelos de processos industriais.

No Capítulo III apresenta-se um novo algoritmo de identificação estrutural para sistemas dinâmicos algébrico-diferenciais para dois casos industriais: produção de polipropileno (SUZANO-RJ) e sistema hídrico (FAFEN-SE). O circuito de águas foi escolhido devido ao baixo índice de instrumentação em circuitos hídricos. Também é apresentada a modelagem matemática dos processos estudados.

O Capítulo IV apresenta os resultados encontrados para o procedimento de estimação de parâmetros da polimerização de propeno utilizando a técnica de reconciliação de dados. Finalmente, o Capítulo V apresenta as conclusões desta tese e indica sugestões para trabalhos posteriores.

Este trabalho foi desenvolvido no LMSCP – Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, inserindo-se na área genérica de Modelagem e Simulação de Processos. Este trabalho contou com apoio do Grupo Suzano e da Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados (FAFEN-SE), que forneceram os dados industriais de polimerização de propeno e os fluxogramas do sistema hídrico, respectivamente.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No dia-a-dia da operação de uma unidade industrial é comum ajustar e corrigir as variáveis de processo para compensar as mudanças das condições de operação dos equipamentos e modificações das variáveis operacionais. Por isso, perturbações são introduzidas com frequência na operacionabilidade de uma planta. O conhecimento inadequado do comportamento dinâmico dos modelos e seus balanços conduzem a uma maléfica estimação de parâmetros operacionais e caracterização inadequada dos erros de medição (MINGFANG *et al.*, 2000).

Boa parte das medidas disponíveis nas indústrias é onerosa, contém elevadas imprecisões e/ou apresenta tempo de resposta longo. Por isso, as variáveis e os parâmetros podem apresentar baixa qualidade e serem incapazes de fornecer respostas confiáveis em tempos reduzidos, não propiciando uma informação adequada para melhorar o gerenciamento de unidades industriais. Desta forma, podem não existir informações consistentes para o processo de tomada de decisão relacionado aos pontos críticos da produção, incluindo a qualidade do produto final e o potencial de lucro, as questões de segurança e até mesmo questões ambientais e de manutenção.

O procedimento de reconciliação de dados envolve o ajuste das medidas, de modo a satisfazer os balanços de massa e energia, ao mesmo tempo em que minimiza algum critério de otimização associado ao erro de medição. A aplicação desse método a plantas industriais (BAGAJEWICZ e JIANG, 2000, WEISS *et al.*, 1996, PLACIDO e LOUREIRO, 1998, AL-ARFAJ, 2006) pode conduzir a problemas de dimensões enormes e de difícil resolução. Esse ponto motiva a utilização de técnicas de classificação das variáveis, como um procedimento obrigatório de definição do problema de reconciliação antes de efetuar o procedimento de reconciliação propriamente dito.

Uma estratégia apropriada para gerenciamento de problemas de engenharia é o uso sistemático da estrutura de fluxo de informação. As informações de um processo são passadas de componente para componente por variáveis comuns aos componentes. Por exemplo, uma corrente de saída de um equipamento pode ser a corrente de entrada de um outro. Essa transferência de informação constitui a estrutura de fluxo de informação do sistema, provendo um ferramental apropriado para organizar uma estratégia computacional ordenada e adequada para análise do processo como um todo.

A decomposição do processo através da técnica de classificação de variáveis aparece como uma ferramenta apropriada para o tratamento da dimensionalidade do problema analisado. O entendimento da estrutura topológica da planta é extremamente importante para o projeto de unidades e para a reestruturação interna dos processos de informação, visando um redesenho de um sistema completo de monitoramento.

Por questões de custo, conveniência e viabilidade técnica, nem todas as variáveis de processo são medidas. Contudo, ainda pode ser possível estimar o valor de algumas dessas variáveis não medidas a partir de outras medidas, usando para isso os balanços de massa, de energia e de quantidade de movimento. Essa possibilidade depende da estrutura do processo e da localização dos instrumentos de medição, como descrito no fluxograma de informação.

A definição do *status* de cada variável permite:

- a) Inferir com maior segurança sobre a qualidade dos dados disponíveis;
- b) Identificar como e onde podem ser efetuadas modificações, visando melhorias do processo em geral;
- c) Remover, antecipadamente, do sistema variáveis que não são de interesse;
- d) Obter problemas de dimensão reduzida, que requerem memória e tempo computacional menores.

Nesse capítulo são explorados aspectos relacionados à estrutura topológica de processos químicos, aos parâmetros operacionais e à forma como as variáveis de processos podem ser classificadas. A formulação matemática do problema de classificação de variáveis é tratada utilizando os enfoques matricial e grafológico analisados quanto à formulação, praticidade e efetividade. Introduzem-se também conceitos de observabilidade e redundância

de um processo. Essas idéias associadas a estratégia de classificação, permitem a redução da dimensão de problemas de análises de dados, conduzindo a uma reconciliação de dados mais adequada. Também são abordados vários aspectos relacionados ao processo de reconciliação de dados, desde o trabalho pioneiro publicado por KUHEN e DAVIDSON (1961), até os dias atuais (AL-ARFAJ, 2006), perpassando pela detecção de erros e a estimação de parâmetros. Demonstra-se, também, a escassez de trabalhos de reconciliação de dados com abordagem dinâmica em escala industrial, principalmente na indústria de polímeros (SEAVEY *et al.*, 2003).

2.1) Classificação das variáveis de processo

A etapa de classificação constitui a primeira etapa da reconciliação de dados HODOUIN *et al.* (1991). Como mostrado nessa seção através dessa análise pode-se definir uma estratégia de amostragem que garanta que todo o conjunto de variáveis não medidas seja observável. Pode-se também remover as variáveis não observáveis que não são de interesse, para evitar problemas de indeterminação. As análises de redundância e observabilidade permitem ainda determinar a viabilidade de realizar a reconciliação, identificando-se que variáveis do processo são observáveis.

Os modelos de processo são representados por equações diferenciais ordinárias ou parciais, lineares ou não lineares. Essas equações contêm parâmetros, tais como: constantes de taxa de reação, energias de ativação, coeficientes de transferência de calor, coeficientes de difusão, densidades, e dentre muitos outros parâmetros que podem ser definidos. Se a constante de taxa de reação de um processo de polimerização não for bem estimada, independentemente da exatidão da forma do modelo, a validação do mesmo não poderá a contento resultando em modelos de precisão reduzida.

O uso de modelos matemáticos para processos físicos e químicos de larga escala tem confrontado o engenheiro com a tarefa de resolver grandes sistemas de equações. Um sistema de n equações algébricas pode ser representado formalmente como:

$$\begin{aligned}
 f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\
 f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0 \\
 &\vdots \\
 f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

Nesta representação, uma ou várias equações devem representar uma parte do processo. f_i representa uma função genérica que relaciona um conjunto de variáveis de processo. x representa certa variável do sistema. Se algumas dessas equações não são lineares, algoritmos iterativos de vários tipos podem ser empregados para obter uma solução numérica do sistema de equações. Esses algoritmos geralmente começam com um vetor que contém estimativas iniciais para a solução de todas as variáveis x , sendo empregadas diferentes estratégias para modificar x até que se convirja para a solução através de um algoritmo seqüencial. Os algoritmos típicos utilizados são os algoritmos de Newton, de busca direta e de passo ascendente e descendente.

A análise do sistema de equações antes da sua resolução pode minimizar dificuldades associadas ao armazenamento computacional de dados e ao tempo excessivo para resolver as equações simultâneas. Uma estratégia sistemática foi elaborada para reduzir os sistemas em subsistemas e para ordenar as equações e os subsistemas na seqüência apropriada (LEE e RUDD, 1996).

O desenvolvimento recente de técnicas de monitoramento em linha e de armazenamento de dados propiciou um crescimento significativo dos conjuntos de informações disponíveis nas plantas industriais (THORNHILL *et al.*, 2004). No entanto, somente alguns desses dados são de fato utilizados e tratados. Dados os custos e dificuldades que envolvem as metodologias de medições, as medidas de cada uma das variáveis podem não estar disponíveis ou podem ser irreais. Quatro categorias de variáveis podem ser definidas como resultado da identificação estrutural dos processos (Figura 2.1).

STANLEY e MAH (1981a) desenvolveram uma teoria para caracterizar a observabilidade e redundância em processos, demonstrando a importância desses conceitos para avaliação do desempenho dos estimadores. São utilizadas nesse trabalho as definições introduzidas por STANLEY e MAH (1981b):

Variável redundante: Uma medida é denominada redundante se, e somente se, a observabilidade do sistema não for alterada pela sua exclusão.

Variável não redundante: Uma medida é denominada não redundante se ela for imprescindível para a observação do sistema.

Variável observável: uma variável não medida é chamada observável se, e somente se, pode ser calculada através de outras medições disponíveis no processo.

Variável indeterminável: uma variável não medida é chamada não observável se não houver possibilidade de estimá-la através de outras equações.

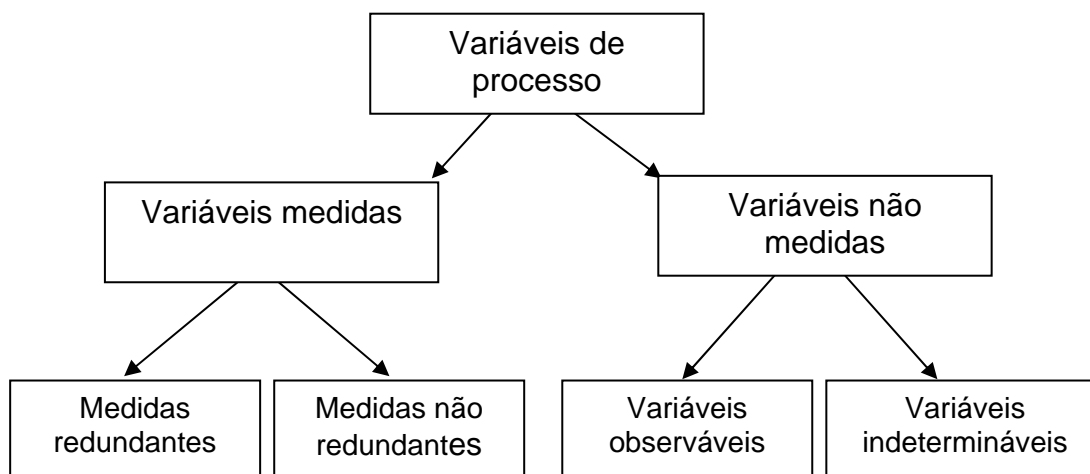


Figura 2.1. Classificação de variáveis.

Devido ao conjunto incompleto de instrumentos em uma unidade industrial, o sistema deve ser classificado na busca de um conjunto ótimo de medidas que auxilie a resolução do modelo proposto e permita estimar as variáveis não observáveis. Um fluxograma simples de técnica de melhoria de medições de dados pode ser mostrado na Figura 2.2. Observa-se que as variáveis medidas podem ser submetidas a técnicas de detecção de erros grosseiros e de reconciliação, como será discutido ao longo desse capítulo.

A primeira etapa de um algoritmo de classificação de variáveis envolve a determinação de quais variáveis são observáveis ou indetermináveis e quais são redundantes ou não redundantes. Vários autores têm publicado algoritmos para classificação de variáveis (CROWE, 1986; STANLEY e MAH, 1981; MAH, 1990). Aquelas variáveis que são indeterminadas não são disponíveis para análise dos dados. A primeira idéia de classificação de variáveis foi apresentada por VACLAVÉCK (1969) com o propósito de reduzir o tamanho do problema de reconciliação de dados para modelos constituídos por equações lineares. VACLAVÉCK e LOUCKA (1976) apresentaram um estudo de caso para balanço

multicomponentes. Uma aproximação semelhante foi feita por MAH *et al.* (1976), na tentativa de organizar um conjunto de dados de processo e sistematizar o problema de correção de estimação e medição. Nesse trabalho foi desenvolvido um procedimento teórico baseado em grafos para descrever fluxogramas com um único componente. KRETISOVALIS e MAH (1987) estenderam o tratamento para fluxogramas multicomponentes e para redes de processo que incluem balanços de energia bilineares e reações químicas (KRETISOVALIS e MAH, 1988; KELLY, 2004a). A principal limitação desses algoritmos está associada à representação linear ou bilinear dos modelos, que não pode ser usada para representar processos complexos.

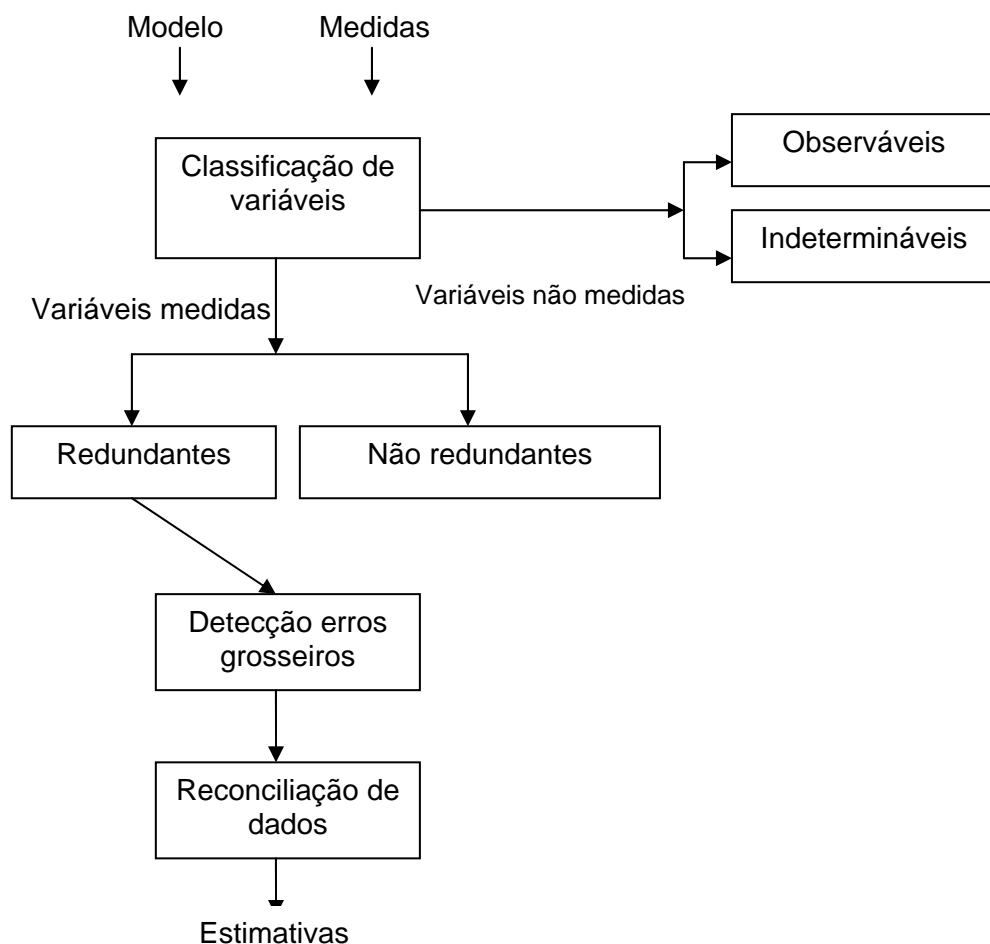


Figura 2.2. Etapas para melhoria da qualidade dos dados (adaptado de EDGARD *et al.*, (2001)).

2.1.1) Importância da classificação de variáveis

A classificação de variáveis é uma ferramenta essencial para o projeto ou *revamp* de sistemas de monitoramento. Depois de fixado o grau de conhecimento requerido do processo, ou seja, o conjunto de variáveis que devem ser conhecidas, a técnica deve ser aplicada de forma iterativa até que o conjunto selecionado de instrumentos permita a obtenção da informação desejada sobre o processo estudado. Há um grande incentivo econômico para realizar a classificação completa das variáveis de um processo industrial, uma vez que a condução de um procedimento deficiente acaba por requerer instrumentação adicional, um esforço computacional maior e, provavelmente, maiores dificuldades para resolução do problema numérico de análise. Além disso, a inadequada seleção de instrumentos pode resultar na não observação de importantes variáveis do processo, prejudicando a análise dos dados de operação.

É importante ressaltar que a violação das equações de conservação pelos dados industriais ocorre apenas porque existem variáveis medidas redundantes. Isso não quer dizer que a existência de redundância seja ruim; muito pelo contrário, a existência de redundância permite julgar e aprimorar as medidas disponíveis. Caso não existam medidas redundantes, o problema de ajuste dos dados industriais não é possível. Por isso, frequentemente os engenheiros de processo tentam suprir dados redundantes sobredeterminando as especificações das plantas, possibilitando uma checagem cruzada das medições.

As variáveis não redundantes não influem no processo de ajuste utilizado para reconciliação de dados, enquanto as variáveis não medidas concorrem apenas para aumentar o tamanho do sistema sob análise. Alguns autores propõem por isso a redução da dimensão do problema, utilizando um sistema de equações reduzido, obtido a partir do sistema original, onde estão envolvidas apenas as variáveis redundantes pode ser uma das soluções. Esse procedimento pode não ser válido quando existe correlação forte entre as medidas, já que neste caso o número de variáveis medidas é de fato menor que o número de medidas disponíveis. Por outro lado, a identificação das variáveis não redundantes presentes evita a errônea conclusão de que essas variáveis não ajustadas originam-se de medidas precisas. A redução da covariância está fortemente relacionada ao grau de redundância do conjunto de dados, que pode ser explorado e definido objetivando a melhoria na qualidade dos mesmos.

CROWE (1989), STANLEY e MAH (1981), KRETISOVALIS e MAH (1988) desenvolveram métodos mais gerais para processos estacionários, estabelecendo condições necessárias e suficientes para observabilidade e redundância. SANCHEZ e ROMAGNOLI (1996) apresentaram uma técnica de classificação baseada na decomposição do modelo através de fatorizações ortogonais, visando analisar, decompor e resolver o problema de reconciliação de dados lineares e bilineares. Foi mostrado que a decomposição forneceu informações adicionais sobre a identificação estrutural, assim como permitiu identificar singularidades na topologia do processo.

2.1.2) Observabilidade e Redundância

Observabilidade e redundância são atributos desejáveis para as variáveis de processos. Tanto a observabilidade quanto a redundância são altamente dependentes da escolha do conjunto de equações e de medições que serão utilizadas para formulação do problema de reconciliação. A sua importância foi discutida amplamente em trabalhos anteriores (STANLEY e MAH, 1981, KRETISOVALIS e MAH, 1987). VACLAVÉK (1969) foi o primeiro a desenvolver um método de classificação. Todavia, seu estudo foi limitado ao caso em que todas ou nenhuma das frações mássicas das correntes de processo eram conhecidas.

VÁCLAVEK (1969) introduziu pela primeira vez o conceito de redundância, verificando se vazões de correntes de processo podem ou não ser calculadas através de outras variáveis medidas. O autor também introduziu o conceito de variáveis não medidas observáveis, determinadas durante as simulações do processo. VÁCLAVEK (1976) estendeu os conceitos apresentados a sistemas multicomponentes.

VÁCLAVEK e LOUCKA (1976) realizaram um estudo cujo foco era a análise dos balanços de massa multicomponentes. Foi adotada a mesma hipótese fundamental de VÁCLAVEK (1969). Reações químicas foram levadas em consideração adicionando-se correntes fictícias aos grafos construídos. Nesse caso, as informações de entrada incluíam o cálculo de parâmetros mensuráveis e não mensuráveis.

A utilidade da redundância e da observabilidade para caracterização do desempenho dos estimadores de dados de processo foi estabelecida por STANLEY e MAH (1981). Estes desenvolveram teoremas e algoritmos, comprovados somente através do uso de exemplos

fictícios, que estabelecem as condições necessárias e suficientes para a observabilidade e a redundância global e local para as variáveis do processo.

ALVAREZ *et al.* (1981) estudaram o controle de reatores tubulares, usando um modelo em estado estacionário. Eles provaram numericamente que a existência de redundância das medidas melhora a precisão da estimativa dos dados reconciliados. Admite-se que as incertezas eram devidas somente aos balanços de massa e energia e que estas eram conhecidas. Dessa forma, o procedimento adotado não foi totalmente apropriado, uma vez que os autores não levaram em consideração explicitamente os ruídos das medições.

Adotando a premissa de que a observabilidade e a redundância de variáveis de processo são informações básicas para o projeto e monitoramento dos processos, KRETISOVALIS e MAH (1988a, 1988b) apresentaram um algoritmo de classificação que explora as propriedades teóricas dos grafos e a capacidade de solução do algoritmo, em estado estacionário. Os algoritmos foram denominados de GENOBS e GENRED.

Uma teoria e um algoritmo para classificação de variáveis em estado estacionário, para processos descritos por vazões, concentrações e entalpias específicas, foi formalmente apresentada por CROWE (1989). O método usa propriedades algébricas lineares das matrizes que descrevem as equações do processo, explorando as informações disponíveis do processo. Nenhuma outra hipótese sobre estrutura das restrições foi feita, desde que elas fossem lineares. O algoritmo apresentado também é capaz de identificar quantidades indetermináveis e não redundantes.

Os dados de processo podem ser melhorados usando-se redundâncias espaciais ou funcionais no modelo do processo. As medições são espacialmente redundantes se existem dados suficientes para definir completamente o modelo do processo a qualquer instante de tempo; ou seja, o sistema está superdeterminado. Similarmente, melhorias podem ser alcançadas usando-se redundâncias temporais. As medições são temporalmente redundantes quando medições do passado estão disponíveis e podem ser usadas com o propósito de estimar valores futuros também disponíveis (MACDONALD e HOWAT, 1988). Modelos dinâmicos compostos por equações algébricas e diferenciais fornecem redundâncias tanto temporais quanto espaciais importantes para o processo de reconciliação (TJOA e BIEGLER, 1991a; ZHANG *et al.*, 2001).

Todos os estudos mostrados anteriormente foram desenvolvidos para sistemas lineares e em estado estacionário. Em sistemas não lineares, o problema de classificação no estado estacionário foi estudado por ISLAM *et al.*(1994), com um exemplo de um reator industrial de pirólise.

2.1.3) Diferentes estratégias para resolução do problema de classificação

Duas grandes escolas de pensamento predominam na solução do prde classificação de variáveis. A primeira escola utiliza o “Enfoque Grafológico”, baseado na teoria dos grafos, enquanto a segunda escola usa o “Enfoque Matricial”, que faz uso de técnicas de ordenamento de matrizes para alcançar seus objetivos. (MEYER *et al.*, 1993a).

Tabela 2.1. Histórico dos métodos de classificação.

Autores e data de publicação	Método Usado
VÁCLAVEK (1969)	Grafológico
VÁCLAVEK e LOUCKA(1976)	Grafológico
MAH <i>et al.</i> (1976)	Grafológico
ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS (1980)	Estrutural
CROWE <i>et al.</i> (1983)	Matricial
CROWE (1986)	Matricial
KRETISOVALIS e MAH (1987)	Grafológico
KALITVENTZEFF e JORIS (1987)	Matricial
KRETISOVALIS e MAH (1988a, 1988b)	Grafológico
RAGOT <i>et al.</i> (1991)	Matricial
DAROUACH e ZASADZINSKI (1991)	Matricial
MEYER <i>et al.</i> (1993)	Grafológico
CROWE (1996B)	Matricial

Métodos menos rigorosos foram também desenvolvidos baseados na análise estrutural da matriz de incidência. A matriz de incidência é uma estrutura matricial que descreve o fluxo de informações em um processo. Definições mais precisas serão apresentadas ao longo do texto. KALITVENTZEFF e JORIS (1987) *apud* ROMAGNOLI e SANCHEZ (2000) usaram estes métodos e admitiram que eles podem falhar em problemas onde há reciclo de energia.

ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS (1980) também desenvolveram um método baseado na estrutura das equações, utilizando o algoritmo desenvolvido originalmente por STADTHERR *et al.* (1974), que associa cada uma das variáveis a cada uma das equações através de uma matriz de incidência. Os diferentes métodos estão resumidos na Tabela 2.1.

2.1.3.1) Solução pela teoria dos grafos

Grafo é uma representação de um processo qualquer por meio de arcos e nós. Em um processo químico, os nós são geralmente as unidades, e os arcos representam as correntes, as quais podem ser de fluxo de massa e/ou de energia. Vale salientar que cada corrente pode conter vários componentes (exemplo: gás natural contendo metano, etano, propano, etc). Os processos grafológicos contêm um ambiente onde os nós podem ser simultaneamente insumos e fornecedores de dados.

STANLEY e MAH (1977) mostraram que a teoria dos grafos pode ser útil para a representação da estrutura topológica do processo. O algoritmo baseado neste tipo de abordagem propõe o uso de duas regras muito simples para efetuar a classificação.

Regra 1.

Dois nós conectados por uma corrente em que não há qualquer medição devem ser agregados em um único nó.

Regra 2.

Todas as correntes medidas devem ser excluídas do grafo, sendo em seguida feita a procura de ciclos nos grafos reduzidos

VÁCLAVEK e LOUCKA (1976) foram os primeiros a desenvolver um algoritmo para classificação de variáveis em modelos não lineares e multicomponentes. Para usar a teoria dos grafos, o processo em estudo deve ser representado na forma de grafos. Isto pode ser feito a partir do fluxograma, adicionando-se um nó extra (chamado de nó ambiente) que conecta todas as correntes de alimentação e produtos a ele. Para exemplificar, considere o trocador de calor com *bypass* mostrado na Figura 2.3. Os fluxos energéticos serão ignorados, dando-se ênfase somente aos fluxos mássicos. As nomenclaturas da Figura 2.3 estão assim definidas :

DIV – Divisor; TC - Trocador de calor; MIS – Misturador; VAL - Válvula. Os algarismos arábicos indicam a numeração da corrente do processo.

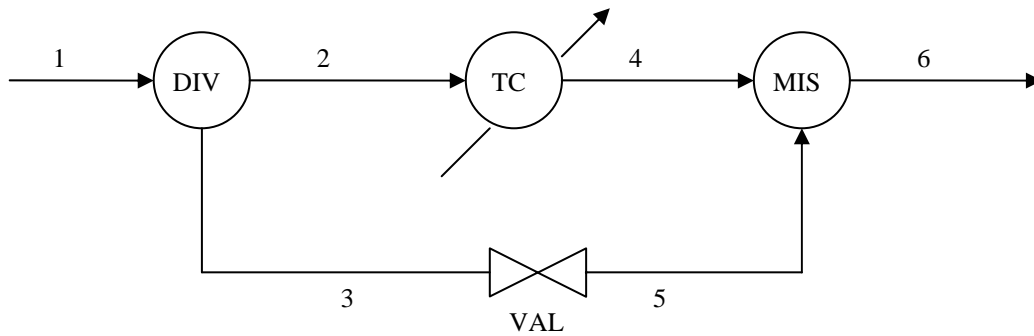


Figura 2.3. Trocador de calor com um sistema de *bypass*

Admite-se que somente as correntes 1 e 6 são medidas e que essas medidas contêm erros aleatórios. Na Figura 2.4 as direções da corrente não são indicadas, já que elas são irrelevantes para a presente análise.

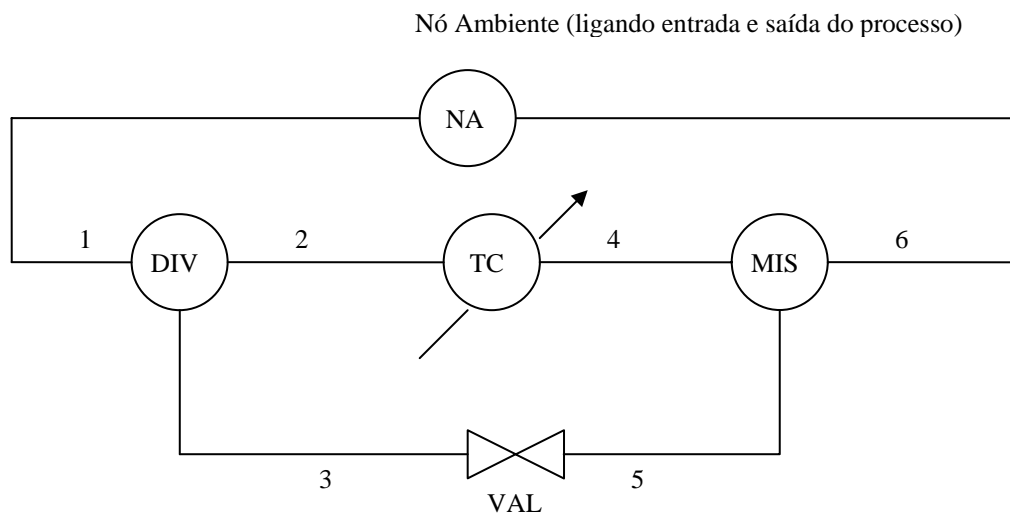


Figura 2.4. Processo na forma de grafos de um trocador de calor com um sistema de *bypass*

A identificação dos fluxos pode ser obtida através da teoria dos grafos utilizando a regra que um fluxo não medido é não observável se, e somente se, ele fizer parte de algum ciclo que contém apenas correntes não medidas na representação na forma de grafos.

Pode ser facilmente observado que as correntes medidas (1 e 6) formam um ciclo de medidas observáveis(1,2,4 e 6), ao passo que as variáveis correspondentes às correntes 2, 3, 4, e 5 são não observáveis. Pode-se observar que as variáveis 1 e 6 são também redundantes, uma vez que essas correntes estão presentes no mesmo ciclo grafológico.

Podem-se encontrar os detalhes sobre a teoria grafológica para a classificação das variáveis, bem como os algoritmos para implementação computacional que utilizam a metodologia dos grafos, nos trabalhos de KRETISOVALIS E MAH (1987, 1988). Essas são obras essenciais para quem deseja se aprofundar nessa metodologia. Basicamente, a soma das correntes de entrada em cada nó do grafo deve ser igual à soma das correntes de saída. Com técnicas rápidas e eficientes, percorrem-se os nós do grafo, gerando sub-grafos com características específicas a partir do grafo original. A análise desses sub-grafos conduz à classificação de variáveis em um processo iterativo, até que nenhuma variável possa ser mais classificada. Demonstra-se nesses trabalhos que em alguns casos o sub-grafo pode dar origem a um pequeno subsistema de equações que contém algumas variáveis não medidas. Tais variáveis só são observáveis se o sistema apresenta solução única. Caso contrário, essas variáveis são não observáveis, como pode ser notado em KRETISOVALIS E MAH (1988). Esse processo permite a construção de uma estrutura hierárquica para resolução das equações e a obtenção de subsistemas menores, que requerem menores esforços e tempos computacionais para a sua resolução.

2.1.3.2) Solução através da análise matricial

A representação do processo nesse caso é feita através de uma matriz de incidência. Quando o sistema é constituído por correntes puras (contendo apenas um componente, como uma rede de distribuição de vapor), as linhas de matriz de incidência representam as unidades do processo e as colunas representam as correntes envolvidas. Cada linha dessa matriz representa uma equação de balanço e as colunas representam as variáveis do sistema. Métodos de análise de observabilidade e redundância de sistemas lineares têm sido extensamente desenvolvidos através da análise da matriz de incidência.

A matriz de incidência A de um processo pode ser caracterizada matematicamente de acordo com a Equação 2.2. Considera-se que o processo contém K unidades, $k = 1, \dots, K$, e J

correntes, $j = 1, \dots, J$, com C componentes, $c = 1, \dots, C$. a_{kj} é o elemento da matriz de incidência. A topologia do processo é representada pela matriz de incidência A , com as linhas correspondentes às unidades e as colunas representando as correntes.

$$\begin{aligned}
 a_{kj} &= \mathbf{1} && \text{se a corrente } j \text{ entra no nó } k \\
 a_{kj} &= \mathbf{-1} && \text{se a corrente } j \text{ sai do nó } k \\
 a_{kj} &= \mathbf{0} && \text{em qualquer outro caso}
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

No processo simples da Figura 2.3, quando são considerados apenas os fluxos mássicos, a matriz de incidência correspondente é dada por:

$$A = \begin{bmatrix}
 \mathbf{1} & \mathbf{-1} & \mathbf{-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\
 \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{-1} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\
 \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{0} & \mathbf{-1} & \mathbf{0} \\
 \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} & \mathbf{1} & \mathbf{-1}
 \end{bmatrix}$$

Como pode ser visualizado, a primeira linha dessa matriz representa o divisor que segmenta a corrente 1 na corrente 2 e na corrente 3. A segunda linha representa o trocador de calor, enquanto que a terceira linha representa a válvula. Já a quarta linha indica o misturador, representando a mistura das correntes 4 e 5 para constituir a corrente 6. Uma importante característica dessas matrizes é que elas são usualmente esparsas. Assim, para grandes sistemas, a matriz de incidência pode ocupar muita memória computacional. Portanto, é conveniente usar técnicas de armazenamento que economizem memória computacional armazenando-se apenas os elementos não nulos da matriz.

A matriz de incidência pode ser facilmente ampliada para incluir correntes multicomponentes. O sistema de equações que envolvem variáveis medidas e não medidas pode ser decomposto em dois subsistemas: um que envolve apenas variáveis medidas e outro que envolve apenas variáveis não medidas.

O enfoque matricial baseado na linearização das restrições e no uso da matriz de projeção foi proposto por CROWE *et al.* (1983). A matriz de projeção é uma transformação linear que reduz o modelo linear a uma forma tal que apenas variáveis medidas aparecem nas equações. Esse método permite desacoplar o problema de reconciliação de dados do problema de inferência de variáveis não medidas. Permite, também, identificar variáveis redundantes e

não redundantes. Após a obtenção dos valores reconciliados, pode-se, então, efetuar a inferência dos dados não medidos. Essa etapa consiste em calcular o valor das variáveis não medidas através, por exemplo, da resolução de um sistema reduzido de equações independentes, obtidas do sistema original. Para efetuar essa decomposição, os autores propõem o uso da técnica da matriz de projeção, que tem o mérito da simplicidade e fornece diretamente o subsistema que contém as variáveis medidas, usado para a reconciliação dos dados. Essa técnica, no entanto, só pode ser usada em modelos lineares em estado estacionário, o que é uma grande limitação.

CROWE *et al.* (1983) mostraram como eliminar medidas de vazão com a matriz de projeção, e obter conjuntos reduzidos de equações, admitindo que as vazões são redundantes. RAGOT *et al.* (1990) e DAROUACH e ZASADZINSKI (1991) propuseram a decomposição da matriz de incidência em relação a observabilidade de todas as variáveis do processo.. CROWE (1996b) reformulou o problema de reconciliação de dados linear, maximizando a entropia de informação e obtendo distribuições probabilísticas dos dados, com o mínimo de incorporação de conhecimentos anteriores. Como este trabalho usa técnicas matriciais para resolver o problema genérico de classificação de variáveis de processo, deixa-se o detalhe algorítmico para o Capítulo III.

2.1.3.3) Enfoque matricial versus grafológico

A análise matricial pode resultar em manipulação excessiva da matriz de incidência e em elevado tempo computacional. HODOUIN *et al.* (1991) analisaram uma unidade de flotação onde foi gerado um sistema de 583 equações de conservação de massa, envolvendo 1129 variáveis. Para a classificação da observabilidade desse sistema, usando uma estratégia global baseada na matriz de incidência, seriam necessários cerca de um bilhão de operações. Esse número pode ser drasticamente reduzido através de uma adequada decomposição do sistema de equações, através da redefinição e agrupamento de variáveis, utilizando restrições e experiência prévia a respeito do sistema em estudo.

Por outro lado, deve-se considerar que a análise grafológica está centrada apenas na classificação de variáveis, deixando em segundo plano a obtenção e a resolução do sistema de equações que constitui o modelo do processo. Os passos requeridos para a obtenção de um

sistema de equações que envolve apenas variáveis redundantes, ou de uma hierarquia de resolução do sistema de equações não estão muito claros ou não podem ser aplicados a modelos não lineares. Portanto, a generalização do método grafológico constitui sua principal limitação (KELLY, 2004b).

Pode-se ainda, numa etapa inicial, desconsiderar toda a análise explícita de classificação da observabilidade e da redundância do sistema, para centralizar a atenção apenas no processo de reconciliação que, em última instância, constitui o objetivo principal da análise. Para tanto, faz-se necessário admitir que o modelo não contém variáveis não observáveis, o que é improvável com dados industriais.

Um dos pontos marcantes do trabalho aqui apresentado é o desenvolvimento de um novo código para classificação de variáveis em modelos dinâmicos, que possa ser usado para a análise inicial do problema de reconciliação de dados. Desenvolve-se no próximo capítulo o algoritmo implementado e apresentam-se os resultados obtidos a partir de informações de duas unidades industriais totalmente díspares, o que ilustra a abrangência do código implementado.

2.2) Erros de medição e técnicas de redução de erros

Os dados da planta devem satisfazer os balanços de massa e energia do processo. Geralmente, os dados não satisfazem as equações de balanço devido a erros de medidas na planta. A temperatura ambiente e a umidade, por exemplo, afetam as leituras, introduzem ruídos e alteram a precisão dos instrumentos. A automatização da técnica de reconciliação de dados é necessária para que se faça uso proveitoso da grande quantidade de informações disponíveis.

Medidas são sempre sujeitas a erros, independentemente das condições de medição e dos aparelhos usados para obtê-las. Precisão e exatidão são termos utilizados frequentemente e que podem se confundir. Precisão de um instrumento pode ser definida como o grau de concordância medidas consecutivas de uma variável que mantém o seu valor estático. A medida não guarda qualquer relação com o valor verdadeiro da variável que está sendo medida. A Figura 2.5 mostra um conjunto de medidas da temperatura de um determinado

reator de polimerização de propeno em lama (KHARE *et al.*, 2004). A primeira parte do gráfico corresponde a uma temperatura do reator, cujo valor verdadeiro é 65°C, com desvios bem maiores que na segunda parte do gráfico, cujo valor verdadeiro é 80°C. Os dados da segunda parte são mais precisos que os dados da primeira parte. Posteriormente, o reator sofre um resfriamento, e a temperatura deveria retornar ao valor verdadeiro inicial de 65°C, porém permanece em 70°C. Apesar da maior precisão da medida na terceira parte do gráfico, observar-se-que há um erro sistemático que compromete a exatidão.

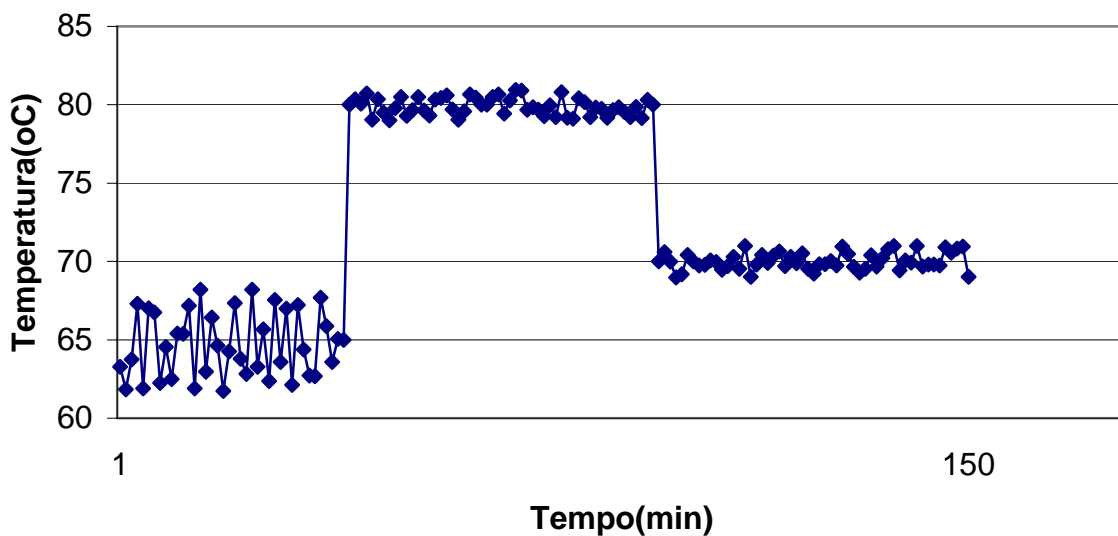


Figura 2.5. Precisão de um determinado sistema de medição de temperatura.

Espera-se normalmente que os erros de medida sejam aleatórios. Contudo, podem ser encontrados também erros tendenciosos causados por mau funcionamento dos instrumentos, por uma má calibração ou por uma amostragem indevida. Ainda podem ser encontrados pontos espúrios resultantes de comportamento anormal do sistema de medição (como o registro indevido de um dado por um operador). De maneira geral, as medidas podem conter vários tipos de erros, dentre eles destacam-se:

- a) Erros aleatórios
- b) Erros grosseiros
- c) Erros sistemáticos

2.2.1) Erros aleatórios

Os pequenos erros aleatórios das medidas flutuam em torno da média zero e, freqüentemente, apresentam uma distribuição similar à distribuição normal (gaussiana), como mostrado na Figura 2.6.

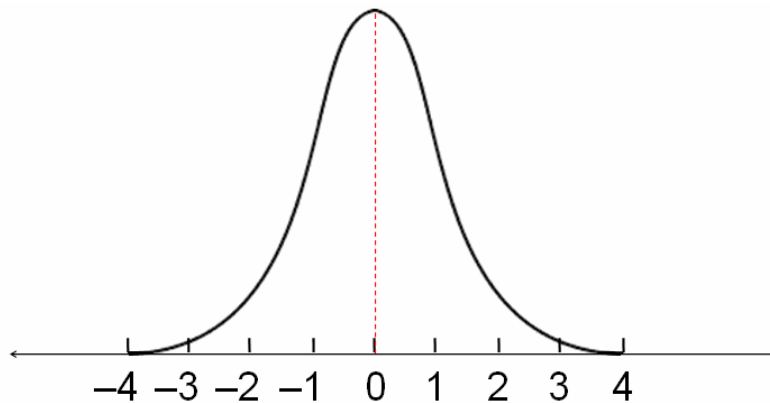


Figura 2.6. Distribuição de erros com média zero.

Mesmo sob condições idênticas de medição, duas medidas independentes não resultam nos mesmos valores. Isto é devido à presença de erros aleatórios nas medições. Erros aleatórios não podem ser preditos (CHEN *et al.*, 1998). A relação entre uma variável medida na planta e seu verdadeiro valor pode ser representada na forma da Equação (2.3):

$$y_m = y + \varepsilon \quad (2.3)$$

onde y_m é o valor medido, y é o valor verdadeiro, e ε é o erro aleatório.

O desvio padrão é uma medida de precisão da medição. Quanto menor o desvio padrão, maior é a precisão e a probabilidade de que os erros aleatórios estejam próximos do valor zero. O desvio padrão é definido como a raiz quadrada da variância, definida como:

$$\text{var}(\varepsilon) = E[\varepsilon^2] = \sigma^2 \quad (2.4)$$

onde σ é o desvio padrão do erro de medição e E é o operador esperança(ou média). Se os erros aleatórios nas medições de duas variáveis diferentes i e j forem considerados estatisticamente independentes, então eles devem possuir correlação nula, o que pode ser representada como:

$$\text{cov}(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = E[\varepsilon_i, \varepsilon_j] = 0 \quad (2.5)$$

2.2.2) Erros grosseiros

Na prática é muito difícil que exista um processo que opere verdadeiramente em regime permanente. Durante toda a operação existem perturbações naturais ou provocadas, de diversas origens, tais como as oriundas das ações de controle. Mesmo que sejam mínimas, as pequenas quantidades de contaminantes nas correntes de processo influenciam o comportamento cinético dos reatores. Deste modo, é ilusório concluir que as medições são adequadas porque os medidores de vazão ou cromatógrafos possuem uma boa precisão, já que efeitos desconhecidos podem perturbar o processo.

A reconciliação de dados admite que a medida está corrompida por um erro, cuja distribuição segue o modelo gaussiano. Desta forma, a possível existência de erros grosseiros deve ser identificada, e essas medidas devem ser removidas antes do ajuste das variáveis redundantes. Diferentes métodos para detecção destes erros podem ser encontrados em MAH (1990) e NARASIMHAN e JORDACHE (2000).

A presença de erros grosseiros invalida a base estatística normalmente usada para construir os procedimentos de reconciliação. Por isso, é essencial um tratamento apropriado dos dados (YANG *et al.*, 1995). O tratamento de erros grosseiros pode ser normalmente dividido em três estágios. No primeiro estágio, técnicas de detecção de erros grosseiros são usadas para verificar se os mesmos estão presentes nas medições. Se a presença de erros grosseiros for detectada, o segundo estágio é a identificação apropriada das fontes desses erros. O estágio final é a eliminação das medidas corrompidas por esses erros do conjunto de medidas experimentais.

Os erros grosseiros normalmente extrapolam a faixa de erros aleatórios e são consequência de diversos fatores. KONG *et al.* (2004) discutiram o conceito desses erros e listaram várias fontes de erros em medidas, tais como:

- 1 -Mau funcionamento dos instrumentos (falta de manutenção, calibração, etc.);
- 2 -Ruídos nas medições;

- 3 -Vazamentos em linhas de processos;
- 4 -Modelo inadequado (neste caso, o erro grosseiro decorre da interpretação inadequada do dado experimental);
- 5 -Processos operando fora do estado estacionário (neste caso, o erro grosseiro também decorre da interpretação inadequada da medida experimental).

Existem enfoques alternativos em que não é necessário remover as variáveis portadoras de erros grosseiros, como o apresentado por ROMAGNOLI e GANI (1983). Neste caso, o próprio modelo pode ser modificado para considerar a presença de erros sistemáticos. Acrescentam-se as magnitudes dos desvios às medidas do processo, como incógnitas a serem calculadas. Esse procedimento admite, portanto, que todas as medidas de uma certa variável estão corrompidas por um mesmo erro, o que nem sempre é verdade.

A possibilidade de falha na detecção de erros grosseiros aumenta com a quantidade de erros presentes (CROWE,1988). A falha pode ser de dois tipos:

- a) o método acusa a presença de um erro grosseiro, quando na verdade não existe nenhum erro presente. Nesse caso, o erro cometido é dito “Erro tipo I”;
- b) o método não acusa a presença de erro grosseiro, quando na verdade existem um ou mais erros presentes. Comete-se então um “Erro tipo II”.

Esses erros podem ser visualizados na Figura 2.7. A soma das áreas horizontalmente hachureadas representa a probabilidade de cometer um Erro tipo I, em geral considerada igual a 5%. Para esse nível de confiança (95%), considera-se que uma medida é portadora de erro grosseiro quando a diferença entre o valor ajustado e o valor medido exceder a dois desvios padrões, em valor absoluto. Essa diferença pode ser positiva ou negativa de modo que cada área mostrada na Figura tem probabilidade igual a 2,5%.

A análise da probabilidade de se cometer um Erro tipo II é mais complicada, pois depende, dentre outros fatores, da magnitude do erro envolvido. A Figura 2.7 mostra a situação esperada quando a nova média do instrumento de medição apresenta erro positivo de 3 desvios padrões. A área quadriculada representa a probabilidade de se cometer um Erro tipo II, aproximadamente igual a 15,5% nesse caso. Ou seja, a probabilidade de que a leitura feita no instrumento de medição com problema apresente valores dentro da faixa aceitável de 2

desvios padrões em relação a valores reais. Essa probabilidade será tanto menor quanto maior for o desvio em relação à média original.

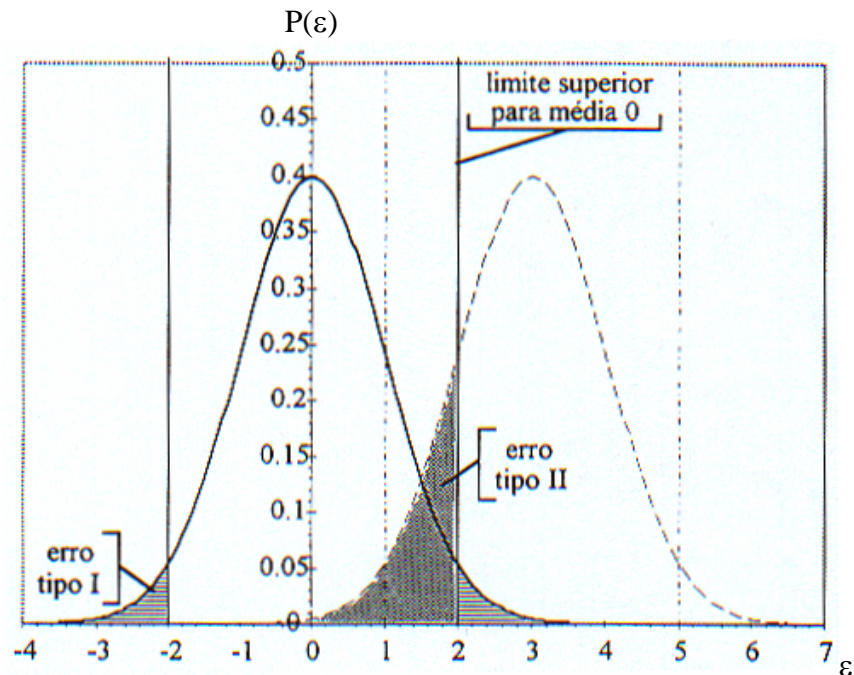


Figura 2.7. Falhas na detecção de erros grosseiros.

Estatisticamente, um erro grosseiro pode ser caracterizado como um desvio cuja ocorrência, como realização de uma variável aleatória é altamente improvável. Conseqüentemente, estratégias que usam testes de hipóteses para detectar essas ocorrências improváveis funcionam muito bem, desde que os erros aleatórios da medida sejam provenientes de uma distribuição de probabilidades conhecida. Em outras palavras, a vantagem é que a rejeição dos erros grosseiros pode ser executada usando-se nível de confiança especificado α . Caso contrário, a identificação de erros grosseiros é difícil e deve ser feita com base em padrões estatísticos de comportamento das medidas, ou com base em procedimentos heurísticos. Por exemplo, durante o aquecimento de um equipamento de processo, as temperaturas devem aumentar.

Apesar de diversos estudos já terem sido realizados, poucos métodos usados para identificação de erros grosseiros são capazes de discernir de forma eficiente o local e o tamanho do erro (BAGAJEWICZ, 2000).

Como já foi discutido, depois da identificação dos erros grosseiros, uma de duas possíveis tomadas de decisão é normalmente executada:

- Eliminar a medida que contém o erro grosseiro;
- Corrigir a medida e efetuar a análise novamente.

A primeira alternativa é a que está implementada na maior parte dos programas comerciais. Essa aproximação pode deixar o sistema com um grau de redundância pequeno. Como consequência, a precisão das variáveis reconciliadas pode se deteriorar rapidamente, à medida que se removem os pontos espúrios.

Por definição, pontos espúrios são medidas que não se ajustam a uma distribuição estatística pré-especificada. Por isso, adotou-se aqui a proposição de RIPPS (1965), que define ponto espúrio como o ponto ou conjunto de pontos experimentais que são pouco prováveis, quando avaliados com a curva normal.

Foram feitas inúmeras propostas para tratar esse problema. NARASIMHAN e MAH (1987) e TAMHANE e MAH (1985) usaram testes seqüenciais, onde os dados são comparados a um modelo de referência, usando mínimos quadrados. Os resíduos são então avaliados usando testes estatísticos tradicionais. Uma vez detectado e eliminado o erro grosseiro, uma nova regressão deve ser feita. Os testes com os pontos restantes são repetidos até que o conjunto de dados esteja livre de erros. Essa aproximação tem como desvantagem o fato de que os testes de distribuição são baseados nos resíduos de uma regressão, que podem ter sido afetados pela presença de pontos espúrios e pelo modelo de referência (SANCHEZ *et al.*, 1999). Devido à natureza seqüencial do método, muitas regressões podem ter que ser feitas até que o critério de parada seja atingido.

MAH *et al.* (1976) estudaram a reconciliação de dados em correntes de processo e inventário de dados industriais usando a teoria dos grafos. Como a presença de erros grosseiros inviabilizou a base estatística usado para reconciliação de dados, eles testaram a validade de um algoritmo proposto para identificação dos mesmos antes de efetuar a reconciliação e inferência dos dados. Os autores compararam os resultados obtidos com aqueles obtidos com o algoritmo desenvolvido por NOGITA (1972). O teste proposto por MAH *et al.* (1976) difere do anterior em dois aspectos: Primeiro pode ser avaliado

diretamente sem nenhum cálculo de reconciliação prévio. Em segundo lugar, NOGITA (1972) usou uma técnica estatística simples para todo o processo, enquanto MAH *et al.*(1976) utilizaram uma técnica estatística diferente em cada nó. Essa diferença torna-se importante para grandes problemas.

Existem vários testes estatísticos construídos para detecção de erros grosseiros. MADRON *et al.* (1977) propuseram um teste global baseado no fato de que a função objetivo do problema de reconciliação é distribuída como uma variável qui-quadrado, se as medidas forem normalmente distribuídas em torno dos seus valores verdadeiros. O valor da função objetivo é, então, comparado com o valor de qui-quadrado tabelado para um determinado nível de confiança (digamos 95%). Se o valor final da função objetivo for pouco provável, pode haver a ocorrência de erros grosseiros.

Esse método foi bastante utilizado até a década de 90, mas não se mostrava eficiente para identificação de erros grosseiros em sistemas dinâmicos. Os dados do processo não satisfazem necessariamente o modelo fenomenológico desenvolvido com dinâmicas altamente não lineares. O tamanho da inconsistência pode ser relativamente pequeno, caso não existam erros grosseiros nas medições. Na prática, os dados podem também conter outros tipos de erro, causados por eventos não aleatórios. Para que se evite esta circunstância, é necessário conferir a confiabilidade dos dados medidos, do ponto de vista da existência de erros grosseiros.

Com esse propósito e avaliando apenas o processo em fase estacionária, utilizou-se o critério de teste estatístico de inconsistência utilizado por MADRON (1977) e já testado por OLIVEIRA JUNIOR (2004a). Formulou-se uma função teste para detecção de erros grosseiros:

$$h = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_{total}^2} \quad (2.6)$$

A função h segue uma distribuição Qui-quadrado, χ^2 , com ng graus de liberdade. Então, para um determinado nível de significância α ,

$$P(h \geq \chi_{1-\alpha}^2 (ng)) = \alpha \quad (2.7)$$

Isto significa que a probabilidade particular de um evento h exceder o valor crítico χ^2 , com um nível de significância $1 - \alpha$ e ng graus de liberdade, é α . Isto provê um teste para determinar inconsistência de um conjunto de dados na presença de erros grosseiros. Faz-se necessário preestabelecer uma probabilidade de erro permissível, que fornece um valor crítico de h . A escolha desta probabilidade depende das características do processo. Por exemplo, 0,10 é aceitável em diversos casos (BHAT e SARAF,2004; CROWE,1992; KONG *et al.*,2004). A estratégia adotada propõe um algoritmo de eliminação serial que consiste em descartar o elemento de um conjunto de medidas ao tempo em que checa o valor da função teste em cada intervalo de tempo desejado.

Diferentes estratégias têm sido propostas, como o uso simultâneo de diversos testes, visando identificar erros grosseiros. SERTH e HEENAN (1986) apresentaram sete diferentes algoritmos para identificar erros grosseiros, três baseados em testes estatísticos e quatro em testes de restrição. CROWE (1988) mostrou que a eliminação das medições mais suspeitas em cada etapa pode não conduzir à identificação dos verdadeiros erros grosseiros. Não foi escopo desta tese avaliar os métodos de identificação de erros grosseiros. Testes da potência máxima (MP), implementados por CROWE (1989) em modelos lineares e baseados na distribuição normal, são conhecidos pela capacidade de identificar erros grosseiros nas medições e nas restrições, mas somente para aqueles erros remanescentes após o cálculo das variáveis não medidas. Essa é a principal limitação do trabalho de CROWE (1989), uma vez que variáveis não medidas podem absorver erros grosseiros associados a medidas de outras variáveis. CROWE (1992) utilizou testes diretamente nas restrições originais, estendendo o teste de MP para casos bilineares. O teste é feito com dois exemplos: a síntese de amônia e o processo de flotação de metais pesados.

GUPTA e NARASIMHAN (1993) e TERRY e HIMMELBLAU (1993) também realizaram estudos para a detecção efetiva de erros grosseiros, adotando a hipótese de distribuição não gaussiana. A propagação dos erros de medição, através das diferentes etapas do processo, distorce ao longo do mesmo a probabilidade de distribuição do sinal original. BAGAJEWICZ (1996) incorporou essas distorções na formulação matemática do problema de reconciliação. Foi admitido que as variáveis medidas diretamente seguem a distribuição normal. Todavia, transformações não lineares, como a raiz quadrada da queda de pressão em

medidores de vazão em uma placa de orifício, distorcem a distribuição de probabilidade, tornando inadequada a hipótese de distribuição normal

CHEN *et al.* (1998) apresentaram resultados de uma avaliação teórica e numérica de algoritmos de otimização em linha usados para escolher a melhor maneira de conduzir a otimização. O procedimento ótimo consistia em combinar a detecção de erros grosseiros e reconciliação, para identificar e retificar os erros em uma planta com sistema de controle distribuído. Foram utilizados erros grosseiros na faixa de 3σ a -3σ . Uma das aparentes vantagens dessa proposta é que a aproximação normal não é um pré-requisito para sua implementação. A estratégia está centrada na hipótese de que um estimador robusto é capaz de filtrar a influência dos erros grosseiros, minimizando a sua influência sobre o resultado final da estimação e adotando qualquer uma das distribuições de erros listadas na Figura 2.8. Se a distribuição dos erros for conhecida, pode-se simplesmente incorporar a distribuição conhecida no lugar da distribuição normal e depois continuar o processo de reconciliação normalmente. Pode-se utilizar qualquer uma das distribuições da Figura 2.8.

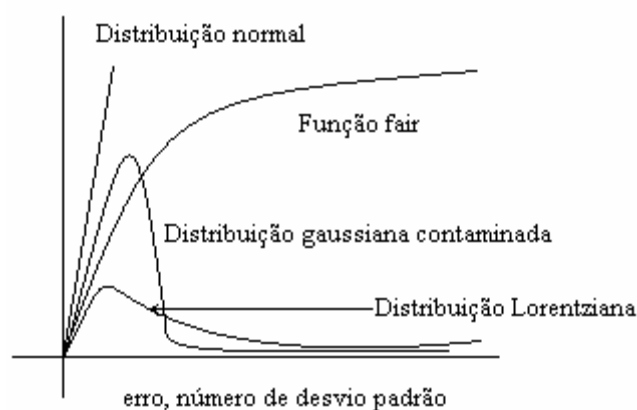


Figura 2.8. Diferentes distribuições, adaptado de CHEN (1998).

McBRAYER e EDGAR (1995) e CHEN e ROMAGNOLI (1998) desenvolveram um método para detecção e estimativa de erros grosseiros em processos dinâmicos não lineares. A técnica usa o modelo de reconciliação de dados dinâmica não linear formulado por LIEBMAN *et al.* (1992). BAGAJEWICZ e JIANG (1997) também propuseram um método para detectar esses tipos de erros no contexto de sistemas dinâmicos não lineares. SANCHEZ *et al.* (1999) publicaram uma técnica que detecta simultaneamente erros sistemáticos e pontos espúrios. Entretanto, esse método somente é aplicado a processos em estado estacionário.

A combinação de análise de componentes principais (PCA) e reconciliação de dados resulta em reconhecido método usado para o monitoramento de dados industriais (TONG e CROWE, 1995; DUNIA *et al.*, 1996). Nesse caso, o modelo linear resultante do PCA é usado como modelo do processo. AMAND *et al.* (2001) usou a combinação dos dois métodos para reconciliar dados de processos para fins de monitoramento. O método de detecção de falhas desenvolvido por eles parece promissor, pois reduz o número de variáveis necessárias para monitorar o processo, diminuindo o esforço computacional. Vale frisar que o método não exige distribuição de probabilidade de erros das variáveis originais. O método foi usado para análise do processo de síntese de amônia.

A exclusão simultânea de todos os erros grosseiros identificados pode resultar em soluções pouco robustas. Os erros grosseiros não devem ser removidos totalmente de uma única vez. Eles devem ser tratados paralelamente ao processo de reconciliação, de forma a garantir qualidade do processo de estimação. Seguindo essa idéia, ZHANG *et al.* (2001) propuseram um novo método de análise de redundância para identificação e remoção dos erros grosseiros, utilizando como estudo a síntese do metanol.

A detecção de erros grosseiros não somente melhora a precisão da estimativa dos procedimentos de reconciliação de dados, como também é útil para identificação de problemas em instrumentos que demandem uma manutenção especial. A detecção de erros grosseiros permite reduzir os custos de manutenção e reduzir os problemas relacionados à operação de unidades industriais.

Não faz parte do escopo do trabalho aqui implementado testar diversos métodos para identificação e eliminação de erros grosseiros e propor a utilização de uma técnica mais elaborada para identificar e eliminar os erros grosseiros. Foi feita apenas a escolha do método proposto por MADRON *et al.*(1977) e OLIVEIRA JUNIOR *et al.* (2004a) para verificar a consistência dos dados industriais utilizados para o processo de reconciliação. A análise de erros grosseiros limitou-se ao uso do teste proposto e verificação da influência dos mesmos na reconciliação. A estrutura de classificação de variáveis desenvolvida por OLIVEIRA JUNIOR *et al.* (2004b) permite reduzir o problema combinatorial na seleção da medida que contém o erro grosseiro. Não obstante ter dado pouca ênfase à eliminação dos erros grosseiros, ela é uma etapa importante do procedimento de reconciliação de dados. Juntamente com a classificação de variáveis, o uso de rotinas para detecção de erros grosseiros estabelece uma

metodologia geral para aplicação da estimação de parâmetros usando a técnica de reconciliação de dados em um ambiente real de produção.

2.2.3) Erros sistemáticos

O erro sistemático do instrumento pode ser definido como o grau de concordância do valor médio das medidas com o valor verdadeiro da variável. A Figura 2.9 ilustra o conceito com um conjunto de medidas da temperatura de ebulição da água. As temperaturas na Figura 2.9 apresentam um erro sistemático de aproximadamente $+2^{\circ}\text{C}$.

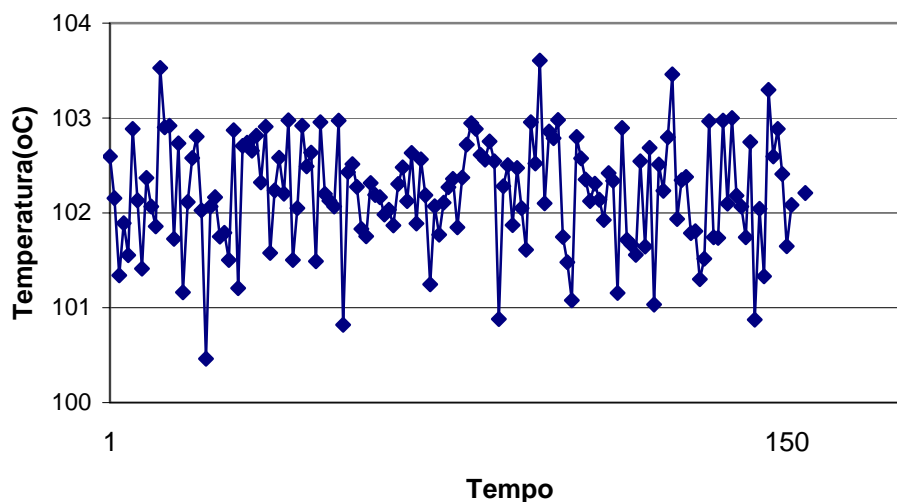


Figura 2.9. Erros sistemáticos para temperatura.

Quando o valor verdadeiro da variável é conhecido, o $bias(r)$ - erro permanente ou sistemático- pode ser estimado subtraindo do valor médio de todas as medidas o valor verdadeiro y :

$$r = \bar{y} - y \quad (2.8)$$

Quando as medidas são maiores que os valores verdadeiros, o $bias$ é positivo e a leitura é maior que o valor real. Ao contrário, um $bias$ negativo corresponde a uma leitura baixa. Quando os valores verdadeiros não são conhecidos, outros instrumentos são necessários para determinar uma boa estimativa desses valores verdadeiros. Esse processo é denominado de calibração.

Os ruídos sistemáticos ocorrem quando as medidas fornecem valores errôneos consistentes. Neste caso, os erros de medida flutuam em torno de um valor médio diferente de zero. Os ruídos sistemáticos podem ser provenientes de várias fontes, tais como a calibração incorreta do instrumento, a degradação do sensor, a danificação de partes eletrônicas, dentre outras.

ABUL–EL-ZEET *et al.* (2002) apresentaram técnicas para identificação e detecção de erros sistemáticos e pontos espúrios em processos dinâmicos. Eles combinaram as técnicas para fornecer uma estratégia de reconciliação dinâmica global de dados de processo, usando como exemplo reatores CSTR individualmente e em série. O trabalho foi realizado com dados fictícios e possuía apenas seis variáveis medidas.

2.3) Reconciliação de dados

A reconciliação de dados consiste em um tratamento matemático que objetiva melhorar a qualidade dos dados representantes de um processo experimental ou industrial qualquer, fazendo-os obedecer um modelo pré-concebido do processo. Apesar dos primeiros trabalhos datarem da década de 1960, a aplicação da técnica é relativamente recente, notadamente no Brasil quando comparado com outros procedimentos de estimação. Todavia, a sua importância como ferramenta auxiliar de trabalho do engenheiro é indiscutível para o monitoramento de um processo industrial, para o levantamento de dados experimentais em laboratório ou na planta e para a identificação de parâmetros de um modelo. Apesar disso, existem poucos trabalhos na literatura aberta com aplicação da técnica de reconciliação de dados a casos reais da indústria.

Para se obter um conjunto de dados mais confiável e com uma melhor qualidade, aplica-se um tratamento matemático ao conjunto original de dados medidos, de modo a remover as discrepâncias entre os valores redundantes. Nesse processo, as violações das equações dos balanços são eliminadas. Conjuntamente com o algoritmo de reconciliação de dados, empregam-se outros algoritmos para detecção de erros grosseiros, para que sejam removidos dados espúrios do conjunto de medição, de modo a não prejudicarem a qualidade final das demais variáveis reconciliadas.

A reconciliação de dados pode ser feita em regime permanente ou transiente. Neste último caso, tem-se a reconciliação dinâmica. O problema de reconciliação pode ser também linear ou não linear, conforme a natureza das equações empregadas para representar os balanços dinâmicos do processo e as demais restrições envolvidas. Em particular, no caso da reconciliação dinâmica, são necessários vários conjuntos de medições obtidos como função do tempo. Vale frisar que a reconciliação pode ser ainda realizada em linha e em tempo real, ou fora de linha. A reconciliação dinâmica em linha tem aplicação direta em controle de processos (BARBOSA JR *et al.*, 2000). O processo de tomada de decisão na malha de controle frequentemente é feito com base em valores de entrada que contêm erros, provocando respostas equivocadas e ações de controle com baixo desempenho. Através da reconciliação de dados, esses erros podem ser reduzidos, tornando as variáveis mais confiáveis e o desempenho da malha de controle mais robusto. Uma ferramenta efetiva para a melhoria da qualidade dos dados de processo de uma planta industrial deve prover benefícios significativos em diversas áreas, tais como:

- Monitoramento de desempenho e otimização de processos, usando informações de balanço de massa e energia consistentes, precisas e em tempo real (FILLON *et al.*, 1995);
- Comportamento consistente e robusto dos sistemas de controle, alarmes e segurança;
- Colocação de instrumentação simples (barata, rápida e confiável) no lugar de instrumentação complexa e cara, fazendo uso de medidas inferenciais de apoio (BAGAJEWICZ, 2002);
- Detecção antecipada da queda de desempenho de determinados equipamentos, permitindo planejar a manutenção previamente.

Com uma ferramenta desse tipo, abre-se a perspectiva real de implementar um sistema de gerenciamento de plantas químicas que produza melhores resultados, com um maior grau de confiança. Isto pode ser demonstrado quantitativamente através da redução do tempo de paradas, do uso de quantidade reduzida de instrumentos e da redução dos custos de manutenção. A realidade é, no entanto, que todos os dados contêm erros ou incertezas em maior ou menor grau, independentemente da técnica ou instrumentação utilizada. O que é requerido de um sistema de monitoramento é que ele seja suficientemente simples e preciso

para uso pelos operadores da planta e engenheiros de operação, permitindo ajustar a correção das medidas, detectar erros grosseiros e caracterizar o grau de confiança desejado nas medições.

Desde a década de 60, diversas tentativas têm sido feitas para desenvolver sistemas de monitoramento que permitam trabalhar com dados de processo de forma consistente e confiável. Inicialmente, essas técnicas eram baseadas em princípios estatísticos simples (ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS, 1981; CROWE, 1986; MAH e TAHMANE, 1982), embora hoje façam uso de técnicas estatísticas avançadas (AMAND *et al.*, 2001). Todavia, a maior parte desses trabalhos possui características meramente acadêmicas, com um vazio evidente na comunicação de aplicações industriais reais.

2.3.1) Formulação e base estatística

Os testes estatísticos são uma ferramenta importante para o julgamento da validade das medidas do processo e para reconciliação de dados e estão em constante desenvolvimento. O tratamento dos dados das unidades industriais envolve uma série de tarefas que permite o processamento dos dados provenientes das diferentes fontes (sistema de aquisição em linha, laboratório, anotações dos operadores, etc.), transformando-os em informações de processos confiáveis. A confiabilidade dos dados é de suma importância, pois eles são utilizados para identificação e/ou controle de processos (RAMAMURTHI *et al.*, 1993). A aplicação de técnicas estatísticas estabelecidas para a estimação de dados em engenharia química vem sendo amplamente utilizada, como pode ser visto desde HLAVÁČEK (1977) e MADRON *et al.* (1977) até AL-ARFAJ (2006).

As informações podem ser usadas pela empresas com diferentes propósitos (como pode ser visto na Figura 2.10):

- Planejamento gerencial;
- Otimização
- Modelagem;
- Manutenção da instrumentação da unidade industrial;
- Análise de desempenho dos equipamentos, etc..

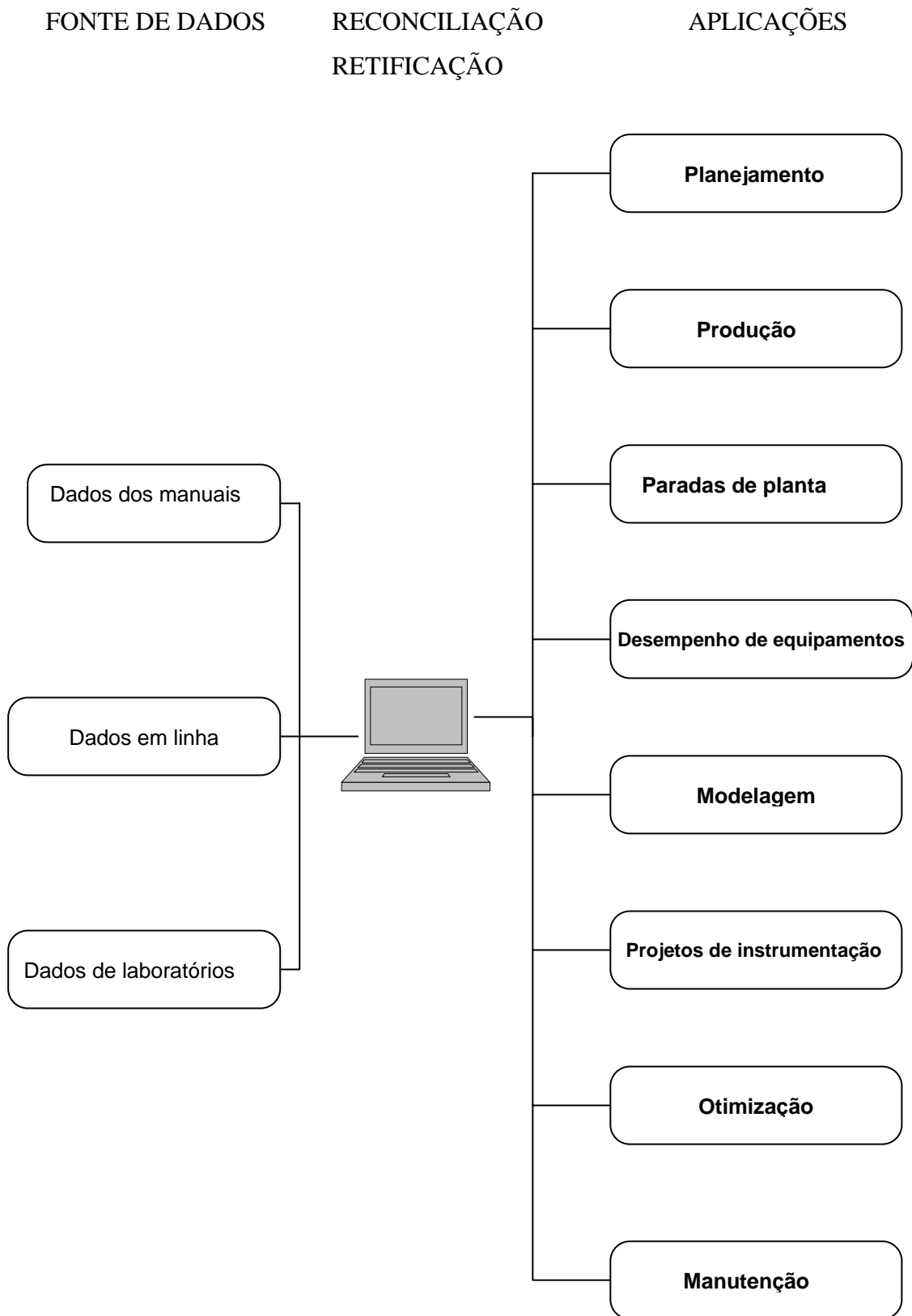


Figura 2.10. Aplicação dos procedimentos de reconciliação e retificação de dados industriais (retirado de Simulation Sciences, Inc.,1989).

Uma relação entre os erros nas medidas e os valores medidos está descrita na Equação (2.3). As seguintes hipóteses são usualmente feitas:

- a. O valor esperado de ε é um vetor nulo, isto é, $E(\varepsilon) = \mathbf{0}$
- b. Os vetores sucessivos das medidas são independentes; isto é, $E(\varepsilon_i \varepsilon_j^T) = \mathbf{0}$
- c. A matriz de covariância dos erros das medidas é conhecida e positiva; isto é, $Cov(\varepsilon) = \Psi = E(\varepsilon, \varepsilon^T)$

Intuitivamente, pode-se considerar a condição nas quais as diferenças entre os valores medidos (y) e estimados x (também chamados de ajustes), devam ser os menores possíveis. Como primeira escolha, pode-se representar esse objetivo como:

$$\text{Min}_{x_i} \sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2 \quad (2.9)$$

A Equação (2.9) representa o critério de mínimos quadrados, amplamente usado para regressão. O critério de mínimos quadrados é aceitável se todas as medidas são igualmente precisas. Na prática, no entanto, algumas medidas são mais precisas que outras, dependendo do instrumento que está sendo usado do ambiente de processo e das condições operacionais. Para levar em consideração as diferentes precisões das medidas, pode-se usar como função objetivo a função de mínimos quadrados ponderados dada por :

$$\text{Min}_{x_i} \sum_{i=1}^n w_i (y_i - x_i)^2 \quad (2.10)$$

onde os pesos w_i são escolhidos para refletir a precisão relativa das respectivas medidas. A função objetivo da Equação (2.10), pode ser representada de forma mais geral como :

$$\text{Min}_x \sum_{i=1}^n (y - x)^T W (y - x) \quad (2.11)$$

A matriz W ($n \times n$) é geralmente uma matriz diagonal. Contudo, W pode também conter elementos diferentes de zero fora da diagonal. Admitindo-se que o modelo do processo tem que satisfazer a restrições lineares, a solução analítica da Equação (2.11) pode ser obtida usando o método dos multiplicadores de Lagrange (KUEHN e DAVIDSON, 1961).

$$\hat{x} = y - W^{-1} A^T (A W^{-1} A^T)^{-1} A y \quad (2.12)$$

Na prática, deve haver limites nas variáveis. Desde que eles não sejam incluídos no problema da reconciliação, as estimativas obtidas utilizando a Equação (2.12) podem não satisfazer esses limites. Em alguns casos, por exemplo, valores negativos para as estimativas podem ser obtidos, embora valores negativos sejam fisicamente sem significado. A única maneira de obter resultados com significado físico, nesses casos, é impor limites às variáveis como restrições adicionais, o que pode eliminar a existência de soluções analíticas.

Foi demonstrado por EDGARD *et al.* (2001) que o método de multiplicadores de Lagrange não é adequado para resolver problemas com restrições não lineares. Vários pesquisadores (TJOA e BIEGLER, 1992, ROBERTSON *et al.*, 1996) têm demonstrado as vantagens de usar técnicas de programação não linear (NLP) para resolver o problema da Equação (2.11) quando comparados aos métodos tradicionais de reconciliação. Isto motivou LIEBMAN e EDGAR (1988) a resolver o problema de reconciliação usando técnicas de programação não linear e programação linear sucessiva. Os autores aplicaram ambos os métodos para diferentes sistemas, recomendando a programação não linear. Isso se deveu à possibilidade de explicitar os limites das variáveis e de usar algoritmos eficientes de procura, melhorando a confiabilidade do método. A técnica de programação dinâmica apresentada por EDGAR *et al.* (2001) tem sido muito usada em problemas de controle ótimo. Diversos trabalhos usam esta abordagem para a solução do problema (LUUS, 1993; LUUS e OKONGWU, 1999; MEKARAPIRUK e LUUS, 2000; WANG e SHIEH, 1997).

NARASIMHAN e MAH (1987) desenvolveram uma nova solução do problema de reconciliação incorporando os limites das variáveis à função objetivo. Os limites das variáveis de processo foram incorporados como restrições de desigualdade no problema de reconciliação de dados. Todavia, tal procedimento complica a solução significativamente e a solução analítica já não pode ser obtida. A reconciliação de dados e a detecção de erros grosseiros podem ser melhoradas quando são considerados os limites das variáveis de processo.

A reconciliação de dados também pode ser explicada usando uma base teórica estatística. Essa abordagem ajuda o entendimento do assunto e provê informações

quantitativas úteis sobre as propriedades estatísticas das estimativas. A base estatística da reconciliação de dados está centrada nas propriedades assumidas para os erros aleatórios presentes nas medidas. Geralmente, é admitido que os erros aleatórios seguem uma distribuição normal com média zero (Figura 2.6) e com uma matriz de covariância Ψ conhecida.

A matriz Ψ contém informações sobre a precisão das medidas e a correlação entre as mesmas. O elemento diagonal da matriz Ψ , σ_i^2 , é a variância da variável medida i , e o elemento não diagonal σ_{ij}^2 é a covariância dos erros das variáveis i e j . Se os valores medidos são dados pelo valor y , então a estimativa baseada na máxima verossimilhança é equivalente ao seguinte problema de otimização :

$$\underset{x}{\text{Min}}(y - x)^T \Psi^{-1} (y - x) \quad (2.13)$$

Comparando-se as Equações (2.11) e (2.12) pode-se notar que a formulação do problema de reconciliação de dados do ponto de vista estatístico somente requer que a matriz de ponderação W seja escolhida como a inversa da matriz de covariância Ψ . No caso em que a matriz Ψ é diagonal, a Equação (2.12) fica na forma:

$$\underset{x_i}{\text{Min}} \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - x_i)^2}{\sigma_i^2} \quad (2.14)$$

onde σ_i é o desvio padrão do erro na medida i . A Equação (2.14) mostra que o fator peso de cada medida é inversamente proporcional à variância do erro. Como um alto valor do desvio padrão indica o baixo grau de precisão da medida i , a ponderação fornece altos pesos para medidas mais precisas. Outra vantagem do uso da Equação (2.14) é que ela é adimensional, já que o desvio padrão do erro da medida possui as mesmas unidades da medida. Para o caso anterior, a estimativa x da Equação (2.12) pode ser obtida substituindo-se W por Ψ^{-1} .

Também é possível derivar as propriedades estatísticas das estimativas obtidas através da reconciliação de dados. Por exemplo, considere o caso em que todas as variáveis são medidas. A estimativa é dada por:

$$\hat{x} = [I - \Psi A^T (A \Psi A^T)^{-1} A] y = B y \quad (2.15)$$

A Equação (2.15) mostra que as estimativas são obtidas através da transformação linear das medidas. As estimativas, portanto, também são normalmente distribuídas com valor esperado e matriz de covariância dados por :

$$E[x] = B[E(y)] = Bx \quad (2.16)$$

$$Cov[x] = E[(By)(By)^T] = B\Psi B^T \quad (2.17)$$

A Equação (2.16) significa que as estimativas podem ser consideradas como medidas sem ruídos, que é uma propriedade fundamental do método de máxima verossimilhança para sistemas lineares. A Equação (2.17) fornece o grau de precisão das medidas estimadas. É possível mostrar que a covariância das medidas estimadas é sempre menor que a covariância das medidas cruas.

2.3.2) Reconciliação de dados industriais

Não existem muitos exemplos práticos industriais para avaliar o desempenho dos métodos de reconciliação de dados. Os poucos casos disponíveis na literatura aberta estudam sistemas e subsistemas de processos industriais com dados reais (WEISS *et al.*, 1996; SANCHEZ *et al.*, 1999; ÖZYURT e PIKE, 2004; SUNDE e BERG, 2003, BHAT e SARAF, 2004; AL-ARFAJ, 2006). Poucas aplicações foram desenvolvidas para unidades industriais de polimerização (SIROHI e CHOI, 1996; VIEIRA *et al.*, 2003; PRATA, 2005).

HLAVÁČEK (1977) analisou o comportamento de plantas em estado estacionário e em estado dinâmico, focando na análise e síntese de algoritmos computacionais. Foi apresentado um artigo compacto, com a formulação e solução de problemas relacionados à reconciliação de dados de processo. Para o ajuste de balanços de massa multicomponente, HLAVÁČEK (1977) analisou cinco soluções possíveis, utilizando como exemplo dados simulados de uma planta de ácido sulfúrico:

- a) Substituição algébrica direta das variáveis cujas restrições estejam na função objetivo – Para uma dada planta com distribuição de parâmetros medidos e não medidos, o algoritmo calcula as dependências explícitas das variáveis medidas sobre as variáveis não medidas;
- b) Minimização via multiplicadores de Lagrange;
- c) Solução direta por programação não linear;
- d) Minimização através de programação linear;
- e) Critério minimax de Chebyshev.

Apesar do desenvolvimento matemático das cinco estratégias, HLAVÁČEK (1977) não apresentou uma análise comparativa entre os métodos, focando o trabalho no desenvolvimento teórico dos métodos.

No passado, avanços na reconciliação de dados e controle de processos seguiam diferentes caminhos, e poucas tentativas foram feitas para ilustrar a importância da reconciliação no controle de processos. A tecnologia de reconciliação de dados está sendo cada vez mais utilizada pela indústria de processos, seja ela química, petroquímica ou de transformação (SODERSTROM *et al.*, 2000). Para processos industriais, podem ser identificados três grandes tipos de aplicações:

1. Reconciliação das unidades de processos e detecção de erros grosseiros;
2. Inventário de unidades industriais e reconciliação do sistema de utilidades;
3. Reconciliação de dados com estimação de parâmetros.

A reconciliação das unidades de processo isoladas (balanços de massa e energia) foi o primeiro tipo de aplicação de reconciliação de dados. O real interesse na aplicação dos métodos de reconciliação a dados industriais começou no início da década de 1990, quando o gerenciamento de unidades industriais integradas passou a ser importante (SANCHEZ *et al.*, 1992).

Anteriormente, os manuais de operação para reconciliação de dados eram desenvolvidos pelos engenheiros de produção (planta) para fins de inventário. Dados brutos e mal condicionados eram usados para modelagem, otimização e controle de processo (VACHHANI *et al.*, 2001). Alguns processos de filtragem dos dados eram usados para fins de controle (KIM *et al.*, 1990). O desempenho desses sistemas era pobre e ineficiente, já que dados incorretos eram comumente usados como entrada. ISLAM (1994) desenvolveu um pacote de reconciliação de dados para um reator de pirólise industrial para fins de controle. Esse pacote computacional é baseado em balanços simplificados de massa e energia do processo.

BUSSANI *et al.* (1995) desenvolveram um pacote computacional para condução da reconciliação de dados e otimização em linha em uma planta de hidrogênio de refinaria. Sistemas não lineares em estado estacionário foram também estudados por ISLAM (1994) com um estudo de caso de um reator de pirólise industrial.

Nos dias de hoje, sistemas integrados para simulação de processo, otimização e controle normalmente incluem um pacote de reconciliação de dados embutido (NARASIMHAN E JORDACHE, 2000; YIP e MARLIN, 2002). Algumas implementações de *softwares* de reconciliação de dados existem em plantas petroquímicas e refinarias, com aplicações simples para unidades isoladas. Para processos com otimização em tempo real, é mais apropriado realizar a reconciliação de dados para um sistema único, contendo todas as etapas do processo. Na produção química, os seguintes exemplos foram reportados: unidades industriais de amônia, metanol e gás de síntese (PLÁCIDO e LOUREIRO, 1998; CHRISTIANSEN *et al.*, 1997) e uma unidade de extração (DEMPF e LIST, 1998).

Um processo simulado de flotação foi estudado usando uma rede neuronal por GUANG-YANG *et al.* (1997). Outra estratégia utilizando rede neuronal para sistemas dinâmicos foi estudada por MEERT (1998). Para sistemas dinâmicos, o trabalho de LIEBMAN *et al.* (1992) mostra um estudo de caso de um reator CSTR.

Uma aplicação industrial da reconciliação dinâmica de dados não lineares foi mostrada para um processo da *Exxon Chemicals* (McBRAYER *et al.*, 1998). Colocação ortogonal em elementos finitos foi usada para converter as restrições de equações diferenciais em equações algébricas. Rotinas de programação não linear foram usadas para resolver o problema de

reconciliação dinâmica de dados não lineares. Não houve comparação entre os dados observados no modelo e os dados industriais.

O inventário de unidades industriais usando reconciliação constitui uma importante ferramenta para avaliação de desempenho em uma unidade industrial, principalmente no setor de utilidades, onde é monitorada toda a energia consumida pelo processo. MAH *et al.* (1976) estudaram como as informações inerentes às restrições do processo podem ser utilizadas para melhorar o fluxo e inventário de dados de uma unidade industrial produtiva usando teoria dos grafos. Na sua implementação, eles se restringiram a situações onde não havia interação estatística entre os valores medidos. Em outras palavras, o programa só funciona para matrizes de covariância diagonais.

Algumas refinarias já economizaram uma grande quantidade de dinheiro usando a contagem da produção através de sistemas de reconciliação (GROSDIDIER, 1998). O sistema de inventário de uma unidade industrial interage com diversas áreas de uma planta química e petroquímica. A área operacional provê as informações de entrada e coleta os valores reconciliados. Tal inventário pode ser realizado diariamente, semanalmente ou mensalmente.

A reconciliação dinâmica de dados com modelos lineares é tratada por BAGAJEWICZ e JIANG (2000). Eles apresentam uma comparação entre os algoritmos para a reconciliação de dados dinâmica e em estado estacionário. É mostrado que, na ausência de ruídos e vazamentos, o desempenho das diversas estratégias é similar. A reconciliação dos dados da rede de processos multicomponentes foi resolvida com auxílio da topologia do processo.

A reconciliação dinâmica de dados com modelos lineares foi tratada por BAGAJEWICZ e JIANG (1997) usando a técnica da aproximação integral. Os processos multicomponentes foram resolvidos usando-se algoritmos baseados na topologia da planta (MEYER *et al.*, 1993b).

CHUAPRASERT *et al.* (1999) realizaram um estudo de reconciliação de dados em uma planta piloto, com um evaporador de película fina agitado, utilizado na concentração de xarope de açúcar, usando o simulador *AspenPlus*[®]. O *AspenPlus*[®] é um simulador modular seqüencial fechado, onde as operações unitárias são resolvidas como unidades de processo a

cada intervalo de tempo. O processo de otimização foi conduzido usando programação sequencial quadrática como rotina de otimização. Pode ser observado que, apesar do *AspenPlus*[®] ser usado neste trabalho, outros simuladores com capacidades similares podem ser usados, como o *Pro-Vision*[®], *Hysis*[®] e *SpeedUp*[®].

PRATA (2005) realizou estudo de monitoramento em tempo real da qualidade do produto e da produtividade do processo de polimerização de polipropileno em massa, em um reator tanque continuamente agitado com correntes de reciclo e purga. A estratégia de monitoramento foi baseada no procedimento de reconciliação de dados dinâmica e não linear, com simultânea estimação de parâmetros. O autor utilizou um modelo simplificado do processo com a função objetivo baseada no critério de máxima verossimilhança. Foram usados dados industriais, e a estratégia se mostrou satisfatória para a estimação, em tempo real, dos parâmetros escolhidos.

AL-ARFAJ (2006), dando continuidade aos trabalhos de reconciliação em estado estacionário, desenvolveu procedimento simplificado para a reconciliação de dados de concentração e vazão. O procedimento é simples e os resultados aproximaram-se das soluções obtidas por métodos rigorosos.

A formulação matemática da estratégia de solução de um típico problema de otimização conduz a programas não lineares, onde as restrições de desigualdade devem ser maximizadas com relação às incertezas dos parâmetros. GROSSMAN e SARGENT (1978) apresentaram um método de solução para o problema e aplicaram a estratégia a exemplos comuns na engenharia química, onde a incerteza estava presente em parâmetros tais como: eficiência de bombas, constantes cinéticas de reação e coeficientes de transferência de calor.

A otimização em linha aparece como esperança para melhoria do desempenho econômico de uma grande faixa de processos industriais. Em alguns casos, todavia, somente modelos simples em estado estacionário estão disponíveis. A reconciliação é uma importante etapa para otimização em linha em tempo real no ambiente industrial. Ela ajusta os dados de processo e satisfaz às restrições do modelo do sistema. A estratégia de otimização simultânea de reconciliação de dados dinâmicos e detecção de falhas é importante para o desempenho e controle de processos em linha (TJOA e BIEGLER, 1991b; DOVI e SOLISIO, 2001).

Tabela 2.2. Informações de referência para reconciliação de dados.

Ano	Autor	Técnicas/ Princípio utilizado	Tipo de problema
1992	LIEBMAN <i>et al.</i>	Programação não linear	Sistema dinâmico e não linear
1993	MEYER <i>et al.</i>	Álgebra de matrizes e algoritmos de classificação	Estado estacionário Sistema bilinear
1993	NARASIMHAN. e HARIKUMAR.	Programação quadrática	Linear com restrições
1994	PIERUCCI <i>et al.</i>	Programação não linear, redução de dados e teoria da restrição	Sistema não linear Dinâmico
1994	ISLAM <i>et al.</i>	Programação quadrática, linearização sucessiva, teste global e análise da eliminação serial	Sistema não linear Estado estacionário
1996	ALBUQUERQUE e BIEGLER	Análise de regressão e algoritmo de otimização	Sistema não linear Sistema dinâmico
1996a	CROWE		Revisão geral
1996	SANCHEZ e ROMAGNOLI	Fatorização ortogonal, decomposição matemática	Estado estacionário Sistema bilinear
1997	BAGAJEWICZ e JIANG	Álgebra de matrizes e aproximação polinomial	Sistema linear Sistema dinâmico
1997	GUANG-YANG- <i>et al.</i>	Redes neurais e algoritmos de aprendizagem	Sistema não linear Estado estacionário
1998	MEERT	Redes neurais e programação não linear	Sistema não linear Sistema dinâmico
2001	AMAND <i>et al.</i>	Análise por componentes principais	Sistema Linear Estado estacionário
2002	ALICI e EDGAR	Programação não linear	Sistema dinâmico e não linear
2005	WONGRAT <i>et al.</i>	Algoritmo genético	Sistema não linear Estado estacionário
2005	PRATA	Máxima verossimilhança	Sistema não linear Sistema dinâmico
2006	AL-ARJAF	Programação quadrática	Sistema linear Estado estacionário

Os pacotes computacionais de otimização existentes para aplicação em tempo real possuem procedimentos com reconciliação de dados embutida (EDGARD *et al.*,2001). Alguns programas típicos usados para reconciliação de dados estão citados abaixo:

- a) DATACON™(Simulation Sciences Inc.)
- b) DATREC (Elf Chemical Research)
- c) RECON (parte do RECONSET OF Chemical Plant Technology)
- d) RAGE (Engineers India Limited)

Algumas das estratégias apresentadas na literatura aberta, a partir da década de 90, estão sumarizadas na Tabela 2.2. Não se trata de um sumário exaustivo da literatura de reconciliação de dados, mas fornece ao leitor uma idéia sobre os vários tipos de problema e suas correspondentes estratégias de solução. A maioria dos casos, contudo, não trata a não linearidade explicitamente no problema de reconciliação de dados. Além disso, a tecnologia comercial disponível atualmente é baseada na reconciliação de dados em estado estacionário.

Em outras áreas, como mineração e nuclear, trabalhos de reconciliação também são desenvolvidos. Um exemplo foi testado em uma planta nuclear, em que estavam disponíveis 39 diferentes temperaturas, pressões e vazões durante o ciclo de uma turbina (SUND e BERG, 2003). Os resultados calculados mostraram boa concordância com as medidas. Um índice de falha global complementou o estudo da distribuição de probabilidade de falhas no processo. A reconciliação de dados também pode ser utilizada em áreas como sistemas de informação, para emparelhar registros através de diferentes bancos de dados. Para grandes conjuntos de dados, a complexidade da solução pode aumentar significativamente (COCHINWALA *et al.*, 2001, EMBURY *et al.*, 2001). A principal contribuição desses trabalhos foi a incorporação de técnicas estatísticas para reduzir a complexidade dos algoritmos de cruzamento de banco de dados via identificação e eliminação de parâmetros redundantes ou inúteis. Para identificar um conjunto de soluções ótimas de Pareto em um problema de otimização multi-objetivo é usado um algoritmo genético que propicia um espectro de soluções ótimas com diferentes alvos, como baixo custo e alta rentabilidade (BUSACCA e MARSEGUERRA, 2001).

2.4) Estimação de parâmetros

Os modelos, em geral, contêm parâmetros que devem ser identificados através de um conjunto de variáveis medidas, obtidas experimentalmente em bancada de laboratório e, raramente, na própria indústria. Nesse caso, surgem duas opções para a estimação de parâmetros:

- a. Empregar dados “crus” ou reconciliados em procedimento efetuado a parte em etapa anterior
- b. Efetuar reconciliação e identificação de parâmetros simultaneamente.

A primeira abordagem, clássica, considera que as entradas do modelo a serem identificadas não contêm erros, sendo o ajuste efetuado através da minimização da soma ponderada da diferença entre os valores calculados e os valores medidos das variáveis dependentes. Na segunda abordagem, não só as saídas (variáveis dependentes) mas também as entradas (variáveis independentes) podem conter erro, sendo o ajuste dos parâmetros feito, então, simultaneamente com o ajuste (reconciliação) das variáveis medidas, dependentes e independentes.

Para qualquer modelo do processo, o subconjunto de parâmetros deve ser conhecido, disponibilizado na literatura ou estimado através de experimentos realizados em bancada de laboratório ou planta piloto. A estimação de parâmetros é comumente uma etapa chave na verificação e subsequente uso de um modelo matemático em muitos campos da ciência e engenharia. Frequentemente, nos problemas de engenharia química é necessário estimar parâmetros em modelos diferenciais algébricos lineares, onde todas as variáveis são sujeitas a erros (FABER *et al.*, 2004). Nesses problemas, não há diferença estatística entre variáveis dependentes e independentes. Logo, a melhor estimativa de parâmetros pode ser obtida através de métodos formais, que tratam os erros associados com todas as observações experimentais.

Reatores contínuos de polimerização são usados para produzir grandes quantidades de *commodities* de polímeros e algumas especialidades. A crescente demanda por polímeros de alta qualidade faz com que haja uma forte necessidade de otimizar as condições de processo. Restrições econômicas robustas também forçam os fabricantes de polímeros a reduzir a quantidade de produtos produzidos fora de especificação durante a operação normal do processo, partida e transição de grades (HAMMOURI *et al.*, 1999).

Para processos com elevado tempo de residência, é particularmente importante otimizar o tempo de transição de operação. Para operação normal, em estado estacionário, é também importante controlar os efeitos das perturbações do processo para que *grades* de

polímeros com qualidades consistentes possam ser produzidas. Recentemente, alguns autores têm trabalhado com controle ótimo de transição de *grade* (RAY e VILLA, 2000), otimizando a programação de produção, minimizando a transição de produtos e maximizando a rentabilidade do processo.

Existem diversos catalisadores que podem ser usados na produção de diferentes *grades* poliméricos. Para o projeto e controle das condições operacionais, precisa-se de um modelo de processo. Cada modelo contém parâmetros cinéticos e específicos do reator para serem estimados. Geralmente, é muito dispendioso caracterizar a cinética de polimerização de um determinado sistema catalítico (MATOS *et al.*, 2001). Um grande número de catalisadores de alta atividade é usado para produzir diferentes *grades* de polímeros em reatores de polimerização de poliolefinas (KHARE *et al.*, 2002). A transição de um *grade* para outro pode ser seguida de mudanças nas condições operacionais do reator, ou do catalisador. Os principais parâmetros cinéticos são raramente conhecidos para diferentes tipos de catalisadores. A composição do catalisador pode mudar suavemente, mas isso é suficiente para resultar em diferenças significativas nas propriedades dos polímeros produzidos. Em geral, exaustivos testes em plantas piloto e industriais são necessários para projetar condições operacionais do reator para um dado sistema catalítico, de modo a produzir polímeros com propriedades desejadas.

No processo de polimerização de poliolefinas, freqüentemente os catalisadores são caracterizados por composições similares com o mesmo metal base de transição, exibindo diferentes desempenhos de polimerização. O detalhe passa a ser como poder usar a informação de certo sistema catalítico (catalisador base), que é relativamente bem entendido e estudado, para quantificar a cinética de polimerização para catalisadores similares, usando um modelo de processo aproximado com técnicas de estimação de parâmetros em linha (POLIC *et al.*, 2004).

É muito oneroso e desgastante conduzir testes em unidades industriais para identificar cinética de polimerização de um sistema catalítico. Podem-se estimar parâmetros de duas formas (GAGNON e MacGREGOR, 1991):

- Filtro de Kalman;
- Estimação dinâmica não linear de parâmetros.

O filtro de Kalman é usado em diversos trabalhos na área de polímeros. Um significativo número de modelos existentes em polimerizações é constituído por sistemas de equações algébrico-diferenciais (EAD), e um trabalho pioneiro sobre a aplicação do filtro de Kalman a reatores de polimerização é apresentado por JO e BANKOFF (1976). Resultados experimentais mostraram boa eficiência do estimador usado para a polimerização do acetato de vinila. Algumas técnicas de estimação em linha de variáveis de estado podem ser usadas, sendo que o filtro de Kalman ainda é o mais utilizado (SOROUSH, 1998). É importante ressaltar que um estudo prévio sobre observabilidade do sistema faz-se necessário, para que se garanta que a técnica de estimação adotada possa ser implementada. O trabalho apresentado por SOROUSH (1997) aborda o uso de observadores de estados que podem ser aplicados a sistemas não lineares. Resultados teóricos comprovaram a eficácia do método, quando aplicado a reatores de polimerização. Todavia, seu uso não é recomendado para processos cujas medidas apresentam muito ruído, como os processos industriais reais (RAY, 1981).

LIEBMAN *et al.* (1992) apontaram a desvantagem do filtro de Kalman na reconciliação de dados em regiões não lineares de sistemas dinâmicos. Eles mostraram que o filtro de Kalman pode ser impreciso na presença de restrições de desigualdade (BIEGLER, 1986). Os autores desenvolveram uma nova abordagem capaz de reconciliar e estimar parâmetros para sistemas dinâmicos e não lineares, com restrições de desigualdade e limites nas variáveis. A função objetivo utilizada foi de mínimos quadrados ponderados e a estratégia numérica de solução utilizou uma janela móvel. O modelo foi discretizado pelo método de colocação ortogonal em elementos finitos. As equações resultantes da discretização foram incorporadas ao problema de otimização, sendo resolvidas através de programação quadrática sucessiva (SQP). Dentre as principais desvantagens desta abordagem, pode-se destacar o atraso inerente nas respostas frente a mudanças nas variáveis de entrada, o grande número de variáveis e funções de restrição resultantes da discretização e associadas ao problema de otimização. Para processos maiores, a estratégia utilizada pode conduzir a centenas de equações, dificultando a implementação dessa abordagem em tempo real. O filtro estendido de Kalman tem sido usado na literatura com frequência para resolver problemas dinâmicos de reconciliação de dados (MUSKE e EDGARD, 1998).

Para estimação de parâmetros e estados em linha JANG *et al.* (1986) encontraram uma aproximação baseada em programação não linear superior ao filtro Kalman. As aplicações de

programação não-linear são computacionalmente intensas e têm sido usadas para o projeto de controladores preditivos não lineares (RAMAMURTHI *et al.*, 1993).

Para modelos descritos por equações algébricas ou diferenciais, onde todas as variáveis são sujeitas a erros, o método de erro nas variáveis (EVM) para estimação de parâmetros tem se mostrado superior a técnicas padrões de mínimos quadrados (KIM *et al.*, 1990). Muitos processos industriais operam em regiões altamente não lineares, onde aproximações lineares podem ser imprecisas. Como os filtros de Kalman usam versões linearizadas do problema de estimação, eles são particularmente sensíveis aos ruídos de processo em sistemas de polimerização. KIM *et al.* (1990) apresentaram novos algoritmos usando técnicas de programação não linear. Os algoritmos propostos foram comparados com o método de mínimos quadrados para processos não lineares em estado estacionário (equilíbrio líquido-vapor, CSTR).

Como pode ser observado na revisão realizada, os problemas de estimação resultam da tentativa de ajustar um modelo de forma conhecida com dados experimentais através de uma determinação ótima de parâmetros desconhecidos. A natureza exata do problema de estimação de parâmetros depende do modelo matemático. Uma importante distinção deve ser feita nesse ponto. Um modelo pode conter tanto variáveis de estado (concentrações, pressões, temperaturas) como parâmetros (energias de ativação, taxas de reação). Uma subdivisão ainda pode ser feita decompondo as variáveis de estado em dois grupos: as variáveis dependentes e as variáveis independentes. Quando a variável independente for sujeita a erros, como em modelos implícitos, a distinção entre variáveis dependentes e independentes não é tão clara, necessitando que se minimize os erros de todas as variáveis (SCHWETLICK e TILLER, 1985).

ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996) exploraram vários aspectos do problema de reconciliação de dados dinâmica, incluindo detecção de erros grosseiros e classificação de variáveis. Também desenvolverem métodos algébricos lineares esparsos para o problema de reconciliação e introduziram um conceito de redundância coletiva. Este conceito aplica-se, especialmente, a sistemas dinâmicos e a situações mais gerais, onde vários conjuntos de dados são analisados conjuntamente. O método de otimização desenvolvido para reconciliação de dados e estimação de parâmetros, em sistemas descritos por equações diferenciais algébricas,

foi baseado na programação quadrática sucessiva (SQP). O problema foi colocado de forma a minimizar a função objetivo, associada à distribuição dos erros de medição à qual está sujeito o modelo do processo. A função objetivo usada foi a de mínimos quadrados, admitindo-se que os erros de medidas são independentes do tempo e normalmente distribuídos.

Atenção considerável é dada hoje em dia às vantagens do processo de estimação de parâmetros, especialmente no contexto de otimização em linha, que requer os valores desses parâmetros em tempo real para ajustar o modelo (FEVOTTE *et al.*, 1996). Um dos primeiros artigos (BRITT e LUECKE, 1973) a tratar do problema propôs o princípio da máxima verossimilhança para obter parâmetros em modelos implícitos. REILY e PATINO-LEAL (1981) iniciaram uma linha de trabalho que baseia a estimação de parâmetros na linearização. Essa formulação do problema necessita que todas as variáveis de estado e suas derivadas sejam medidas diretamente, fazendo com que o problema de estimação se reduza a equações algébricas. Por outro lado, caso as derivadas não estejam disponíveis, é necessário usar as formas integradas ao invés das equações algébricas. A primeira estratégia foi baseada no filtro de Kalman estendido a sistemas não lineares. A segunda foi baseada na aplicação de métodos de otimização não lineares, de forma a minimizar a função erro na estimação. A aplicação do filtro de Kalman mostrou-se sensível a diversos fatores: chute inicial das variáveis de estado, estatística dos dados de entrada e ruídos nas medições e natureza da não linearidade das equações descritas. Já a segunda estratégia, apesar de computacionalmente mais intensa, mostrou ser superior em termos de robustez na presença de erros na modelagem dos sistemas e em termos de facilidade no manuseio das não linearidades do sistema.

2.4.1) O problema de estimação e reconciliação simultânea

Um problema associado com a reconciliação de dados é a estimação de vários parâmetros do modelo. A reconciliação de dados e os algoritmos de detecção de erros grosseiros fazem uso dos modelos de planta, que contêm inúmeros parâmetros desconhecidos, ou parâmetros que estão mudando durante a operação da planta. Muitos desses parâmetros, como eficiências de colunas de destilação, fatores de fuligem e constantes cinéticas, permanecem fixos durante o processo de otimização; daí, a necessidade da alta exatidão nos valores estimados. Uma estratégia para o problema de estimação é resolvê-lo

simultaneamente com o problema de reconciliação. Os parâmetros do modelo podem ser tratados como variáveis desconhecidas. Segundo FABER *et al.* (2004), o maior problema dessa estratégia é que, na presença de erros grosseiros, os parâmetros são ajustados para valores incorretos ou algumas medidas podem ser erroneamente classificadas como erros grosseiros, devido a erros nos parâmetros do modelo (MORAD *et al.*, 2005).

Pacotes de simulação em estado estacionário equipados com rotinas de otimização podem ser usados efetivamente em Engenharia Química para reconciliação de dados e estimação de parâmetros, usando modelos preexistentes que automaticamente satisfazem as restrições dos balanços de massa e energia. O tempo necessário para conduzir estudos de reconciliação usando esses simuladores pode ser reduzido, apesar da aparente perda de qualidade dos resultados obtidos (RAGHUNATHAN *et al.*, 2003; ARORA e BIEGLER, 2001).

As estratégias atuais de controle de processos lineares e não lineares que estão sendo desenvolvidas requerem informações de estado do processo. Uma hipótese importante para implementação dessas estratégias é que os estados e parâmetros do processo sejam conhecidos e precisos.

MAQUIN *et al.* (2000) propuseram uma técnica de reconciliação de dados capaz de explorar os conhecimentos sobre as incertezas de modelo, à medida que a reconciliação era feita. O trabalho conduz a uma solução de um problema de otimização quadrática clássica, sujeito a restrições. A originalidade da proposta está no fato de usar funções penalidades para resolver o problema, ponderando cada restrição com as suas incertezas. No entanto, apesar do caráter inovador, é limitada a modelos lineares.

Existem questões importantes que precisam ser respondidas no desenvolvimento de uma estimação de parâmetros em linha em uma unidade industrial. Em primeiro lugar, quais as incertezas dos parâmetros do modelo que mais contribuem para a falha nos modelos industriais. Em segundo lugar, que o conjunto de dados disponíveis na planta fornece o melhor conjunto de dados em relação à estimação dos parâmetros (PAGES *et al.*, 1996).

Outra possibilidade importante na área de otimização para estimação de parâmetros com reconciliação de dados diz respeito à escolha dos métodos de resolução das equações, pois são raros os casos em que os modelos apresentam solução analítica. Adicionalmente, a maioria dos modelos se apresenta sob a forma de um sistema de equações algébrico-diferenciais (LENZI, 2002). Apesar da inicialização desses sistemas não ser uma tarefa simples, as vantagens do uso dessa forma original do modelo são claras, tais como (VIEIRA e BISCAIA, 2001):

- a) não há necessidade de manipulações algébricas que consumam tempo e introduzam erros;
- b) as equações constitutivas podem ser facilmente adicionadas, removidas ou alteradas no modelo.

2.4.2) Formulação do problema

Estimação de parâmetros consiste no ajuste de modelos que possuem vários parâmetros desconhecidos a dados experimentais através do ajuste desses parâmetros. A formulação do modelo deve ser suficientemente precisa para representar os fenômenos físicos e químicos. O problema de estimação proposto nesse trabalho será formulado, principalmente, para estimar parâmetros cinéticos industriais com dados reais de unidades de polimerização.

Depois que o modelo foi proposto e as técnicas de resolução do modelo foram escolhidas, uma função objetivo que determine o melhor ajuste deve ser selecionada. Algumas formas de função objetivo podem ser escolhidas, dependendo das hipóteses admitidas e da estrutura dos erros do conjunto de dados disponíveis. A forma da função objetivo pode variar desde uma simples função de mínimos quadrados até uma função não linear complexa, que incorpora a matriz de covariância desconhecida das medidas e erros heterocedásticos (BARD, 1974).

Uma generalização do problema pode ser feita admitindo-se que todas as variáveis são medidas e que o problema geral da estimativa de parâmetros e reconciliação de dados pode ser escrito como:

$$\min_{\hat{\underline{z}}, \hat{\underline{\theta}}} F[\hat{\underline{z}}, \hat{\underline{z}}(t), \underline{\sigma}] \quad (2.18)$$

sujeito a:

$$\begin{aligned} \underline{f}\left(\frac{d\hat{\underline{z}}}{dt}, \hat{\underline{z}}, \hat{\underline{\theta}}\right) &= 0, \\ \underline{g}\left(\hat{\underline{z}}, \hat{\underline{\theta}}\right) &\geq 0, \\ \underline{h}\left(\hat{\underline{z}}, \hat{\underline{\theta}}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde :

$\hat{\underline{\theta}}$ é uma estimativa dos parâmetros verdadeiros, $\underline{\theta}$;
 $\hat{\underline{z}}(t)$ é um vetor de funções de estimação contínuas;
 $\hat{\underline{z}}_t$ é um vetor de medidas discretas no tempo t;
 $\underline{\sigma}$ é um vetor de desvios padrões;
 \underline{f} é um vetor de restrições de equações diferenciais;
 \underline{h} é um vetor de restrições de igualdades algébricas;
 \underline{g} é um vetor de restrições de desigualdades algébricas.

O vetor \underline{z} pode ser particionado em $(\underline{y}, \underline{u})^T$, onde \underline{y} é um vetor de variáveis de estado e \underline{u} é um vetor de variáveis que não são de estado. O problema acima pode ser adicionalmente generalizado para permitir variáveis não medidas. Dependendo das variáveis escolhidas para serem estimadas no problema de otimização acima, problemas diferentes podem ser resolvidos, como mostrado na Tabela 2.3.

O enfoque mais detalhado estima todas as variáveis (sejam ou não de estado). Se nenhuma estimativa de parâmetros é necessária, uma formulação de reconciliação de dados pode ser utilizada na qual somente $\hat{\underline{z}}$ é estimada. JANG *et al.* (1986) investigaram o problema da identificação do modelo, onde os parâmetros $\underline{\theta}$ e os valores das variáveis de estado \underline{y} são estimados, enquanto que as medições das variáveis \underline{y} são consideradas isentas de erro. Caso não seja necessária nenhuma estimativa de parâmetros, uma formulação mais simples de

estimativa de estado pode ser usada. A formulação mais simples é a da estimativa de parâmetros onde somente $\underline{\theta}$ é estimado.

Tabela 2.3. Formulações do problema

Variáveis a serem estimadas	Objetivo	Nome da formulação
Apenas $\underline{\theta}$	$F[\underline{y}_t, \hat{y}(t), \underline{\sigma}]$	Estimativa de parâmetros
Apenas \underline{y}	$F[\underline{y}_t, \hat{y}(t), \underline{\sigma}]$	Estimativa de estado
\underline{y} e $\underline{\theta}$	$F[\underline{y}_t, \hat{y}(t), \underline{\sigma}]$	Identificação do modelo
Apenas \underline{z}	$F[\underline{z}_t, \hat{z}(t), \underline{\sigma}]$	Reconciliação de dados
\underline{z} e $\underline{\theta}$	$F[\underline{z}_t, \hat{z}(t), \underline{\sigma}]$	Reconciliação de dados e estimação de parâmetros

O trabalho proposto pretende situar-se na formulação da reconciliação de dados com estimação de parâmetros simultânea, diferentemente da estimativa de parâmetros usando a estratégia sequencial, que pode não satisfazer os limites dos valores dos parâmetros. A estratégia simultânea de reconciliação e estimação está intimamente ligada a aplicações em otimização e controle avançado de processos. A estratégia computacional utilizada foi o método de Gauss-Newton para minimizar a função objetivo (NORONHA, *et al.*, 1993). A função foi definida na forma da máxima verossimilhança. As derivadas foram calculadas numericamente, usando diferenças finitas. A matriz *hessiana* foi obtida através de aproximação de Gauss, que usa as derivadas primeiras das respostas do modelo com relação aos parâmetros e às variáveis independentes. Desta forma, o problema geral da estimativa de parâmetros e reconciliação de dados de modelos dinâmicos pode ser escrito pela Equação (2.20) utilizando a estratégia de janela móvel com deslocamento constante desde a medida inicial (t_0) até o instante de tempo t (PRATA, 2005). A função objetivo está sujeita às hipóteses da Equação (2.19).

$$F_{obj} = \sum_{t=t_c-H}^{t_c} (\hat{y}(t, \hat{u}, \hat{\theta}) - y(t)^M)^T \Psi_Y^{-1} (\hat{y}(t, \hat{u}, \hat{\theta}) - y(t)^M) + \sum_{t=t_c-H}^{t_c} (\hat{u}(t) - u(t)^M)^T \Psi_u^{-1} (\hat{u}(t) - u(t)^M) \quad (2.20)$$

onde,

- $\mathbf{u}(t)^M$ = Vetor das variáveis independentes medidas a cada tempo
 $\hat{\mathbf{u}}(t)$ = Vetor das variáveis independentes reconciliadas a cada tempo
 $\mathbf{y}(t)^M$ = Vetor das variáveis dependentes medidas a cada tempo
 $\hat{\mathbf{y}}(t, \hat{\mathbf{u}}, \hat{\boldsymbol{\theta}})$ = Vetor das variáveis dependentes reconciliadas a cada tempo
 $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ = Vetor dos parâmetros do modelo (geralmente inclui condições iniciais)
 Ψ_Y = Matriz de covariância dos erros de medição das variáveis dependentes
 Ψ_u = Matriz de covariância dos erros de medição das variáveis independentes
 H = Tamanho da janela móvel de operação
 t_c = Tempo atual

O sistema não foi discretizado, optando-se por resolver o conjunto de equações algébrico-diferencial por integração numérica através do código DASSL (PETZOLD, 1989). Os parâmetros foram estimados simultaneamente com a resolução do modelo, uma vez estabelecido os valores das variáveis independentes e condições iniciais de cada equação do modelo. O procedimento é efetivado até que seja alcançado o critério de convergência estabelecido.

No tocante à formulação do problema, a otimização evolutiva tem se tornado mais popular nos últimos anos. Trata-se de uma técnica de otimização heurística que não requer a informação das derivadas da função objetivo (gradiente ou *hessiana*), mas sempre procura o ótimo global usando a população dos pontos de procura, baseado no princípio Darwiniano de seleção natural (WONGRATA *et al.*, 2005). Não foi objetivo deste trabalho avaliar técnicas de otimização. Todavia, o grupo de modelagem e simulação e controle de processos do PEQ já realiza estudos nessa área, com alguns trabalhos já publicados (SILVA, 2003; SCHWAAB, 2005).

Classificação de Variáveis em Unidades Industriais

Com a complexidade crescente dos processos integrados e a grande quantidade de dados disponíveis em plantas altamente automatizadas, os algoritmos de classificação vêm sendo usados cada vez mais nos dias de hoje. A classificação de variáveis é utilizada para reduzir o conjunto de restrições, caracterizando todas as variáveis envolvidas no processo. A redução do sistema de restrições permite uma resolução matemática mais rápida e eficiente do problema. A estratégia e o algoritmo implementado para classificação de variáveis para modelos dinâmicos diferem dos métodos existentes (OLIVEIRA JUNIOR *et al.*, 2004b) e será apresentada nesta tese.

A classificação permite:

- 1) Estabelecer um conjunto mínimo de medidores/sensores;
- 2) Identificar se o fluxograma já possui um conjunto mínimo de medidores/sensores;
- 3) Aumentar a redundância com a compra de instrumentos adicionais, caso seja necessário;
- 4) Verificar se o problema é reconciliável com os dados disponíveis;

3.1) Sistemática proposta para a classificação de variáveis

De forma a classificar as variáveis do processo, deve-se primeiro estabelecer qual informação da equação deve ser fornecida;, ou seja, estabelecer a seqüência de cálculo das equações utilizando as informações disponíveis, sejam elas obtidas em escala piloto, escala de bancada ou escala industrial. A obtenção do máximo possível de informações nas unidades industriais é de fundamental importância para a classificação de variáveis, posterior

reconciliação e, finalmente, estimação de parâmetros, utilizando os dados provenientes do ambiente industrial.

A sistemática da estratégia de classificação consiste de dez etapas, como descrito a seguir:

1ª etapa: Formulação do modelo

Formular o modelo matemático adequado e escrever todas as equações do mesmo.

2ª etapa: Identificação das Variáveis

Identificar cuidadosamente todas as variáveis do processo. Essas variáveis devem ser subdivididas em : variáveis medidas e variáveis não medidas. Tal segmentação segue o ordenamento pré-estabelecido na Figura 2.1. De posse dessa informação, a classificação completa das variáveis será feita de acordo com a Figura 2.1 a partir da 5ª etapa.

3ª etapa: Construção da matriz de ocorrência

Verificar se o modelo proposto é composto apenas por equações algébricas ou diferenciais. Se o modelo for composto por equações algébrico-diferenciais, adotar-se-á um modelo híbrido, respeitando a formulação de cada equação.

No caso de um modelo algébrico, a topologia das equações do modelo na sistemática proposta será representada por uma matriz de ocorrência A , onde:

- As linhas da matriz de ocorrência correspondem às equações e as colunas correspondem às variáveis de processo, tanto medidas quanto não medidas;
- Os elementos da matriz A podem assumir os valores 1 ou 0, na forma:

$$a_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se a variável } j \text{ aparece na equação } i \\ 0, & \text{qualquer outra possibilidade} \end{cases} \quad (3.1)$$

Para uma melhor visualização, a Figura 3.1 ilustra um processo onde importam apenas os fluxos mássicos. Nesse exemplo, as correntes 1, 2 e 4 são medidas.

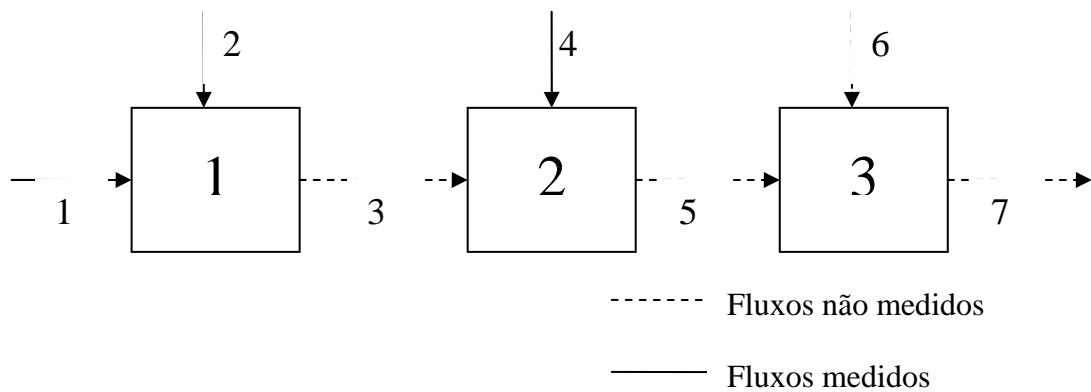


Figura 3.1. Fluxograma serial simples de um processo

Os balanços de massa correspondentes da Figura 3.1 podem ser escritos por :

$$\begin{aligned}
 m_1 + m_2 &= m_3 \\
 m_3 + m_4 &= m_5 \\
 m_5 + m_6 &= m_7
 \end{aligned}
 \tag{3.2}$$

A matriz de ocorrência para o conjunto da Equação 3.2 pode ser representada por:

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}
 \tag{3.3}$$

No caso de modelos compostos por equações algébrico-diferenciais, a topologia para a construção da matriz de ocorrência segue a mesma formulação das equações algébricas. Todavia, há uma diferença no tocante à construção do modelo para implementação do código. Por exemplo, considere-se um modelo simples, representado pela Equação (3.4), que possui duas equações e quatro variáveis: $t, M, \dot{m}_1, \dot{m}_2$.

$$\begin{aligned}
 \frac{dM}{dt} &= -\dot{m}_1 \\
 \dot{m}_1 &= \dot{m}_2
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

Para implementação da estratégia, faz-se necessário acrescentar equações referentes ao estado inicial, bem como o acréscimo de variáveis referentes aos instantes de tempo

estudados, uma vez que M, \dot{m}_1, \dot{m}_2 variam no tempo. Para o exemplo da Equação (3.4), faz-se necessário o acréscimo da Equação (3.5) para as vazões mássicas no instante inicial t_0 , uma vez que as restrições algébricas devem ser satisfeitas em qualquer instante de tempo.

$$\dot{m}_1(0) = \dot{m}_2(0) \quad (3.5)$$

A Equação (3.5) representa a condição inicial do modelo no instante de tempo inicial t_0 que foi adotado como zero ao longo da estratégia desenvolvida. Assim, o modelo a ser implementado é representado pela Equação (3.6).

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dt} &= -\dot{m}_1 \\ \dot{m}_1 &= \dot{m}_2 \\ \dot{m}_1(0) &= \dot{m}_2(0) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Pode-se observar o acréscimo das variáveis $M_0, \dot{m}_{1(t_0)}, \dot{m}_{2(t_0)}$ para a construção do modelo a ser utilizado para a classificação. O modelo passa agora a contar com três equações e sete variáveis. Desta forma, a matriz de ocorrência passa a ser representada pela Equação (3.7).

$$A = \begin{matrix} & t & M_{(0)} & \dot{m}_1 & \dot{m}_2 & M & \dot{m}_{1(t_0)} & \dot{m}_{2(t_0)} \\ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{matrix} \end{matrix} \quad (3.7)$$

Note-se que, para o caso de equações diferenciais, utiliza-se apenas uma equação, já que o intervalo de tempo está contemplado. Já para o caso de equações algébricas, uma mesma equação é escrita duas vezes, uma para cada instante de tempo. Adotou-se intervalo de tempo entre t_0 e t . A representação diferencial pode ser equiparada a uma discretização de *Euler* implícita, onde o estado inicial e final aparecem na equação discretizada do modelo.

Os parâmetros considerados constantes no modelo devem aparecer somente uma única vez por equação, independentemente do instante de tempo considerado ou do tipo de equação utilizada, já que ele se mantém constante para o conjunto de dados considerado.

Vale ressaltar que se pode aumentar a redundância do modelo com o acréscimo de equações diferenciais e algébricas em diferentes instantes de tempo. Em vez dos tempos t e t_0 , poder-se-ia utilizar os tempos t_0 , t e t_n , que representam respectivamente o tempo inicial, o tempo presente e os instantes de tempo futuro (ou intermediários) que se desejam. Isso equivale a usar discretizações de maior ordem ou mais pontos amostrados. Nesse trabalho, usam-se apenas discretizações de ordem um.

4ª etapa: Validação da matriz de ocorrência

Após construção da matriz de ocorrência, devem-se ratificar cuidadosamente todas as equações e variáveis envolvidas na formulação do modelo, para evitar uma classificação errônea do processo estudado. Apesar de ser um procedimento simples, esta etapa merece a maior atenção, pois a matriz de ocorrência é a “matéria-prima” do algoritmo de classificação, fazendo parte do arquivo de dados de entrada do código desenvolvido.

5ª etapa: Determinação de ordem preliminar de precedência

Com a matriz de ocorrência original já validada e as variáveis medidas e não medidas especificadas, busca-se uma linha na matriz de ocorrência que tenha apenas uma entrada (o número 1). Essa entrada representa um subconjunto removível. Remove-se o subconjunto eliminando a linha e a coluna onde ele ocorre. Indica-se para o usuário que essa coluna (variável) é para ser resolvida com a respectiva linha (equação). A variável eliminada é portanto observável através da equação eliminada.

Repete-se esta etapa até que não haja mais linhas com apenas uma ocorrência. Caso todas as variáveis possam ser calculadas com as equações disponíveis, o sistema fica totalmente determinável com a ordem pré-estabelecida. Caso contrário, faz-se necessária a continuação da determinação da ordem de precedência do modelo construído. As equações não eliminadas constituem a redundância do modelo estudado.

6ª etapa: Classificação de variáveis

Nesta etapa é feita a classificação das variáveis entre variáveis medidas não redundantes e redundantes e variáveis não medidas observáveis e indetermináveis.

Primeiramente, procura-se especificar as variáveis não medidas. As variáveis não medidas que podem ser calculadas através das equações do modelo, são classificadas em variáveis não medidas observáveis. Aquelas que não podem ser determinadas através das equações restantes são consideradas indetermináveis, sendo necessário medir aquela variável para tornar o sistema totalmente determinável.

Depois de especificadas todas as variáveis não medidas, procura-se classificar completamente as variáveis. As variáveis redundantes são aquelas que podem ser calculadas através de outras equações mesmo quando não são informadas. No código desenvolvido, mesmo a variável sendo conhecida, admite-se que a mesma passa a ser não mensurável, modificando o conjunto completo das variáveis. Se a variável que passou a ser não medida, continuar sendo estimável (calculada) através das equações existentes, então o código classifica essa variável como redundante. Se essa variável não puder ser calculada, a mesma será considerada como variável não redundante. Essa variável torna-se, então, imprescindível para a completa determinação do modelo proposto.

7ª etapa: Determinação do grau de sobredeterminação

Caso existam equações que não foram usadas para estimar variáveis ou não servem para estimar variáveis, procura-se determinar o grau de sobredeterminação do sistema. O grau de sobredeterminação é dado pela soma do número de equações que não foram utilizadas.

8ª etapa: Escolha da variável de corte (iteração)

Após a determinação da ordem de precedência preliminar, é verificado se o sistema está totalmente determinável. Caso contrário, o código proposto define uma variável de corte. A variável de corte é a coluna com maior número de ocorrências; ou seja, a variável que aparece em um maior número de equações. Esta escolha deve-se ao maior número de combinações possíveis para a obtenção de um sistema totalmente determinável. No código

desenvolvido, todas as ocorrências encontradas são substituídas pelo número 2 (dois). Esse número serve como *flag* para indicar que não se dispõe daquela variável.

De forma a contribuir com a aplicação em ambiente industrial, o código oferece a alternativa para que o próprio usuário identifique que variável (coluna) definir como variável de iteração devido a sua facilidade de medição, importância operacional/gerencial ou simplesmente disponibilidade de instrumentos. Essa facilidade permite ao usuário ter uma maior flexibilidade na escolha das variáveis medidas, apesar de, não necessariamente, propiciar a melhor ordem de precedência ou a completa classificação das variáveis.

Depois da definição da variável de corte, o código repete a quinta etapa até que não haja mais linhas com apenas uma ocorrência de valor 1.

9ª etapa: Eliminação da variável de iteração

A variável de iteração foi criada para propiciar uma tomada de decisão no código implementado. Apesar de a variável ser não medida, ela é considerada medida e é atribuído valor dois na matriz. Após a completa varredura em toda a matriz de ocorrência, retorna-se para verificar se aquela variável de corte considerada pode ser calculada através de alguma equação que ainda não foi utilizada. Caso isso seja possível, a variável torna-se não medida observável. Caso contrário, ela será considerada uma variável indeterminada no algoritmo desenvolvido. Tal informação será bastante útil para os engenheiros de processo, pois a medição dessa variável de iteração pode tornar o sistema totalmente determinável.

10ª etapa: Classificação final do modelo

Uma vez que o sistema está totalmente determinável, o código retorna com a classificação completa do sistema, e inclui o grau de sobredeterminação e a matriz de ocorrência final após todas as etapas concluídas.

O código foi desenvolvido em linguagem Fortran e foi denominado de classificação. Para a sua solução, utilizou-se a seguinte estrutura de fluxo de programação apresentada na Figura 3.2.

Os dados de entrada para o código estão no arquivo ENTRADA.DAT e possui as seguintes informações:

- Número de equações do modelo;
- Número de variáveis do modelo;
- Variáveis medidas no processo;
- Matriz de ocorrência.

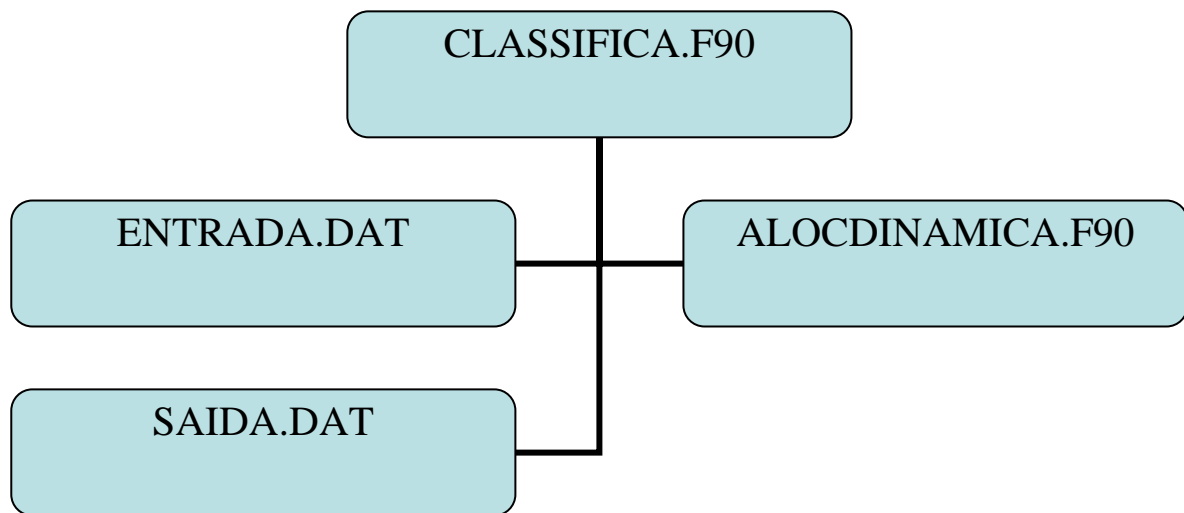


Figura 3.2. Estrutura do código de classificação implementado

Baseado na estratégia introduzida nesta seção, o código apresenta os resultados em um arquivo denominado SAIDA.DAT:

- Variáveis medidas;
- Variáveis não medidas;
- Informação se existe alguma variável que possa ser calculada através de determinada equação;
- Variáveis não medidas observáveis e indetermináveis;
- Variáveis medidas redundantes;
- Matriz de ocorrência do processo após classificação;
- Informação se o sistema é totalmente determinável.

O módulo ALOCDINAMICA.F90 foi criado para flexibilizar o código implementado. Através desse código, permite-se trabalhar com as dimensões máximas de vetores e matrizes permitidas pelo software COMPAQ VISUAL FORTRAN PROFESSIONAL[®]. Assim, não se faz necessário mudar a dimensão da matriz de ocorrência e dos vetores das variáveis para todo exemplo.

O programa CLASSIFICA.F90 é o código principal e onde se encontra toda a lógica da sistemática de classificação implementada.

3.2) Algoritmo de classificação dinâmica de variáveis

Para um melhor entendimento, apresenta-se o algoritmo que serviu de base para implementação do código computacional que permite a classificação de variáveis em sistemas dinâmicos, caracterizando a originalidade da sistemática proposta na Seção 3.1. Com o objetivo de demonstrar a inovadora abordagem de classificação, as etapas do algoritmo serão acompanhadas de um exemplo simples de uma polimerização via radicais livres, com as etapas usuais de iniciação, propagação e terminação. O subsistema possui 20 variáveis e 10 equações. Associa-se a isso, o fato de nove variáveis serem mensuradas. São elas: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 19.

As etapas do algoritmo utilizado são:

- a) Construção de uma matriz de ocorrência para o modelo desenvolvido resolvido preenchendo as posições i,j , com 1 se a variável j aparece na equação i , ou zero em qualquer outro caso.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

- b) Com a informação de variáveis medidas já definida, a matriz de ocorrência passa a ser dada por:

- e) Indica-se que essa coluna (variável) é para ser resolvida com a respectiva linha (equação) para o usuário. Logo, é realizada a indicação que a variável 5 pode ser calculada através da equação 1; a variável 9 pode ser calculada através da equação 4 e a variável 13 pode ser calculada através da equação 7.
- f) Repete-se a etapa c até que não haja mais linhas com apenas uma ocorrência, eliminando sempre qualquer linha que não tenha ocorrência.
- g) Na ausência de linhas com apenas uma ocorrência, busca-se a coluna com maior número de ocorrências. Substituem-se os valores onde foi encontrada alguma ocorrência por 2. Define-se essa variável como variável de corte(iteração). No exemplo em tela, a variável de corte é a que está na coluna 16.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Dessa forma, todas as ocorrências passarão a ser representadas pelo algoritmo 2.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

h) Uma vez estabelecida a variável de corte, repete-se a etapa c até que não haja mais linhas com apenas uma ocorrência de valor 1. Este passo é realizado interativamente até que se chegue em uma situação que não exista mais nenhuma linha (equação) que possa ser utilizada, necessitando do estabelecimento de uma nova variável de corte.

Na matriz estudada, percebe-se que as linhas 2, 3, 6 e 9 apresentam apenas uma ocorrência 1. Tal fato propiciará que as variáveis 20, 15, 11 e 7 possam ser estimadas através das equações 2, 9, 6 e 3 respectivamente. Até o momento, têm-se sete equações utilizadas.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

i) Repete-se a etapa g até que não possa ser mais especificada nenhuma variável de iteração.

A matriz de ocorrência após a especificação de todas as variáveis de corte possíveis, apresenta-se da forma abaixo. Observa-se que a variável 19 pode ser calculada através da última equação (10).

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- j) Após todas as etapas apresentadas acima, deve-se preparar para verificar se existe alguma equação que não foi utilizada para estimar as variáveis de iteração. O procedimento consiste em verificar se existe alguma ocorrência 2 nas linhas (equações) que ainda não foram utilizadas. O algoritmo retorna para a etapa c até que não haja mais ocorrências 2 em equações (linhas) não utilizadas

Após o final da primeira iteração, observa-se que: o grau de sobredeterminação inicial do modelo estudado é 2; uma vez que as equações 5 e 8 não foram utilizadas e que as variáveis 16, 17 e 18 necessitam ser informadas obrigatoriamente para o conhecimento completo do sistema. Devido ao grau de sobredeterminação existente do processo, permite-se prosseguir com as iterações até que a variável 16(antiga variável de iteração) possa ser calculada através da equação 5.

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

Mesmo reduzindo-se o grau de sobredeterminação do processo para 1, as variáveis 17 e 18 continuam indetermináveis, pois não existe nenhuma variável que possa ser calculada através da equação 8. Assim, a matriz final é dada por:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

- k) Verificar se todas as variáveis foram estimadas e se todas as equações foram utilizadas. Uma vez que não exista nenhuma equação que possa ser utilizada para determinar variáveis, parte-se para a finalização da identificação estrutural propriamente dita. Todas as variáveis não medidas, que foram calculadas a partir do algoritmo proposto, passam a ser classificadas como variáveis não medidas observáveis. As variáveis que não puderam ser estimadas passam a ser classificadas em variáveis não medidas indetermináveis. Caso todas as variáveis tenham sido estimadas, define-se que o sistema é totalmente determinável. O grau de sobre-determinação passa a ser o número de equações não utilizadas para a completa classificação do modelo estudado.
- l) Impressão dos resultados.

3.3) Classificação de variáveis do sistema de utilidades da Fábrica de Fertilizantes do Nordeste (FAFEN-SE)

A exploração do ramo de produção de fertilizantes e amônia é realizada pela FAFEN-SE- Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados (Figura 3.3), empresa incorporada à Petrobrás. Essa planta produz atualmente cerca de 1.250 t/d de amônia e 1800 t/d de uréia. Do total da amônia produzida pela FAFEN, 60% são utilizados na própria empresa para a fabricação de uréia e de ácido nítrico. A parte restante (40%) é fornecida às indústrias do Pólo Petroquímico de Camaçari e da Região Sudeste e, ainda, destinada à exportação. Informações gerais sobre história, características e processo de produção de amônia podem ser encontradas no Apêndice I.

Atualmente muito tem sido debatido sobre a necessidade do uso racional da água. Uma visualização do nível de perda de água no processo da FAFEN-SE pode ser feita no Tabela 3.1. Segundo últimos levantamentos realizados na empresa durante operação normal, a perda total diária está em torno de 150 m³/dia. Uma das contribuições para otimização do uso da água é a aplicação da reconciliação de dados em balanços hídricos para algoritmos de máximo reuso (BAGAJEWICZ, 2000b). Apesar de não ser escopo desse trabalho o reuso de água, essa seção servirá para ilustrar o uso e a importância do algoritmo de classificação em uma unidade industrial.



Figura 3.3 Vista Geral da Planta de Amônia da FAFEN em Laranjeiras, SE.

Tabela 3.1. Perda de água durante meses específicos do processo produtivo da FAFEN.

Perda de água (m ³ /dia)	Total das perdas com enxágüe (m ³ /dia)	Perdas totais (m ³ /dia)	Perda horária (m ³ /hora)
57	79	136	5,7
76	83	159	6,6
878	92	970	40,4
314	79	393	16,4
92	77	169	7,0
73	39	112	4,7
82	126	208	8,7

Fonte: FAFEN-SE (2005)

A classificação de variáveis pode indicar a necessidade de medição de novas variáveis, a identificação da observabilidade do circuito e a necessidade de instrumentação adicional à planta, para completa caracterização do fluxograma hídrico. O objetivo dessa seção é propiciar o uso da classificação de variáveis como ferramenta para monitoramento operacional em instalações com baixo nível de informação, como nos sistemas hídricos. Fluxogramas típicos de sistemas hídricos encontram-se apresentadas no Apêndice II. O exemplo inicial é um balanço hídrico de uma planta de fertilizantes. O fluxograma hídrico simplificado está representado pela Figura 3.4.

Os circuitos pertencentes aos sistemas hídricos possuem baixo índice de instrumentação. Tal fato é atribuído normalmente à pouca importância do circuito de água quando comparados às correntes principais do processo de produção. É comum em unidades

industriais que exista uma pequena e insuficiente quantidade de medidores nos sistemas hídricos. Essa característica pode tornar impeditiva a determinação de balanços confiáveis. A água está presente no tratamento de água para produção de água clarificada e de água desmineralizada, em sistemas de resfriamento, em forma de vapor de alta, média e baixa pressão, como força motriz em máquinas térmicas, na utilização como componente de reação, em sistemas de condensados, e em rejeitos. O complexo industrial da FAFEN-SE é abastecido por um sistema de utilidades com produção de água clarificada e de água desmineralizada para geração de vapor em níveis de pressão de $39 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$ e $105 \text{ kg/cm}^2 \text{ g}$. A reconciliação é útil para os estudos de avaliação técnica e econômica, buscando uma maior segurança no processo decisório.

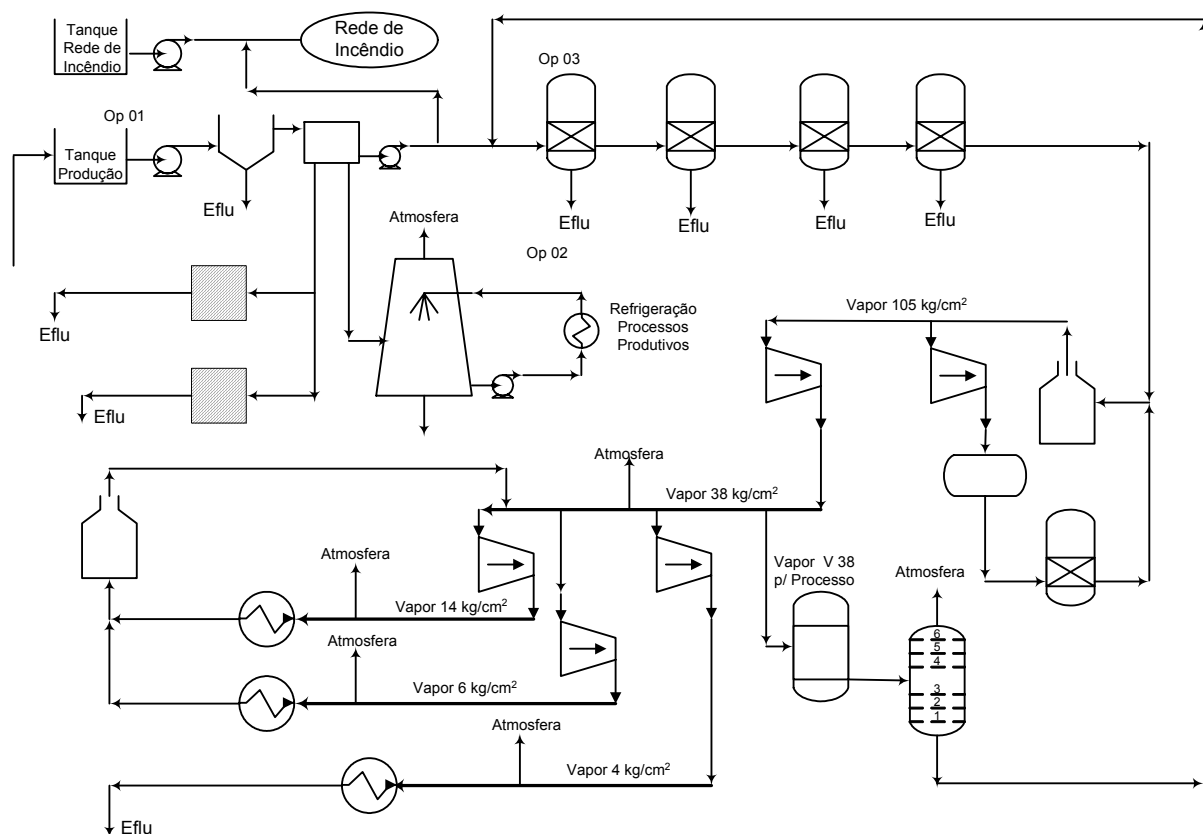


Figura 3.4. Fluxograma hídrico da planta de produção de amônia e uréia.

Faz-se necessária a identificação dos sistemas que fazem parte do fluxograma em análise. No caso em tela, onde o interesse está voltado para o balanço hídrico, é preciso identificar todas as correntes em que a água entra com percentuais acima de 99%. Podem ser detectados os seguintes sistemas:

- 1) Sistemas de Produção de Águas Diversas
- 2) Sistema de Produção de Água para Resfriamento
- 3) Sistemas de Geração de Vapor
- 4) Sistema de Condensados
- 5) Sistema de Águas Não Contaminadas
- 6) Sistema de Águas com Contaminação Orgânica
- 7) Sistema de Águas com Outras Contaminações
- 8) Sistema de Águas de Esgoto Sanitário.

Foi adotada a premissa de que não se estudará o balanço do Sistema de Águas de Esgoto Sanitário, dado o interesse em atividades industriais. Com a identificação de cada sistema, foi possível estabelecer as operações e as equações que descrevem os balanços de massa e energia do processo. Foi colhido na planta o fluxograma inteiro do processo, dividido em 5 partes, de acordo com a lógica do processo produtivo. Nesta seção é dada ênfase apenas à segunda parte do fluxograma. Mesmo assim, a parte 2 foi subdividida em dois outros subsistemas. O subsistema Parte 2A ficou definido como nossa matéria prima para o estudo desse trabalho.

As operações de coleta de condensado da unidade de produção de uréia estão representadas na Figura 3.5. A corrente c1 é o condensado oriundo do uso de vapor de 14 kg/cm²g, dentro da unidade de uréia, identificado como Operação 32. A corrente c2 é o condensado oriundo do uso de vapor de 6 kg/cm²g, também dentro da unidade de uréia, identificado como Operação 38. A Operação 18 recolhe essas correntes e envia uma pequena parte, corrente c3, para uso interno e a maior quantidade para fora da unidade, visando o seu aproveitamento em outras partes da planta.

A corrente c4 divide-se na corrente c6 e corrente c5 no Divisor 05. O objetivo do Divisor 05 é fornecer um excedente de condensado para a planta de amônia, caso os consumidores da corrente c6 reduzam seu consumo de condensado. A corrente c7 complementa a necessidade de água no Misturador 05 gerando a corrente c8, para as operações seguintes de produção de vapor de 38 kg/cm²g.

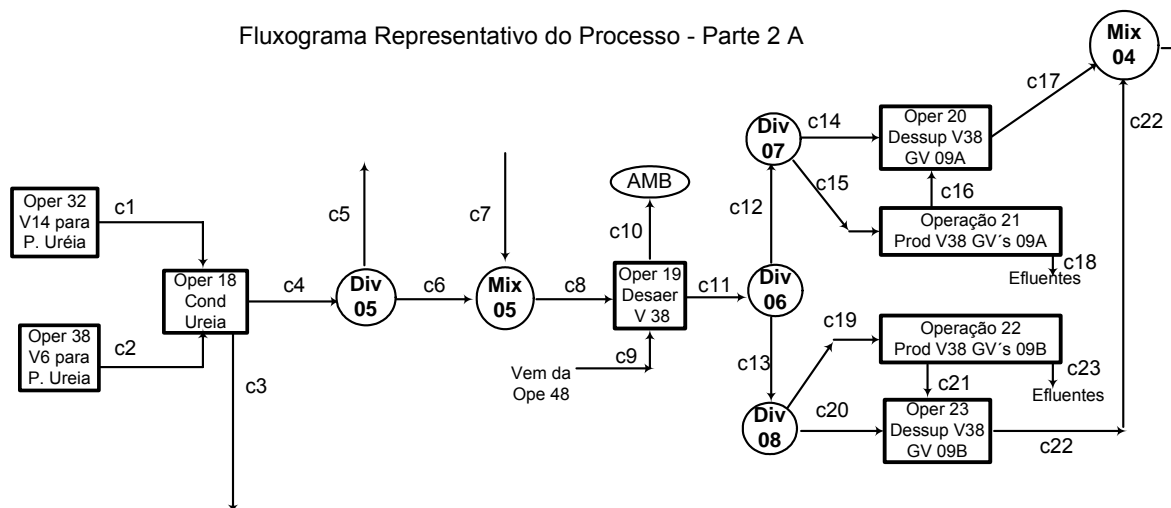


Figura 3.5 : Projeto do sistema em análise.

A Operação 19 consiste de um desaerador, que remove oxigênio dissolvido da corrente c8, utilizando vapor de $4 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, proveniente da c9 e descarregando para a atmosfera, a corrente c10. Dessa forma, a corrente c11 está preparada para ser utilizada nos geradores de vapor GV-09A na Operação 21 e V-09B na Operação 22, através das correntes c15 e c19 respectivamente. Na saída de cada gerador de vapor, o mesmo é dessuperaquecido, para evitar elevadas temperaturas no material da tubulação de vapor, especificado para um máximo de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, através das Operações 20 e 23. As correntes c17 e c22 são direcionadas para o *header* de vapor de $38 \text{ kg/cm}^2\text{g}$, representado pelo Misturador 04, para serem utilizadas como força motriz em turbinas, como vapor para o processo de produção e ainda para ser, se necessário, rebaixado para níveis de pressão inferiores.

O modelo foi desenvolvido por MARQUES (2006) com base na Figura 3.5. O sistema apresenta um total de quinze equações e trinta e nove variáveis, sendo vinte variáveis medidas e dezenove variáveis não medidas. Essas variáveis podem ser observadas no Quadro 3.1.

Foram admitidas as seguintes hipóteses no desenvolvimento do modelo:

- Não ocorre variação de temperaturas nos divisores 5, 6, 7 e 8;
- Ocorre variação de temperatura no Misturador 5. A água desmineralizada da corrente 7 é mais fria que o condensado da corrente 6;
- Não ocorre variação de temperatura nos divisores 21 e 22;

Quadro 3.1. Identificação estrutural do balanço hídrico.

Corrente	Denominação da Corrente	Variável de Interesse	Identificação Var.-Sigla	Caract.
C1	V14 para Planta de Uréia	Fluxo Massa	1- m1	M
C2	V6 para Planta de Uréia	Fluxo Massa	2- m2	M
C3	Perdas de CND-UR	Fluxo Massa	3- m3	NM
C4	CND-UR para GV's 09 A/B	Fluxo Massa	4- m4	M
C5	Excedente CND-UR para Amônia	Fluxo Massa	5- m5	NM
C6	CND-UR para Desaerador 2008 U	Fluxo Massa	6- m6	NM
		Temperatura	7- t6	NM
C7	AGD Complementar 2008 U	Fluxo Massa	8- m7	NM
		Temperatura	9- t7	NM
C8	CND-UR+AGD para 2008 U	Fluxo Massa	10- m8	NM
		Temperatura	11- t8	NM
C9	Vapor de desaeração 2008 U	Fluxo Massa	12- m9	NM
		Temperatura	13- t9	M
C10	Vapor 2008 U para atmosfera	Fluxo Massa	14- m10	NM
		Temperatura	15- t10	M
C11	BFW para GV's-09 A/B	Fluxo Massa	16- m11	NM
		Temperatura	17- t11	M
C12	BFW para V38 GV-09A	Fluxo Massa	18- m12	M
		Temperatura	19- t12	M
C13	BFW para V38 GV 09 B	Fluxo Massa	20- m13	M
		Temperatura	21- t13	M
C14	BFW para Dessuper GV 09 A	Fluxo Massa	22- m14	NM
		Temperatura	23- t14	M
C15	BFW para V38 GV 09 A	Fluxo Massa	24- m15	NM
		Temperatura	25- t15	M
C16	Vapor Gerado GV-09 A	Fluxo Massa	26- m16	NM
		Temperatura	27- t16	M
C17	Vapor V38 GV 09 A para o Header	Fluxo Massa	28- m17	M
		Temperatura	29- t17	M
C18	Descarga Superfície GV 09A	Fluxo Massa	30- m18	NM
C19	BFW para V38 GV 09 B	Fluxo Massa	31- m19	NM
		Temperatura	32- t19	M
C20	BFW para Dessuper GV 09 B	Fluxo Massa	33- m20	NM
		Temperatura	34- t20	M
C21	Vapor Gerado GV-09 B	Fluxo Massa	35- m21	NM
		Temperatura	36- t21	M
C22	Vapor V38 GV 09 B para o Header	Fluxo Massa	37- m22	M
		Temperatura	38- t22	M
C23	Descarga Superfície GV 09 B	Fluxo Massa	39- m23	NM

NM – Variável não medida; **M**- Variável medida

O arquivo de entrada de dados apresentou a configuração descrita no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 Arquivo de entrada de dados do balanço hídrico estudado.

Numero de Variáveis Medidas: 20

Variáveis Medidas: 1 2 4 13 15 17 18 19 20 21 23 25 27 28 29 32 34 36 37 38

Numero de Equações: 15

Número de Variáveis: 39

Matriz de Ocorrência

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
eq 1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 2	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 3	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 4	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 5	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0		
eq 10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
eq 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0		
eq 12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0		
eq 13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	1	
eq 14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1		
eq 15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1		

O modelo pode ser descrito pelas Equações (3.8-3.22).

Balanço de Massa da Operação 18

$$m3 + m4 = m1 + m2 \tag{3.8}$$

Balanço de Massa do Divisor 5

$$m4 = m5 + m6 \tag{3.9}$$

Balanço de de massa e de energia no Misturador 5

$$m8 = m6 + m7 \tag{3.10}$$

$$m8 * Cp8 * \Delta t8 = m6 * Cp6 * \Delta t6 + m7 * Cp7 * \Delta t7 \tag{3.11}$$

Balanço de Massa e energia da Operação 19(Desaerador)

$$m8 + m9 = m10 + m11 \tag{3.12}$$

$$m8 * Cp8 * \Delta t8 + m9 * Cp9 * \Delta t9 = m10 * Cp10 * \Delta t10 + m11 * Cp11 * \Delta t11 \tag{3.13}$$

Balanço de Massa do Divisor 6

$$m11 = m12 + m13 \tag{3.14}$$

Balanço de Massa do Divisor 7

$$m12 = m14 + m15 \tag{3.15}$$

Balanço de Massa do Divisor 8

$$m13 = m19 + m20 \tag{3.16}$$

Balanço de Massa e energia da Operação 20(Dessuperaquecedor)

$$m17 = m14 + m16 \tag{3.17}$$

$$m17 * Cp17 * \Delta t17 = m14 * Cp14 * \Delta t14 + m16 * Cp16 * \Delta t16 \tag{3.18}$$

Balanço de Massa da Operação 21

$$m15 = m16 + m18 \tag{3.19}$$

Balanço de Massa da Operação 22

$$m19 = m21 + m23 \tag{3.20}$$

Balço de Massa e energia da Operaço 23 (Dessuperaquecedor)

$$m_{22} = m_{20} + m_{21} \quad (3.21)$$

$$m_{22} \cdot C_{p22} \cdot \Delta t_{22} = m_{20} \cdot C_{p20} \cdot \Delta t_{20} + m_{21} \cdot C_{p21} \cdot \Delta t_{21} \quad (3.22)$$

O código implementado mostrou-se robusto e o resultado está apresentado no Quadro 3.3. Verifica-se pelo resultado que é necessária a instalação de sensores para as variáveis m_6 , m_8 , t_8 e m_9 para que o sistema fique totalmente observável. Essa análise foi ratificada por diversas simulações realizadas. Com a instalação desses sensores, o sistema fica totalmente determinável. Todavia, não se tem grau de sobre-determinação que possibilite a existência de redundâncias visando uma reconciliação de dados desse sistema.

Quadro 3.3 Classificação de variáveis do modelo composto pelas equações (3.8-3.22).

Variáveis medidas:
1 2 4 13 15 17 18 19 20 21 23 25 27 28 29 32 34 36 37 38
Variáveis não medidas
3 5 6 7 8 9 10 11 12 14 16 22 24 26 30 31 33 35 39
Variáveis não medidas observáveis
3 5 7 8 9 14 16 22 24 26 30 31 33 35 39
Variáveis não medidas indetermináveis
6 10 11 12
Grau de sobre-determinação: 0
Todas as equações foram usadas
Variáveis medidas redundantes
15 17 18 19 20 21 23 25 27 28 29 32 34 36 37 38
Variáveis medidas não redundantes
1 2 4 13

Para plantas em operação, a análise de processo é focada em uma situação de produção normal; ou seja, espera-se que as plantas não estejam em parada total, em condições de manutenção, ou em processos de partida. O fluxograma apresentado na Figura 3.5 foi então adequado para uma condição de operabilidade considerada normal, como pode ser visto na Figura 3.6. Esse subconjunto da unidade industrial possui, na maior parte do tempo, um fator operacional maior que 80 %. Baseado nessa condição, o valor da vazão da corrente c_7 é nula. Nesse cenário, o Misturador 05 perde sua função o que elimina também a corrente c_8 . Todas as demais correntes permanecem inalteradas como pode ser visto na Figura 3.6.

Neste novo cenário, o modelo é constituído de 13 equações e 35 variáveis, sendo 20 delas medidas. Para uma melhor compreensão da construção da matriz de ocorrência, optou-se, apesar da redundância, por discriminar o modelo (Equações 3.23-3.35) e as variáveis (Quadro 3.4) com alto fator operacional, que é a condição de operação que está em uso na maior parte do tempo de produção da planta.

Balço de Massa da Operaço 18

$$m_3 + m_4 = m_1 + m_2 \quad (3.23)$$

Balço de Massa do Divisor 5

$$m_4 = m_5 + m_6 \quad (3.24)$$

Balço de Massa e energia da Operaço 19(Desaerador)

$$m_{10} + m_{11} = m_6 + m_9 \quad (3.25)$$

$$m_{10} \cdot C_{p10} \cdot \Delta t_{10} + m_{11} \cdot C_{p11} \cdot \Delta t_{11} = m_6 \cdot C_{p6} \cdot \Delta t_6 + m_9 \cdot C_{p9} \cdot \Delta t_9 \quad (3.26)$$

Balço de Massa do Divisor 6

$$m_{11} = m_{12} + m_{13} \quad (3.27)$$

Balço de Massa do Divisor 7

$$m_{12} = m_{14} + m_{15} \quad (3.28)$$

Balço de Massa do Divisor 8

$$m_{13} = m_{19} + m_{20} \quad (3.29)$$

Balço de Massa e energia da Operaço 20(Dessuperaquecedor)

$$m_{17} = m_{16} + m_{14} \quad (3.30)$$

$$m_{17} \cdot C_{p17} \cdot \Delta t_{17} = m_{16} \cdot C_{p16} \cdot \Delta t_{16} + m_{14} \cdot C_{p14} \cdot \Delta t_{14} \quad (3.31)$$

Balço de Massa da Operaço 21

$$m_{15} = m_{18} + m_{16} \quad (3.32)$$

Balço de Massa da Operaço 22

$$m_{19} = m_{23} + m_{21} \quad (3.33)$$

Balço de Massa e energia da Operaço 23 (Dessuperaquecedor)

$$m_{22} = m_{20} + m_{21} \quad (3.34)$$

$$m_{22} \cdot C_{p22} \cdot \Delta t_{22} = m_{20} \cdot C_{p20} \cdot \Delta t_{20} + m_{21} \cdot C_{p21} \cdot \Delta t_{21} \quad (3.35)$$

Quadro 3.4. Identificação estrutural do balanço hídrico com alto fator operacional.

Corrente	Denominação da Corrente	Variável de Interesse	Identificação Var.-Sigla	Caract.
C1	V14 para Planta de Uréia	Fluxo Massa	1- m1	M
C2	V6 para Planta de Uréia	Fluxo Massa	2- m2	M
C3	Outros Consumos Condensado Uréia	Fluxo Massa	3- m3	NM
C4	Condensado para GV's 09 A/B	Fluxo Massa	4- m4	M
C5	Excedente CND para Amônia	Fluxo Massa	5- m5	NM
C6	CND para Desaerador V38	Fluxo Massa	6- m6	NM
		Temperatura	7- t6	NM
C9	Vapor de desaeração p/ 2008 U	Fluxo Massa	8- m9	NM
		Temperatura	9- t9	M
C10	Vapor 2008 U para atmosfera	Fluxo Massa	10- m10	NM
		Temperatura	11- t10	M
C11	BFW para GV's-09 A/B	Fluxo Massa	12- m11	NM
		Temperatura	13- t11	M
C12	BFW p/ V38 GV-09A / DessuA	Fluxo Massa	14- m12	M
		Temperatura	15- t12	M
C13	BFW p/ V38 GV 09 B / DessuB	Fluxo Massa	16- m13	M
		Temperatura	17- t13	M
C14	BFW para Dessuper GV 09 A	Fluxo Massa	18- m14	NM
		Temperatura	19- t14	M
C15	BFW para V38 GV 09 A	Fluxo Massa	20- m15	NM
		Temperatura	21- t15	M
C16	Vapor Gerado GV-09 A	Fluxo Massa	22- m16	NM
		Temperatura	23- t16	M
C17	Vapor V38 GV 09 A para o Header	Fluxo Massa	24- m17	M
		Temperatura	25- t17	M
C18	Descarga Superfície GV 09A	Fluxo Massa	26- m18	NM
C19	BFW para V38 GV 09 B	Fluxo Massa	27- m19	NM
		Temperatura	28- t19	M
C20	BFW para Dessuper GV 09 B	Fluxo Massa	29- m20	NM
		Temperatura	30- t20	M
C21	Vapor Gerado GV-09 B	Fluxo Massa	31- m21	NM
		Temperatura	32- t21	M
C22	Vapor V38 GV 09 B para o Header	Fluxo Massa	33- m22	M
		Temperatura	34- t22	M
C23	Descarga Superfície GV 09 B	Fluxo Massa	35- m23	NM

NM – Variável não medida; **M**- Variável medida

O arquivo de entrada de dados apresentou a configuração descrita no Quadro 3.5.

Fluxograma Representativo do Processo - Parte 2 A
Fluxograma Alto Fator Operacional

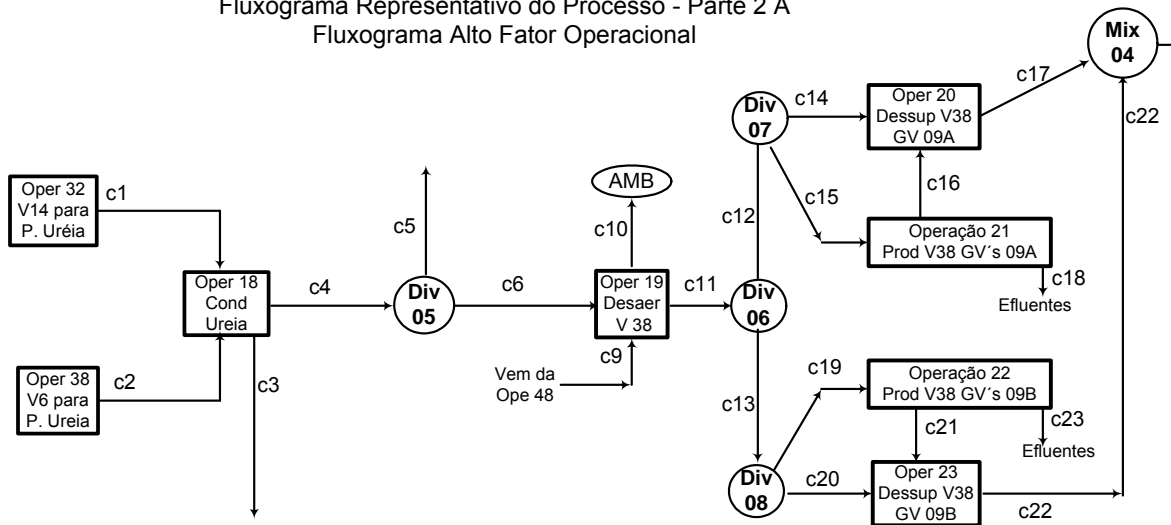


Figura 3.6 Fluxograma de operacionabilidade normal da planta.

Com a matriz de ocorrência do Quadro 3.5, o código de classificação demonstrou que as vazões mássicas de condensado para o desaerador de vapor de 38 kg/cm²g e o vapor de desaeração da corrente C6 são indetermináveis após estabelecimento da ordem de precedência otimizada. Verificou-se também que as vazões mássicas de vapor de entrada párea a planta de uréia de 14 kg/cm²g e 6 kg/cm²g devem obrigatoriamente ser informadas. A vazão de condensado para geração de vapor na operação 09A/B também deve ser informada. Apesar da indeterminação, o sistema não apresenta nenhum grau de sobredeterminação, pois todas as equações foram utilizadas com a sistemática utilizada. O resultado completo desse sistema pode ser visto no Quadro 3.6. A utilização de sensores nas variáveis 6 e 8 tornaria o sistema totalmente determinável.

Quadro 3.5 Arquivo de entrada de dados do balanço hídrico com alto fator operacional.

Numero de Variáveis Medidas: 20

Variáveis Medidas: 1 2 4 9 11 13 14 15 16 17 19 21 23 24 25 28 30 32 33 34

Numero de Equações: 13

Número de Variáveis: 35

Matriz de Ocorrência

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35		
eq 1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 2	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 3	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 4	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
eq 5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
eq 6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
eq 7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
eq 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
eq 9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
eq 10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
eq 11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1
eq 12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1
eq 13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1

Quadro 3.6 Classificação de variáveis do balanço hídrico com alto fator operacional.

Variáveis medidas:
1 2 4 9 11 13 14 15 16 17 19 21 23 24 25 28 30 32 33 34
Variáveis não medidas
3 5 6 7 8 10 12 18 20 22 26 27 29 31 35
Variáveis não medidas observáveis
3 5 7 10 12 18 20 22 26 27 29 31 35
Variáveis não medidas indetermináveis
6 8
Grau de sobre-determinação: 0
Todas as equações foram usadas
Variáveis medidas redundantes
9 11 13 14 15 16 17 19 21 23 24 25 28 30 32 33 34
Variáveis medidas não redundantes
1 2 4

As simulações realizadas com a variável 6 (condensado para Desaerador V38) sendo medida ou com a variável 8 (vapor de desaeração p/ 2008 U) mostraram o mesmo resultado com a alternância das variáveis indetermináveis. Quando a variável 6 é medida, a variável 8 torna-se indeterminável e vice-versa. Em ambos os casos, o grau de sobre-determinação permanece nulo.

Após diversas simulações realizadas visando tornar o problema reconciliável constatou-se que, caso a variável 22 (vapor gerado GV-09 A) fosse medida, as variáveis 6 e 8 continuariam sendo indetermináveis, porém o grau de sobre-determinação passaria a ser de um, pois a Equação (3.31) que representa o balanço de energia do dessuperaquecedor não seria utilizada. Se a variável medida fosse a 31 (vapor gerado GV-09 B), a Equação (3.35) do balanço de energia do dessuperaquecedor da Operação 23 é que não seria utilizada, mantendo o grau de sobre-determinação constante. Desta forma, para aumentar a redundância do processo, sugere-se adquirir instrumentos para medição das vazões mássicas para geração de vapor, caso isso seja viável economicamente e fisicamente.

A análise aqui apresentada está em conformidade com a análise apresentada por MARQUES (2006), usando procedimentos de classificação distintos, o que parece validar o algoritmo proposto. Para resolver o problema de reconciliação, MARQUES (2006) admitiu

que certas medidas do processo estavam disponíveis e eram iguais aos valores de referência do projeto. Dessa forma, foi possível resolver o problema de reconciliação e identificar perdas sistemáticas na planta.

Apesar da busca contínua por tornar o sistema reconciliável, este exemplo do balanço hídrico da FAFEN foi utilizado apenas para classificação das variáveis envolvidas. O processo de reconciliação foi realizado por MARQUES (2006). Para o processo completo de estimação de parâmetros em um modelo dinâmico conjuntamente com classificação, detecção de erros grosseiros e reconciliação foi utilizado o processo de polimerização de propeno em escala industrial.

3.4) Classificação de variáveis de um modelo dinâmico de produção de polipropileno

O modelo escolhido para validação foi o modelo de polimerização de propeno da Unidade Duque de Caxias (RJ) do grupo Suzano, que produz polipropileno homopolímero e copolímero em diversos graus (Figura 3.7). O processo de fabricação de polipropileno em estudo é baseado na tecnologia de polimerização do propeno utilizando propileno líquido (LIPP*) e pode ser representado simplificadaamente pela Figura 3.8.



Figura 3.7. Visão geral de uma planta de polimerização.

Os processos de polimerização são interessantes devido a características tipicamente não lineares, com fortes interações e comportamento multivariável. É frequentemente difícil relacionar as medidas de qualidade de produto com as medidas de processo (LATADO *et al.*, 2001). Essas características fazem da engenharia de reatores de polimerização uma área desafiadora para monitoramento e controle (RAY e VILLA, 2000; MATTOS NETO *et al.*, 2005). Além disso, são industrialmente importantes porque o mercado de polímeros possui margem e volume elevados.

* Liquid Pool Polymerization

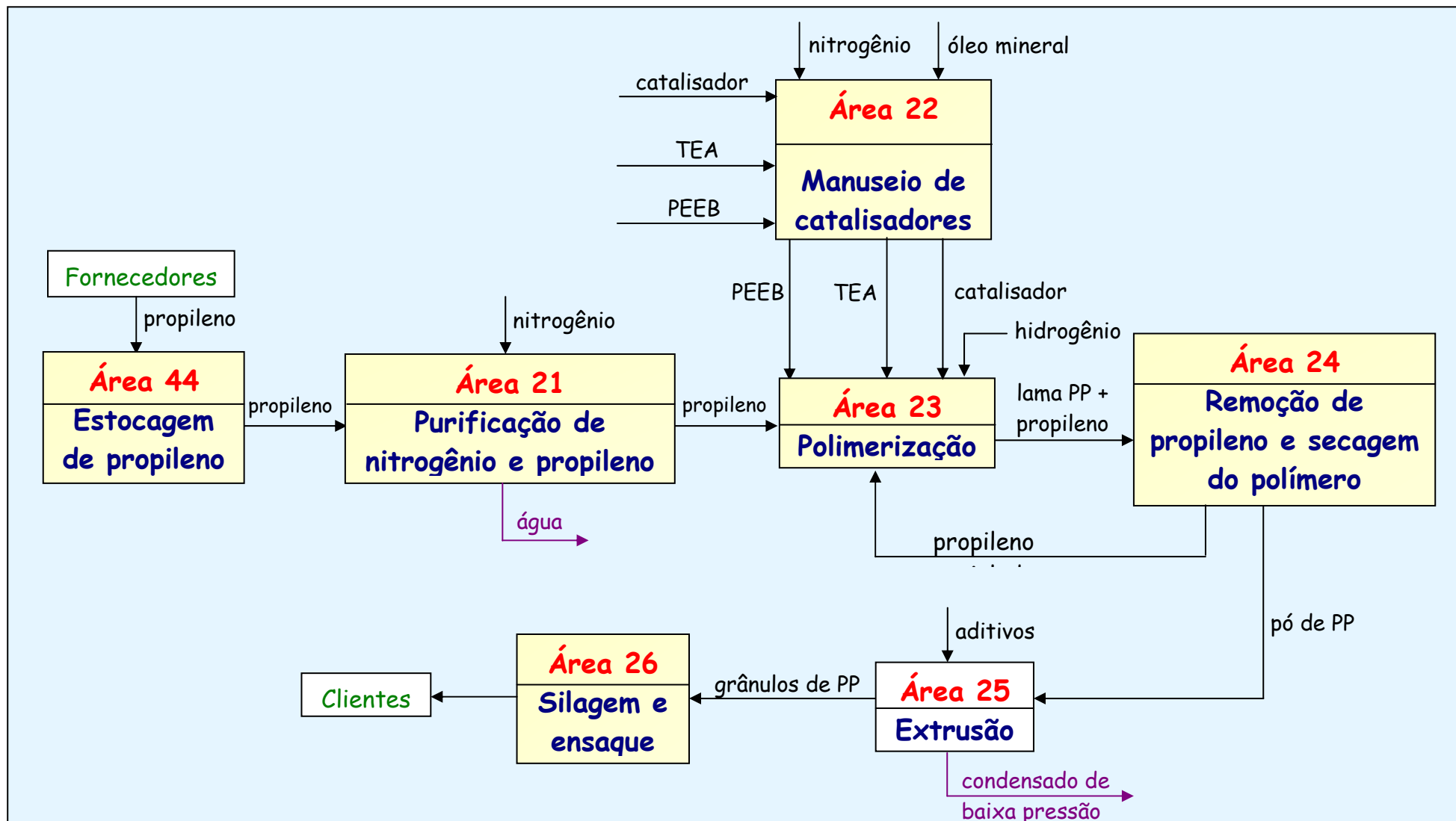


Figura 3.8 . Diagrama de blocos resumido da unidade de polimerização de propeno de Duque de Caxias.

As empresas produtoras de polímeros representam, em geral, tecnologias sedimentadas, originárias de diversas fontes, que têm seus ciclos completamente dominados. A indústria se caracteriza pelo controle de seu processo produtivo e pelo desenvolvimento de *grades* específicos, a partir de desenvolvimentos endógenos e desengargalamentos da produção. Não foi diferente com o polipropileno (PP). Um resumo sobre o polipropileno encontra-se no Apêndice III.

A Unidade Duque de Caxias apresenta as seguintes unidades:

Tabela 3.2. Áreas de processo da Unidade de Duque de Caxias

<i>Numeração da área</i>	<i>Áreas de Processo</i>
Área 21	Purificação de Nitrogênio e de Propeno
Área 22	Manuseio de Catalisadores
Área 23	Polimerização
Área 24	Remoção de Propeno / Secagem do Polímero
Área 25	Extrusão
Área 26	Ensacamento
Área 44	Estocagem de Propeno

Os principais fornecedores de propeno são REDUC (Refinaria Duque de Caxias) e Braskem. Pode-se utilizar etileno para produção do copolímero. Inicialmente o propeno passa por uma área de secagem e purificação, composta por dois leitos de peneiras moleculares, dois leitos catalíticos compostos por óxido de cobre suportado em óxido de zinco para remoção de contaminantes, principalmente COS (sulfeto de carbonila), e um leito de alumina ativada para remoção de AsH₃ (arsina). Após essa etapa, o propileno segue para a área de polimerização.

A polimerização é realizada em um reator com agitação contínua que opera a alta pressão (aproximadamente 30 kgf/cm²), permitindo que o propeno líquido seja usado como meio de suspensão para as partículas de polímero. O fluxograma simplificado para esse processo de polimerização está apresentado na Figura 3.9.

O sistema catalítico usado no processo LIPP consiste nos seguintes componentes:

- Catalisador: Composto de cloreto de titânio suportado em cloreto de magnésio

- Co-catalisadores: Dietil cloreto de alumínio (DEAC), Trietil alumínio (TEA) e para-toxi etil benzoato (PEEB). Como os organometálicos são pirofóricos, todo o sistema de armazenamento, manuseio e transporte dos co-catalisadores é mantido inertizado com o uso de nitrogênio.

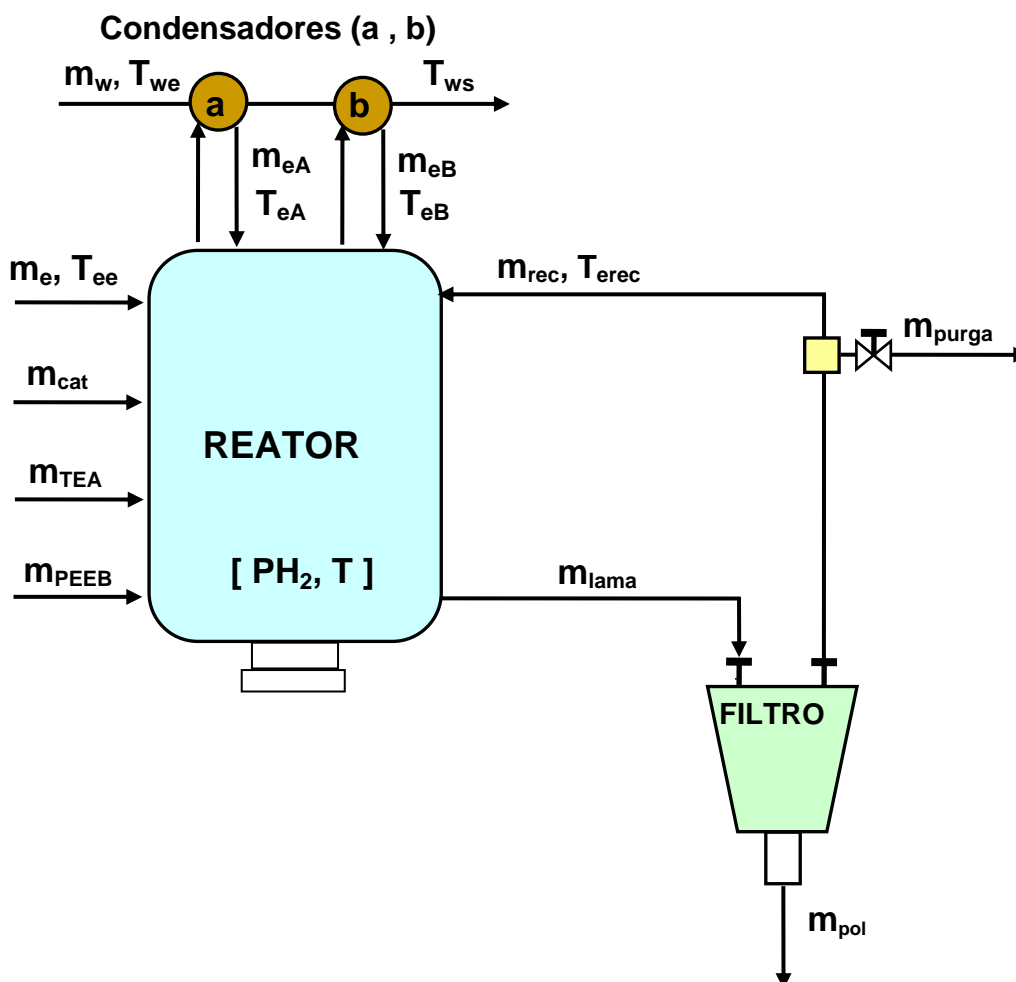


Figura 3.9. Processo de polimerização simplificado

Os componentes do sistema catalítico são de alta reatividade. Por este motivo, o propileno líquido alimentado ao reator, assim como nitrogênio, hidrogênio, e eventualmente o etileno, que entram em contato com o meio reacional, devem estar isentos de componentes oxigenados ou polares, tais como água, oxigênio, dióxido de carbono, monóxido de carbono, compostos de enxofre e álcoois.

O reator de polimerização opera com a temperatura controlada (em torno de 68 °C) e o peso molecular do polímero, medido pelo índice de fluidez (MI), é controlado pela

concentração de hidrogênio presente no reator. O propeno contido na lama é removido por evaporação em um secador tubular.

O pó de polipropileno e o vapor de propileno provenientes do secador são separados através de filtração. O polímero é descarregado para a seção de baixa pressão através de uma tubulação especial chamada tubo despressurizador. O pó é estocado em um vaso com purga de nitrogênio para remoção de vapores de propileno residuais, sendo que qualquer traço de propileno arrastado pelo nitrogênio é queimado na tocha.

Aditivos pré-selecionados são dosados, de acordo com a aplicação final do produto que se deseja fabricar, e adicionados ao pó base segundo uma razão de aditivação previamente determinada. A mistura é enviada à extrusora, na qual se dá a fusão do polímero e a homogeneização com os aditivos.

O produto, após extrudado e trefilado, é granulado por um conjunto de facas rotatórias em presença de água. Os grânulos são separados da água em um secador centrífugo, sendo que a água de corte retorna ao cabeçote da extrusora para resfriamento e arraste dos grãos para o secador tubular. O produto final é transportado pneumáticamente para os silos de armazenamento/homogeneização do produto final.

A cinética foi estudada qualitativamente e quantitativamente com base em um modelo cinético proposto anteriormente por MATOS *et al.* (2002). O modelo fenomenológico do processo em estudo é composto por um conjunto de equações algébrico-diferenciais não lineares (SILVA e PINTO,1999a,b). A consistência do modelo utilizado já foi confirmada por PRATA (2005). A única diferença com relação ao modelo usado por esse autor é o acréscimo do balanço de energia global.

Para este trabalho, o modelo matemático utilizado nesta tese, possui um sistema com seis componentes: propeno, propano, polipropileno, TEA, PEEB e catalisador, com reciclo e purga. As hipóteses utilizadas na elaboração do modelo foram:

- ✓ As flutuações de processo e de medição são essencialmente as mesmas ao longo do horizonte de operação;
- ✓ Admite-se aditividade de volume;
- ✓ O nível reacional não é constante;

- ✓ As massas de catalisador, TEA e PEEB foram consideradas desprezíveis no reator;
- ✓ Mistura perfeita e ideal (calor de mistura igual a zero);
- ✓ As taxas de reação são de primeira ordem em relação aos reagentes;
- ✓ O mecanismo de polimerização inclui as etapas clássicas de iniciação, propagação, transferência e terminação;
- ✓ A transferência de cadeia para o hidrogênio controla o peso molecular de resina;
- ✓ As reações ocorrem na fase sólida;
- ✓ O catalisador está incorporado ao polímero;
- ✓ O sistema reacional é constituído das fases sólida, líquida e gasosa, todas em equilíbrio termodinâmico;
- ✓ Não existem frações de propano e propeno na corrente de polímero produzido (\mathbf{m}_{pol}), nem frações de polímero, PEEB e catalisador na corrente de reciclo (\mathbf{m}_{rec});
- ✓ Não é considerado o efeito da aeração (borbulhamento) durante a medição do nível do reator;
- ✓ O fluido é incompressível;
- ✓ O trabalho de eixo efetuado pelo sistema de mistura é desprezível;
- ✓ Os termos relativos às energia cinética e potencial são desprezíveis.

Todas as equações utilizadas e as respectivas variáveis utilizadas em cada equação encontram-se no Apêndice IV. O sistema apresentou um total de 64 equações algébrico-diferenciais e 105 variáveis o que o caracteriza como um problema de médio a grande porte. A ordem das equações não é um fator determinante para o algoritmo de classificação implementado. O modelo pode assim ser descrito, para efeito de implementação do código de classificação implementado:

Balço de massa para o Propano:

$$\frac{dPa}{dt} = m_e \cdot w_a - \left(\frac{Pa}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga} \quad (3.36)$$

Balço de massa para o Propeno:

$$\frac{dPe}{dt} = m_e \cdot (1 - w_a) - R_{pol} - \left(\frac{Pe}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga} \quad (3.37)$$

Balço de massa para o Polipropileno

$$\frac{dPol}{dt} = R_{pol} - m_{pol} \quad (3.38)$$

Cálculo da taxa de polimerização (produção de polipropileno)

$$R_{pol} = K_p \cdot \left(\frac{Cat \cdot Pe}{M} \right) \quad (3.39)$$

Cálculo da taxa inicial de polimerização

$$R_{pol(0)} = K_p \cdot \left(\frac{Cat_{(0)} \cdot Pe_{(0)}}{M_{(0)}} \right) \quad (3.40)$$

Balço de massa para o Catalisador:

$$\frac{dCat}{dt} = m_{Cat} - \left(\frac{Cat}{Pol} \right) \cdot m_{pol} - K_d \cdot Cat \quad (3.41)$$

Balço de massa para o PEEB

$$\frac{dPEEB}{dt} = m_{PEEB} - \left(\frac{PEEB}{Pol} \right) \cdot m_{pol} \quad (3.42)$$

Balço de massa para a TEA:

$$\frac{dTEA}{dt} = m_{TEA} - \alpha \cdot \left(\frac{TEA}{Pe + Pa} \right) \cdot m_{purga} - (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{TEA}{Pol} \right) \cdot m_{pol} \quad (3.43)$$

Restrição de Volume

$$V = \left(\frac{Pa}{\rho_a} + \frac{Pe}{\rho_e} + \frac{Pol}{\rho_{pol}} \right) \quad (3.44)$$

Restrição inicial para o Polímero

$$V_{(0)} - \left(\frac{Pa_{(0)}}{\rho_{a(0)}} + \frac{Pe_{(0)}}{\rho_{e(0)}} + \frac{Pol_{(0)}}{\rho_{pol(0)}} \right) = 0 \quad (3.45)$$

Cálculo de volume e volume inicial

$$V(L) = \begin{cases} V = 2.300 \cdot 10^4 + [(L - 16.5\%) \cdot 1.544 \cdot 10^3] & \text{para } L > 16.5\% \\ V = 9.088 \cdot 10^4 \cdot [1.060 \cdot 10^{-2} \cdot (L) + 2.870 \cdot 10^{-4} \cdot (L)^2] & \text{para } L \leq 16.5\% \end{cases} \quad (3.46)$$

Cálculo do Volume inicial

$$V_{(0)} = V(L_{(0)}) \quad (3.47)$$

Para o cálculo de solúveis em xileno (XS) foi utilizada a correlação desenvolvida em trabalhos anteriores (OLIVEIRA JR e PINTO, 1999) na própria unidade de Duque de Caxias, que possibilitou a construção de uma equação empírica dada por :

$$\frac{d(XS)}{dt} = \frac{R_{pol}}{Pol} \cdot \left[XS^R + K_{xs} \cdot \left(\frac{TEA}{PEEB} - 1 \right) - XS \right] \quad (3.48)$$

Geralmente utilizam-se algumas propriedades do polímero para caracterizá-lo como, por exemplo, o peso molecular médio, a polidispersão, a composição, o índice de fluidez, o teor de solúveis em xileno, etc. A partir dos momentos da distribuição de pesos moleculares do polímero podem-se obter algumas destas propriedades (BUSCH *et al.*, 2003, MATTOS NETO *et al.*, 2005). Para o índice de polidispersão, pesos moleculares médios mássicos e numéricos e número de moles de polímero, as equações constitutivas do modelo nos dois instantes de tempo podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{R_{pol}}{M_n^I} - \frac{m_{pol}}{M_n^{ac}} \quad (3.49)$$

$$M_n^I = PMPe \cdot \frac{1}{\gamma + C \cdot \left(\frac{Pe}{Pa + Pe} \right)} \quad (3.50)$$

$$M_n^{ac} = \frac{Pol}{N} \quad (3.51)$$

$$M_w^{ac} = PD \cdot M_n^{ac} \quad (3.52)$$

$$M_{n(0)}^I = PMPe \cdot \frac{1}{\gamma + C \cdot \left(\frac{Pe_{(0)}}{Pa_{(0)} + Pe_{(0)}} \right)} \quad (3.53)$$

$$M_{n(0)}^{ac} = \frac{Pol_{(0)}}{N_{(0)}} \quad (3.54)$$

$$M_{w(0)}^{ac} = PD \cdot M_{n(0)}^{ac} \quad (3.55)$$

O índice de fluidez (MI) é uma das mais importantes propriedades físicas do polipropileno. O MI é medido pela massa de polímero fundido a uma determinada temperatura que escoar através de um capilar quando submetida a uma determinada pressão

durante um determinado tempo. A correlação adotada para descrever o índice de fluidez (MI^*) de resinas poliméricas foi desenvolvida e usada com sucesso por LATADO *et al.* (2001):

$$MI = K_0 \cdot (M_w^{ac})^\lambda \quad (3.56)$$

$$MI_{(0)} = K_0 \cdot (M_{w(0)}^{ac})^\lambda \quad (3.57)$$

Com as hipóteses previamente adotadas, o balanço de energia transiente assume a seguinte forma:

Cálculo da troca térmica nos condensadores

$$Q_2 = m_e^A \cdot \lambda_e + m_e^A \cdot Cp_e \cdot (T - T_A) + m_e^B \cdot \lambda_e + m_e^B \cdot Cp_e \cdot (T - T_B) \quad (3.58)$$

Cálculo da troca térmica inicial nos condensadores

$$Q_{2(0)} = m_{e(0)}^A \cdot \lambda_{e(0)} + m_{e(0)}^A \cdot Cp_{e(0)} \cdot (T_{(0)} - T_{A(0)}) + m_{e(0)}^B \cdot \lambda_{e(0)} + m_{e(0)}^B \cdot Cp_{e(0)} \cdot (T_{(0)} - T_{B(0)}) \quad (3.59)$$

Balanço de energia do reator

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m_e \cdot Cp_e \cdot (T_e^e - T) + m_{rec} \cdot Cp_e \cdot (T_e^{rec} - T) + (-\Delta H) \cdot R_{pol} - Q}{(Pa \cdot Cp_a + Pe \cdot Cp_e + Pol \cdot Cp_{pol})} \quad (3.60)$$

O cálculo para a massa total no reator é dado por :

$$M = Pe + Pa + Pol \quad (3.61)$$

$$M_{(0)} = Pe_{(0)} + Pa_{(0)} + Pol_{(0)} \quad (3.62)$$

A equação para cálculo da fração mássica de polímero

$$w_{pol} = \frac{Pol}{M} \quad (3.63)$$

$$w_{pol(0)} = \frac{Pol_{(0)}}{M_{(0)}} \quad (3.64)$$

O balanço de massa global no divisor de corrente, expresso em função de m_{lama} :

$$m_{lama} = \frac{m_{rec} + m_{purga}}{1 - w_{pol}} \quad (3.65)$$

$$m_{lama(0)} = \frac{m_{rec(0)} + m_{purga(0)}}{1 - w_{pol(0)}} \quad (3.66)$$

Para determinar a vazão de polímero e a concentração de propano no tempo t_0 e t pode ser escrito da seguinte forma:

* MI – Melt Index

Cálculo da corrente de polímero produzido:

$$m_{pol} = m_{lama} \cdot W_{pol} \quad (3.67)$$

Cálculo da corrente de polímero produzido:

$$m_{pol(0)} = m_{lama(0)} \cdot W_{pol(0)} \quad (3.68)$$

Cálculo da concentração de propano:

$$C_a = \frac{P_a}{P_a + P_e} \quad (3.69)$$

Cálculo da concentração inicial de propano:

$$C_{a(0)} = \frac{P_{a(0)}}{P_{a(0)} + P_{e(0)}} \quad (3.70)$$

A massa de PEEB no instante inicial é dada por:

$$PEEB_{(0)} = \frac{M_{(0)} \cdot m_{PEEB}}{m_{lama}} \quad (3.71)$$

Admite-se, portanto, que o teor inicial do PEEB é aquele obtido em condições estacionárias.

O calor da reação é removido por condensação e sub-resfriamento do propeno gasoso presente no gás do topo do reator. Desta forma, a equação para a temperatura da água na saída dos condensadores é dada por:

$$T_w^s = \frac{Q_2 + m_w \cdot Cp_w \cdot T_w^e}{m_w \cdot Cp_w} \quad (3.72)$$

$$T_{w(0)}^s = \frac{Q_{2(0)} + m_{w(0)} \cdot Cp_{w(0)} \cdot T_{w(0)}^e}{m_{w(0)} \cdot Cp_{w(0)}} \quad (3.73)$$

É importante ressaltar a duplicidade para as equações algébricas (Equações 3.39 e 3.40; 3.44 e 3.45; 3.46 e 3.47; 3.50 a 3.59; 3.51 a 3.70 e 3.72 e 3.73). Isto se deve à necessidade de dois instantes de tempo: tempo inicial (t_0) e tempo final (t). Essa metodologia será usada para todas as equações algébricas existentes no modelo, como por exemplo - as propriedades físicas:

Cálculo do calor latente

$$\lambda_e = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4.1855} \cdot \left(\frac{1}{\text{PMPe}} \right) \cdot (2.6380 \cdot 10^7) \cdot \left(1 - \frac{T}{364.9} \right)^{0.37261} \quad (3.74)$$

Cálculo do calor latente inicial

$$\lambda_{e(0)} = \lambda_e(T_{(0)}) \quad (3.75)$$

Cálculo do calor específico do propeno

$$C_{p_e} = \frac{1.14927 \cdot 10^{-2}}{\left(1 - \frac{T}{364.9} \right)} + 0.646454 - 0.846918 \cdot \left(1 - \frac{T}{364.9} \right) + 1.3177 \cdot \left(1 - \frac{T}{364.9} \right)^2 - 3.00842 \cdot \left(1 - \frac{T}{364.9} \right)^3 + 14.0422 \cdot \left(1 - \frac{T}{364.9} \right)^4 - 17.4783 \cdot \left(1 - \frac{T}{364.9} \right)^5 \quad (3.76)$$

Cálculo do calor específico inicial do propeno

$$C_{p_{e(0)}} = C_{p_e}(T_{(0)}) \quad (3.77)$$

Cálculo do calor específico do propano

$$C_{p_a} = \frac{2.14927 \cdot 10^{-2}}{\left(1 - \frac{T}{369.83} \right)} + 0.615654 - 0.43216 \cdot \left(1 - \frac{T}{369.83} \right) + 2.98064 \cdot 10^{-1} \cdot \left(1 - \frac{T}{369.83} \right)^2 - 7.24132 \cdot 10^{-1} \cdot \left(1 - \frac{T}{369.83} \right)^3 + 1.49832 \cdot \left(1 - \frac{T}{369.83} \right)^4 - 8.226722 \cdot 10^{-1} \cdot \left(1 - \frac{T}{369.83} \right)^5 \quad (3.78)$$

Cálculo do calor específico inicial do propano

$$C_{p_{a(0)}} = C_{p_a}(T_{(0)}) \quad (3.79)$$

Cálculo do calor específico do polipropileno (polímero)

$$C_{p_{pol}} = 0.3669 + 0.00242 \cdot (T - 273.15) \quad (3.80)$$

Cálculo do calor específico inicial do polipropileno (polímero)

$$C_{p_{pol(0)}} = C_{p_{pol}}(T_{(0)}) \quad (3.81)$$

Cálculo do calor específico da água

$$C_{p_w} = 3.6653 - 0.0277195 \cdot T + 1.07756 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1.87210 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 1.24269 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (3.82)$$

Cálculo do calor específico inicial da água

$$C_{p_{w(0)}} = C_{p_w}(T_{(0)}) \quad (3.83)$$

Cálculo da densidade do propeno

$$\rho_e = 1 \cdot 10^{-3} \cdot [5.099 \cdot 10^2 + 1.7489 \cdot T - 5.840 \cdot 10^{-3} \cdot T^2] \quad (3.84)$$

Cálculo da densidade inicial do propeno

$$\rho_{e(0)} = \rho_e(T_{(0)}) \quad (3.85)$$

Cálculo da densidade do propano

$$\rho_a = 1 \cdot 10^{-3} \cdot [5.099 \cdot 10^2 + 1.7489 \cdot T - 5.840 \cdot 10^{-3} \cdot T^2] \quad (3.86)$$

Cálculo da densidade inicial do propano

$$\rho_{a(0)} = \rho_a(T_{(0)}) \quad (3.87)$$

Cálculo da densidade do polipropileno (polímero)

$$\rho_{pol} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot [6.802 \cdot 10^2 + 1.8190 \cdot T - 3.575 \cdot 10^{-3} \cdot T^2] \quad (3.88)$$

Cálculo da densidade inicial do polipropileno (polímero)

$$\rho_{pol(0)} = \rho_{pol}(T_{(0)}) \quad (3.89)$$

Esse modelo também foi utilizado para a estimação de parâmetros conjuntamente com a técnica de reconciliação de dados. Apesar dos valores constantes das equações abaixo, as mesmas foram inseridas na matriz de ocorrência e utilizadas no procedimento de estimação de parâmetros utilizando a reconciliação de dados.

Varição de entalpia

$$\Delta H = 594,27 \quad (3.90)$$

Solúvel em xileno de referência

$$XS^R = 4,83 \quad (3.91)$$

Fração mássica de propano

$$w_a = 0,004 \quad (3.92)$$

Constante de iniciação

$$K_d = 2 \quad (3.93)$$

Parâmetro da equação do xileno(ganho linear)

$$K_{XS} = 5,561 \quad (3.94)$$

Parâmetro da equação do índice de fluidez

$$K_0 = 2,262 \cdot 10^{18} \quad (3.95)$$

Parâmetro da equação do índice de fluidez

$$\lambda = -3,2418 \quad (3.96)$$

Parâmetro da equação do peso molecular instantâneo

$$\gamma = 2 \cdot 10^{-4} \quad (3.97)$$

Fator de reciclo do TEA

$$\alpha = 0,0002 \quad (3.98)$$

Índice de polidispersão

$$PD = 3,5 \quad (3.99)$$

De forma a classificar as variáveis do processo, deve-se primeiro estabelecer que informações (variáveis) devem ser fornecidas ao conjunto de equações de balanço; ou seja, estabelecer a seqüência de cálculo das equações, utilizando as informações disponíveis, conforme descrito na sistemática proposta na Seção 3.1. Após a obtenção da classificação de todas as variáveis, obtém-se uma grande quantidade de informações sobre o processo em estudo. O algoritmo implementado já havia sido testado para um exemplo teórico de uma polimerização típica via radicais livres (OLIVEIRA JUNIOR, 2004b) e demonstrou robustez para os exemplos testados. Faz-se necessária a existência de fluxograma dos dados industriais e de um modelo fenomenológico para a classificação de variáveis.

A questão, agora, passa a ser como usar as variáveis classificadas e todas as informações disponíveis do processo após essa classificação. Em um processo industrial existem os mais diversos tipos de problemas a resolver e os objetivos variam de um processo para outro. Algumas possibilidades são:

I. Minimização da quantidade de instrumentos existente no processo, visando a redução de custos. Assim, deseja-se que todas as variáveis não medidas possam ser determinadas. Desta forma, pode-se selecionar o número mínimo de medidas de modo a fazer com que as variáveis não medidas estejam inseridas no conjunto de variáveis observáveis.

II. Em geral, deseja-se que todos os parâmetros sejam observáveis. Contudo, o conhecimento de alguns deles pode ser imprescindível ao bom andamento do processo e à melhoria dos resultados operacionais da planta industrial. Conseqüentemente, alguns parâmetros do modelo de processo devem ser inseridos no conjunto de variáveis medidas de modo a minimizar o esforço computacional e otimizar a estratégia de reconciliação de dados.

III. Checar a precisão de parâmetros necessários ao processo e ajustar quando for necessário.

O sistema apresenta 55 variáveis medidas e 50 variáveis não medidas. Essas variáveis podem ser observadas no Quadro 3.7. Todas as variáveis constantes cujos valores já eram conhecidos foram consideradas como variáveis medidas e, também, fizeram parte da matriz de ocorrência (Equações 3.90 -3.99).

Após, todas essas considerações, a matriz de ocorrência passou a ser escrita conforme pode ser vista na Tabela 3.3.

Quadro 3.7 Variáveis medidas e variáveis não medidas

Variáveis medidas	Variáveis não medidas
Vazões	
$m_e, m_{rec}, m_{cat}, m_{TEA}, m_{PEEB}, m_{pol}, m_{purga}, m_e^A, m_e^B, m_w$ $m_{e(0)}, m_{rec(0)}, m_{cat(0)}, m_{TEA(0)}, m_{PEEB(0)}, m_{pol(0)},$ $m_{purga(0)}, m_e^A, m_e^B, m_{w(0)}$	$m_{lama}, m_{lama(0)}$
Tempo	
t	
Nível	
$L, L_{(0)}$	
Volume	
	$V, V_{(0)}$
Pressão	
$PH_2, PH_{2(0)}$	
Temperatura	
$T_e^e, T, T_e^{rec}, T_A, T_B, T_w^s, T_w^e,$ $T_{e(0)}^e, T_{(0)}, T_{e(0)}^{rec}, T_{A(0)}, T_{B(0)}, T_{w(0)}^s, T_{w(0)}^e$	
Propriedades	
$MI, MI_{(0)}, XS, XS_{(0)}$	$M_n^I, M_w^{ac}, M_n^{ac}$ $M_{n(0)}^I, M_{w(0)}^{ac}, M_{n(0)}^{ac}$
Concentração	
$C_a, C_{a(0)}$	
Massa	
	$M, Pe, Pa, Cat, Pol, PEEB, TEA$ $M_{(0)}, Pe_{(0)}, Pe_{(0)}, Cat_{(0)}, Pol_{(0)}$ $PEEB_{(0)}, TEA_{(0)}$
Densidade	
	$\rho_e, \rho_a, \rho_{pol}$ $\rho_{e(0)}, \rho_{a(0)}, \rho_{pol(0)}$
Calor específico e calor latente	
	$\lambda_e, C_{p_e}, C_{p_a}, C_{p_{pol}}, C_{p_w}$ $\lambda_{e(0)}, C_{p_{e(0)}}, C_{p_{a(0)}}, C_{p_{pol(0)}}, C_{p_{w(0)}}$
Número de moles	
	$N, N_{(0)}$
Outras variáveis	
	$Q_2, w_{pol}, R_{pol}, Q_{2(0)}, w_{pol(0)}, R_{pol(0)}, K_p, C$

Tabela 3.3. Matriz de Incidência do processo de polimerização de propeno

EQ/VAR	C _{ppol}	C _{pw}	K _p	K _d	K _{xs}	K ₀	La	C	G	alfa
	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
3.36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.39	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3.40	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3.41	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3.42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3.44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.48	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
3.49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.50	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
3.51	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.53	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
3.54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.56	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
3.57	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
3.58	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.60	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.69	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.71	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.72	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3.73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.76	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.79	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.80	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.82	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3.83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.85	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.87	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.90	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.91	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.92	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.93	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3.94	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
3.95	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
3.96	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
3.97	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3.98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3.99	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Legenda:

- Variáveis medidas
- Variáveis não medidas
- Número da equação

O processo de classificação apresentou os seguintes resultados conforme Quadro 3.8:

Quadro 3.8 Resultado de Classificação de variáveis

Variáveis medidas:	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 38 56	57 59 62 63 64 65 66 67 68 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 86 87
88 99 100 101 102 104 105	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48	49 50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98
103	
Variáveis não medidas observáveis	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49	50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 103
SISTEMA TOTALMENTE DETERMINAVEL	
Grau de sobre-determinação: 0	
Todas as equações foram usadas	
Variáveis medidas redundantes	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 23 24 25 27 28 29 30 31 32 33 34 38 56 57 59 62 63 65 66 67	70 71 72 74 75 76 77 78 79 80 81 82 86 87 88 99 100 101 102 104 105
Variáveis medidas não redundantes	
21 26 64 68 73	

O algoritmo desenvolvido nesse trabalho apresentou robustez para um sistema de equações algébrico diferenciais com mais de 100 variáveis em dois instantes de tempo diferentes. Com o resultado da classificação de variáveis apresentado no Quadro 3.8, consegue-se conhecer todo o sistema e verificar quais variáveis são imprescindíveis para a reconciliação dos dados e estimação dos parâmetros. As variáveis medidas não redundantes são aquelas que obrigatoriamente precisam ser informadas para a resolução do sistema. Foram elas:

21 e 68 – ($m_{pol(0)}$ e m_{pol}). As vazões de polímero produzido no instante inicial e no instante final são necessárias para o ajuste do balanço de massa no reator. Essas vazões não podem ser calculadas pelo modelo matemático construído. Elas obrigatoriamente devem ser mensuradas. Esse é um ponto muito importante, porque essas medidas são disponibilizadas no ambiente de produção com baixa precisão.

64 – (m_{purga}). A vazão de purga é importante para completar o balanço de massa no reator. Essa vazão não pode ser calculada pelo modelo matemático construído. Ela serve para controlar a concentração de lama do reator. Com ela, calcula-se a concentração de lama instantânea, corrige-se o valor de acordo com o *set-point* do painel de controle. Além disso, a vazão de purga auxilia na operacionalidade da planta, podendo indicar obstrução no tubo despressurizador, sinalizando que o fluxo de gás de arraste do pó não está adequado. Novamente, esse é um ponto muito importante, porque essa variável é muito perturbada no ambiente de produção.

26 e 73 – ($T_{(0)}$ e T). As temperaturas do reator no instante inicial e no instante final são necessárias para o ajuste do balanço de energia do sistema. Elas obrigatoriamente devem ser mensuradas. Essas variáveis são vitais para o controle do polipropileno produzido e segurança do processo.

O algoritmo proposto difere dos demais utilizados na literatura aberta pois, após as exclusões iniciais das ocorrências individuais das linhas e colunas, procuram-se subconjuntos otimizados através da variável de corte. Isto possibilita superar dificuldades combinatoriais associadas a grandes sistemas, onde todas as combinações possíveis de linhas e colunas elegíveis provocariam um consumo de tempo proibitivo. Outro ponto importante é a construção de um algoritmo de classificação para modelos dinâmicos constituídos de equações algébricas e diferenciais. Tal algoritmo possibilitou conhecer o sistema de polimerização estudado. O código permitiu verificar que o sistema está totalmente determinável e adequado para o processo de reconciliação e estimação.

3.4.1) Caracterização da importância da classificação

Pode-se observar em seções anteriores que a classificação é importante para uma estratégia adequada de solução do modelo. Inicialmente, resolveu-se trabalhar com o modelo desenvolvido por PRATA (2005), que contemplava apenas os balanços de massa. Tal estudo foi realizado para ratificar a necessidade da classificação de variáveis antes da reconciliação propriamente dita.

O modelo é bastante semelhante ao desenvolvido na seção anterior, eliminando os termos de energia. O sistema possui 76 variáveis e 47 equações, cuja matriz de ocorrência pode ser representada pela Tabela 3.4. Vale frisar que as Equações 3.58; 3.59; 3.60; 3.71; 3.72; 3.73; 3.74; 3.75; 3.76; 3.77; 3.78; 3.79; 3.80; 3.81; 3.82; 3.83; 3.90 foram excluídas. O resultado da classificação da Tabela 3.4 pode ser representado pelo Quadro 3.9

Quadro 3.9 Resultado de classificação de variáveis sem os termos de energia.

Variáveis medidas:	
1 11 12 14 15 16 17 18 19 20 22 23 27 41 42 45 46 47 48 49 50 51 53 55	
61 75 76	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 21 24 25 26 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38	
39 40 43 44 52 54 56 57 58 59 60 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74	
Variáveis não medidas observáveis	
2 3 4 5 6 8 9 10 13 21 25 26 28 29 30 31 32 33 35 36 37 38 39 40 44	
52 54 56 57 58 59 60 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74	
Variáveis não medidas indetermináveis	
7 24 34 43	
Não existe variável que possa ser calculada através das equações	
29, 30, 31, 32	
Grau de sobre-determinação final: 4	
Variáveis medidas redundantes	
1 11 12 14 15 17 18 19 22 23 27 41 42 45 46 48 49 50 53 55 61 76	
Variáveis medidas não redundantes	
16 20 47 51 75	

Tabela 3.4. Matriz de Incidência do processo de polimerização de propeno sem os termos de energia

EQ/VAR	XSR	Ml	Mnl	MnAC	MwAC	PD	wa	Ca	Le	rhoe	rhoa	rhopol	Rpol(0)	Kp	Kd	Kxs	K0	La	C	G	alfa	T(0)	T
	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76
3.36	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.37	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.41	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3.42	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.43	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
3.44	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.48	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3.49	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.50	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
3.51	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.52	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
3.54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.55	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.56	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
3.57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0
3.61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.69	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3.85	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3.86	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3.87	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3.88	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3.89	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
3.91	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.92	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3.93	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
3.94	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
3.95	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
3.96	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
3.97	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
3.98	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
3.99	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Legenda:

- Variáveis medidas
- Variáveis não medidas
- Número da equação

O resultado mostrou que existiam quatro variáveis indetermináveis, foram elas:

- Massa inicial de PEEB no instante zero
- Peso molecular instantâneo no instante zero
- Massa de polímero
- Taxa de polimerização

O resultado é bem interessante pois a massa de PEEB e de polímero são algumas das variáveis a serem estimadas. Da forma que está escrito o modelo, o sistema era não reconciliável, sendo necessário um ajuste que foi o acréscimo de uma equação para iniciar a quantidade de PEEB no processo, já que não havia redundância suficiente para a resolução do sistema algébrico diferencial. Assim, foi adicionada a equação 3.71.

Vale frisar que o acréscimo desta equação de inicialização do PEEB é bastante razoável, pois a massa de PEEB é muito menor que as massas de propeno, propano e polímero. Desta forma, foi acrescentada a Equação 3.71 de forma que a matriz de ocorrência possuía agora 48 equações e 76 variáveis. Com esse acréscimo, o sistema tornou-se totalmente determinável como pode ser visto no Quadro 3.10. Ficou verificada a importância da classificação para o procedimento de reconciliação. A estimação de um estado como parâmetro torna o sistema reconciliável.

Após uma análise mais criteriosa, percebe-se que na verdade não é que não exista redundância. O código de classificação informou que o grau de redundância era quatro - quatro equações não foram usadas no algoritmo e foram assim indicadas:

Cálculo da corrente de polímero produzido:

$$m_{pol} = m_{lama} \cdot W_{pol} \quad (3.67)$$

Cálculo da corrente de polímero produzido:

$$m_{pol(0)} = m_{lama(0)} \cdot W_{pol(0)} \quad (3.68)$$

Cálculo da concentração de propano:

$$C_a = \frac{P_a}{P_a + P_e} \quad (3.69)$$

Cálculo da concentração inicial de propano:

$$C_{a(0)} = \frac{P_{a(0)}}{P_{a(0)} + P_{e(0)}} \quad (3.70)$$

Apesar de essas equações constarem no modelo, elas possuem mais um caráter operacional do ponto de vista de resolução do modelo. Servem para estimar a concentração de propano no reciclo e vazão de polímero existente na lama reacional, que são importantíssimos fatores operacionais. Tanto o m_{pol} (vazão de polímero) como o C_a (fração de propano) são variáveis medidas no processo de polimerização da unidade de Duque de Caxias. Para confirmar o resultado obtido, as equações 3.67-3.70 foram retiradas da matriz e foi realizada nova simulação. O resultado mostrou que as variáveis continuavam indetermináveis e não havia mais nenhuma equação a ser utilizada.

O balanço de energia muda a característica estrutural do sistema. Torna necessária a estimativa de estados iniciais. Isso pode ser entendido em termos de taxa de polimerização, uma vez que o balanço de energia permite estimar as taxas de reação, e assim, todas as demais variáveis.

Quadro 3.10. Resultado de classificação de variáveis sem os termos de energia e com a equação de inicialização do PEEB.

Variáveis medidas:

1 11 12 14 15 16 17 18 19 20 22 23 27 41 42 45 46 47 48 49 50 51 53 55
61 75 76

Variáveis não medidas

2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 21 24 25 26 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38
39 40 43 44 52 54 56 57 58 59 60 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74

Variáveis não medidas observáveis

2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 21 24 25 26 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39
40 43 44 52 54 56 57 58 59 60 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74

SISTEMA TOTALMENTE DETERMINAVEL

Grau de sobredeterminação final: 0

Variáveis medidas redundantes

1 11 12 14 15 17 18 19 22 23 27 41 42 45 46 48 49 50 53 55 61 76

Variáveis medidas não redundantes

16 20 47 51 75

Realmente era necessária uma equação para a inicialização da quantidade PEEB. Isso pode ser feito através da equação, já que a medição apenas da variável não foi suficiente para tornar o sistema determinável. O modelo continuou com três variáveis indeterminadas (Peso molecular instantâneo no instante zero, massa de polímero e taxa de polimerização). Outro ponto a destacar do algoritmo de classificação é a qualidade da informação propiciada ao usuário (engenheiro/pesquisador), que possibilita a verificação do que é necessário para tornar o sistema totalmente determinável. As medições das taxas de polimerização e peso molecular instantâneo seriam impossíveis. A medição da quantidade de polímero seria mais difícil, devido ao alto volume produzido. Uma opção plausível é a medição da quantidade de PEEB, que apresenta valores plausíveis de medição.

3.4.2) Caracterização da importância do estado inicial

Uma das inovações desta nova abordagem do código de classificação implementado é a construção da matriz de ocorrência para equações diferenciais. Como pode ser visto na Seção 3.1., uma equação diferencial gera variáveis em dois instantes de tempos diferentes. Assim, faz-se necessário caracterizar a importância dos mesmos, de forma a tornar o sistema totalmente determinável.

Uma simulação foi realizada sem as medições das condições iniciais. Desta forma, o sistema passou a possuir o mesmo número total de equações e variável, reduzindo apenas o número de variáveis medidas, que passou de 55 para 33. O resultado pode ser visto no Quadro 3.11.

Pode-se observar que a equação do fator de reciclo não foi utilizada após a implementação do código de classificação. Vale frisar que esse fator é um parâmetro que vem sendo considerado constante ao longo de todas as simulações. Além disso, é verificado que apesar do grau de sobre-determinação existente, ainda existem 20 variáveis indetermináveis, o que torna o problema de reconciliação não resolvível. Fica, portanto, caracterizada a enorme importância da medida de certas variáveis de estado ao longo das amostragens, para se obter um sistema resolvível.

Outro ponto que merece destaque é que apenas as vazões de polímero produzido, vazões de purga no instante t , e a temperatura no mesmo instante são imprescindíveis para

uma completa classificação da matriz de ocorrência, fato esse que corrobora com o resultado da classificação completa do sistema de polimerização do propeno.

Quadro 3.11. Resultado de classificação de variáveis sem as variáveis do estado inicial.

Variáveis medidas:	
1 56 57 59 62 63 64 65 66 67 68 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82	
86 87 88 99 100 101 102 104 105	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26	
27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50	
51 52 53 54 55 58 60 61 69 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 103	
Variáveis não medidas observáveis	
2 7 8 9 10 11 12 14 15 16 18 19 20 22 28 30 32 33 34 37 38 39 40 41	
42 43 44 45 46 47 48 50 53 54 55 58 61 69 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95	
96 97 98 103	
Variáveis não medidas indetermináveis	
3 4 5 6 13 17 21 23 24 25 26 27 29 31 35 36 49 51 52 60	
Não existe variável que possa ser calculada através das equações	63
Grau de sobre-determinação final: 1	
Variáveis medidas redundantes	
1 56 57 59 62 63 65 66 67 70 71 72 74 75 76 77 78 79 80 81 82 86 87 88	
99 100 101 102 104 105	
Variáveis medidas não redundantes	
64 68 73	

3.4.3) Caracterização da importância das variáveis de qualidade

Foram realizadas diversas simulações com o intuito de avaliar a importância das variáveis de qualidade para a completa classificação do processo. Nessa etapa, a sistemática utilizada foi a adoção de parâmetros importantes para a qualidade do polipropileno produzido. Um dos parâmetros é o índice de fluidez (MI). Nesse cenário, foi admitida que não se possuía

a informação sobre o valor do MI, o que resultou em um sistema com 53 variáveis medidas e mesmo número de equações e variáveis utilizadas na Tabela 3.3.

O resultado está apresentado no Quadro 3.12. Com base nesse quadro, percebe-se que o sistema não é reconciliável sem a medição do MI. Os pesos moleculares em número instantâneos e acumulados não conseguem ser estimados através de outras equações, bem como a taxa de polimerização. Esses resultados são bastante coerentes, tendo em vista a intrínseca relação existente entre os pesos moleculares e a correlação empírica utilizada para os cálculos do índice de fluidez. Esse é um resultado surpreendente. Observa-se que as variáveis de qualidade podem permitir o fechamento dos balanços de massa e energia.

Quadro 3.12. Resultado de classificação de variáveis sem medição do índice de fluidez (MI).

Variáveis medidas:	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 38 56 57	
59 62 63 64 65 66 67 68 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 86 87 88 99	
100 101 102 104 105	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 34 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47	
48 49 50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 82 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96	
97 98 103	
Variáveis não medidas observáveis	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 34 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49	
50 51 52 53 54 55 58 61 69 82 83 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 103	
Variáveis não medidas indetermináveis	
35 36 60 84	
Não existe variável que possa ser calculada através das equações	63
Grau de sobre-determinação final: 1	
Variáveis medidas redundantes	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 23 24 25 27 28 29 30 31 32 33 38 56 57 59 62 63 65 66 67 70	
71 72 74 75 76 77 78 79 80 81 86 87 88 99 100 101 102 104 105	
Variáveis medidas não redundantes	
21 26 64 68 73	

Outro parâmetro importante para avaliação das condições operacionais do processo e do polímero produzido é o XS. Simulação foi realizada considerando a inexistência dos valores medidos de solúveis em xileno. O resultado está mostrado no Quadro 3.13.

Quadro 3.13. Resultado de classificação de variáveis sem medição de solúveis em xileno(XS).

Variáveis medidas:	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 34 38 56 57 59 62 63 64 65 66 67 68 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 81 82 86 87 88 99 100 101 102 104 105	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 33 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 80 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 103	
Variáveis não medidas observáveis	
2 3 4 5 7 8 9 10 13 14 22 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 58 61 69 80 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 103	
Variáveis não medidas indetermináveis	
6 33 35 60	
Não existe variável que possa ser calculada através das equações	63
Grau de sobre-determinação final: 1	
Variáveis medidas redundantes	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 23 24 25 27 28 29 30 31 32 34 38 56 57 59 62 63 65 66 67 70 71 72 74 75 76 77 78 79 81 82 86 87 88 99 100 101 102 104 105	
Variáveis medidas não redundantes	
21 26 64 68 73	

Pode-se observar pelo resultado do Quadro 3.13 a impossibilidade de determinação do valor de solúveis em xileno no instante inicial e a taxa de polimerização do processo. A correlação desenvolvida por OLIVEIRA JR e PINTO (1999) na Equação 3.13 demonstram a relação existente entre o XS e as quantidades de PEEB, TEA, quantidade de polímero produzida e taxa de polimerização. Com o modelo formulado, faz-se necessário a medição da quantidade de TEA e do peso molecular instantâneo no instante inicial. É importante salientar

que o algoritmo é sensível à ordem das variáveis na matriz de ocorrência. Apesar de a indeterminação estar localizada no instante inicial de TEA e XS, ela poderia estar no instante t , desde que essas variáveis estivessem dispostas antes dos instantes iniciais. A exemplo do que aconteceu com a ausência de medição do índice de fluidez, a ausência da informação do solúveis em xileno também torna o problema não reconciliável.

Também foi realizada simulação considerando a omissão do índice de fluidez e solúveis em xileno conjuntamente. Com essa nova abordagem, o sistema passou a contar com apenas 51 variáveis medidas. O resultado da simulação encontra-se no Quadro 3.14 e, analogamente aos resultados apresentados nos Quadros 3.12 e 3.13, apresentou um sistema não passível de reconciliação, com seis variáveis impossibilitadas de estimação.

Quadro 3.14. Resultado de classificação de variáveis sem medição de MI e XS.

Variáveis medidas:	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 38 56 57 59	
62 63 64 65 66 67 68 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 81 86 87 88 99 100	
101 102 104 105	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 33 34 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46	
47 48 49 50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 80 82 83 84 85 89 90 91 92 93 94	
95 96 97 98 103	
Variáveis não medidas observáveis	
2 3 4 5 7 8 9 10 13 14 22 34 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50	
51 52 53 54 55 58 61 69 80 82 83 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 103	
Variáveis não medidas indetermináveis	
6 33 35 36 60 84	
Não existe variável que possa ser calculada através das equações	63
Grau de sobre-determinação final: 1	
Variáveis medidas redundantes	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 23 24 25 27 28 29 30 31 32 38 56 57 59 62 63 65 66 67 70 71	
72 74 75 76 77 78 79 81 86 87 88 99 100 101 102 104 105	
Variáveis medidas não redundantes	
21 26 64 68 73	

3.4.4) Caracterização da importância do acréscimo de mais um instante de tempo

Com a adoção da estratégia de sistematizar a matriz de ocorrência com dois instantes de tempo para as equações diferenciais, resta a dúvida do que aconteceria com o sistema se aumentasse a redundância temporal com mais um instante de tempo. Essa aproximação é bastante válida, pois em ambientes industriais existe uma grande quantidade de dados em diversos instantes de tempo.

Quadro 3.15. Resultado de classificação de variáveis em dois instantes de tempo.

Variáveis medidas:	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 21 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 38 56	
57 59 62 63 64 65 66 67 68 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 86 87	
88 99 100 101 102 104 105 106 116 117 120 121 122 123 124 125 126 128 129 130	
131 132 133 134 135 136 137 138 139 143	
Variáveis não medidas	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48	
49 50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98	
103 107 108 109 110 111 112 113 114 115 118 119 127 140 141 142 144 145 146 147	
148 149 150 151 152	
Variáveis não medidas observáveis	
2 3 4 5 6 7 8 9 10 13 14 22 35 36 37 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48	
49 50 51 52 53 54 55 58 60 61 69 83 84 85 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98	
103 107 108 109 110 111 112 113 114 115 118 119 127 140 141 142 144 145 146 147	
148 149 150 151 152	
SISTEMA TOTALMENTE DETERMINAVEL	
Grau de sobre-determinação final: 0	
Variáveis medidas redundantes	
1 11 12 15 16 17 18 19 20 23 24 25 27 28 29 30 31 32 33 34 38 56 57 59 62 63 65 66 67	
70 71 72 74 75 76 77 78 79 80 81 82 86 87 88 99 100 101 102 104 105 116 117 120 121	
123 124 125 128 129 130 132 133 134 135 136 137 138 139 143	
Variáveis medidas não redundantes	
21 26 64 68 73 106 122 126 131	

Com esse novo panorama, construiu-se uma nova matriz de ocorrência que agora estava composta de 96 equações e 152 variáveis. De forma a evitar uma repetição de equações e facilitar o entendimento do algoritmo de classificação, optou-se por apresentar as equações complementares do modelo com dois instantes de tempo e a matriz de ocorrência no Apêndice V. O resultado encontra-se no Quadro 3.15.

Nota-se no Quadro 3.15 que o circuito é totalmente conhecido e que todas as variáveis medidas são observáveis. Não houve variáveis indetermináveis. Nota-se também que todas as equações foram utilizadas. Esperava-se que houvesse um aumento significativo de redundância com o acréscimo de outro instante de tempo; todavia, percebeu-se que apenas as variáveis listadas abaixo eram não redundantes, ou seja, as mesmas não podem ser estimadas através do modelo formulado. As variáveis obrigatoriamente devem ser informadas para caracterização completa do sistema.

- Vazão de polímero nos diversos instantes de tempo estudados;
- Temperatura do reator nos diversos instantes de tempo estudados;
- Vazão de purga nos diversos instantes de tempo estudados;

Salienta-se que outras diversas simulações foram realizadas para verificar a confiabilidade do código, desde ausência da medida de nível até ausência de medições de temperatura no sistema de resfriamento do reator. Apesar do aparente conhecimento de determinações de ordem de precedência ou classificação de variáveis através de técnicas grafológicas ou matriciais, a abordagem criada e proposta diferencia-se pelo uso em sistemas dinâmicos, com a adoção de uma sistemática de fácil entendimento e que possibilita uma identificação estrutural de modelo fenomenológico ou empírico criado para ambientes acadêmicos ou industriais desde que o seu índice não seja superior a um.

Apesar do caráter inovador do código e do mesmo ter se mostrado eficiente para a classificação dos processos, ressalta-se que o mesmo somente foi testado para processos que não estavam em linha e em tempo real. Todavia, ressalta-se que o mesmo pode ser utilizado em linha em um ambiente produtivo desde que se faça necessário alguns ajustes, tais como: melhoria da interface com o usuário, acoplamento da rotina de classificação a rotina de reconciliação/estimação. A classificação de variáveis deve ser utilizada para fins de controle e

monitoramento de processo em linha visando um melhor gerenciamento operacional de toda e qualquer unidade produtiva, pois propicia um conhecimento adequado das quantidades mássicas envolvidas no processo, bem como podem prover informações úteis sobre as variáveis de qualidade, como apresentado para o caso da polimerização de propeno.

ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS E RECONCILIAÇÃO DE DADOS

A análise de desempenho de uma planta pode ser descrito por cinco etapas desde o modelo matemático (BAGAJEWICZ, 2001):

1. Desenvolvimento do modelo teórico
2. Determinação dos dados necessários para medidas na planta
3. Análise dos dados para erros
4. Reconciliação dos dados
5. Interpretação dos dados reconciliados e ajuste do modelo

O desenvolvimento do modelo teórico já é coberto na literatura com diversos trabalhos de modelagem (KELLY, 1998a, 1998b, WEISS *et al.*, 1996, KRISHNAN *et al.*, 1992, PAGES *et al.*, 1994). Historicamente, as etapas de 2 a 5 têm sido acompanhadas individualmente por engenheiros de processo baseados em suas experiências. Isto leva a concluir que, provavelmente, dois engenheiros podem ter duas diferentes interpretações. Assim, um método formal para análise e interpretação do desempenho de plantas químicas e petroquímicas torna-se necessário para minimizar o potencial de conclusões errôneas nas etapas de projeto, operação, otimização e controle.

Antes de qualquer processo de otimização na planta ser realizado, a função objetivo deve estar claramente definida. Adicionalmente, as restrições operacionais da planta também devem ser conhecidas. Além disso, um modelo realístico da planta deve estar disponível. Um dos problemas de otimização industrial é a falta de um modelo da planta industrial para otimização em linha. Normalmente, isso decorre do fato de que os fenômenos reais são modelados com uma simplicidade muito grande e/ou de que o processo não é modelado na sua totalidade (ALBERS, 1997). Por outro lado, existem as incertezas inerentes aos

parâmetros do modelo. Parâmetros como energias de ativação e demais parâmetros cinéticos normalmente apresentam valores em condições industriais que diferem dos valores estimados em condições laboratoriais. Finalmente, deve-se levar em consideração que os parâmetros podem variar com o tempo durante a operação de uma unidade industrial.

A reconciliação de dados dinâmica tem sua raiz na estimação de estados de processo usando o conceito de filtro. Posteriormente, o problema tem sido resolvido utilizando o conceito de modelo baseado na reconciliação dos dados. Já se pode observar que o método de ajuste convencional para a reconciliação é o de mínimos quadrados ponderados pela da matriz de covariância, desde que as restrições sejam satisfeitas conforme mostrado nas Equações (2.16-2.17). A principal hipótese dessa estratégia é que os erros seguem uma distribuição gaussiana de acordo com a Figura 2.6. Quando essa hipótese é satisfeita, as estratégias convencionais permitem boas estimativas do estado da planta sem ruídos.

Consideram-se os três tipos de problemas de estimação que são ilustrados na Figura 4.1. Admite-se que a estimação dos parâmetros do sistema é desejada no tempo t .

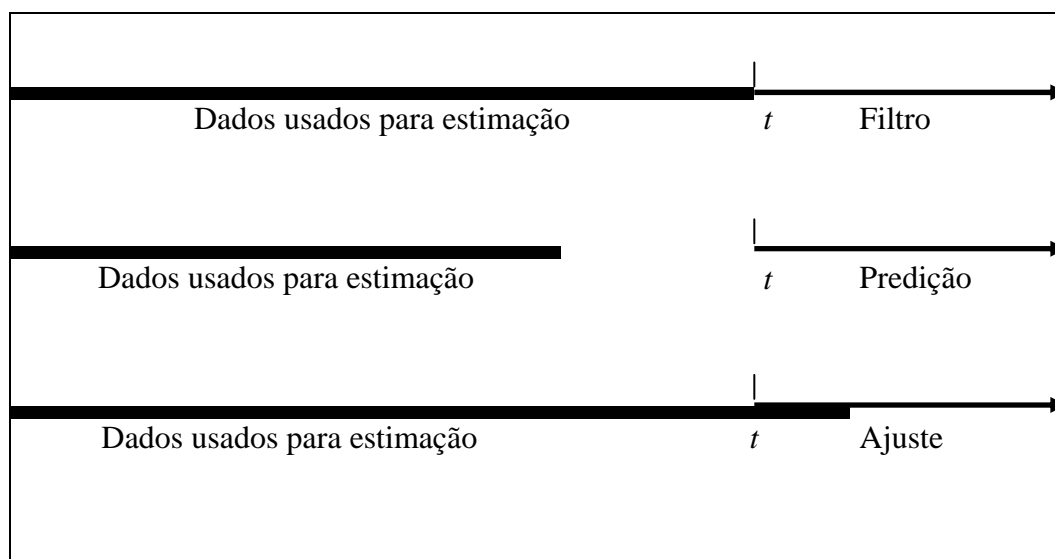


Figura 4.1. Tipos de estimação (adaptado de BAGAJEWICZ, 2000)

Quando as medições são apenas anteriores ao tempo de predição t usado, incluindo a medida no próprio tempo t , a estimação é chamada filtragem. Quando o tempo t não é incluído, a estimação é chamada predição. Quando existem dados para tempos maiores que o tempo t desejado, o processo é denominado reconciliação. Finalmente, quando medidas discretas são utilizadas, os estimadores são chamados de estimadores discretos.

Existem várias técnicas de controle disponíveis para aplicação em sistemas de polimerização. As maiores dificuldades estão associadas à modelagem dos sistemas e à disponibilidade de instrumentação adequada para uso em linha. EMBIRUÇU *et al.* (1996) e VIEIRA *et al.* (2003) demonstram a imensa distância entre a realidade da prática industrial e o estado dos trabalhos acadêmicos desenvolvidos na área de polimerização. Segundo LENZI (2002), o controle de processo dos sistemas de polimerização é dificultado pelos seguintes fatores:

- A inexistência de instrumentação apropriada para medição em tempo real e em linha de diversas propriedades, tais como o índice de fluidez. Mesmo no caso em que há instrumentação própria, a coleta e análise de amostras introduzem alguns atrasos e fontes de erros às medidas (CHIEN e PENLIDIS, 1990).

- Não obstante o alto grau de não linearidade (RAY e VILLA, 2000), a natureza complexa e heterogênea dos processos poliméricos dificulta a sua modelagem, uma vez que os parâmetros de processo são muitos e desconhecidos (EMBIRUCU *et al.*, 2000; BOKIS *et al.*, 2002).

- A relação entre propriedades finais da resina, sua processabilidade e as propriedades moleculares e morfológicas, é um dos principais desafios da área de modelagem e controle de sistemas de polimerização (PENLIDIS, 1994). Os modelos que fazem esta tarefa são de natureza empírica (KIPARISSIDES, 1996), como pode ser observado em LATADO *et al.* (2001).

Diante deste cenário, formulou-se e implementou-se uma rotina de reconciliação de dados como procedimento para estimação de parâmetros. Pretendeu-se avaliar, em tempo real, a constante cinética de propagação de cadeia e outros parâmetros a partir dos dados disponíveis de uma unidade industrial. Esses parâmetros podem ser usados, por exemplo, para maximizar a produtividade da planta com ajustes nas condições operacionais.

Na unidade em estudo, não existe medição para a vazão de polímero que é produzida nem para a vazão de lama que deixa o reator. É importante ressaltar que a quantidade de polímero produzido é determinada pela quantidade de polipropileno que existe nos silos no final da produção. Assim, o modelo utilizado na Seção 3.3 serviu também para estimar a

quantidade de polímero produzido, bem como a vazão de lama e massa reacional existente no reator. Além disso, verificou-se a consistência da reconciliação com os dados industriais utilizados na estimação.

Os dados utilizados foram coletados no ano de 2001 em meses distintos e com programações de produção distintas, como pode ser visto nas Figuras 4.2 a 4.5, onde se ilustra o MI (índice de fluidez) e o XS (solúveis em xileno), parâmetros de qualidade do polipropileno produzido pelo Grupo Suzano em Duque de Caxias.

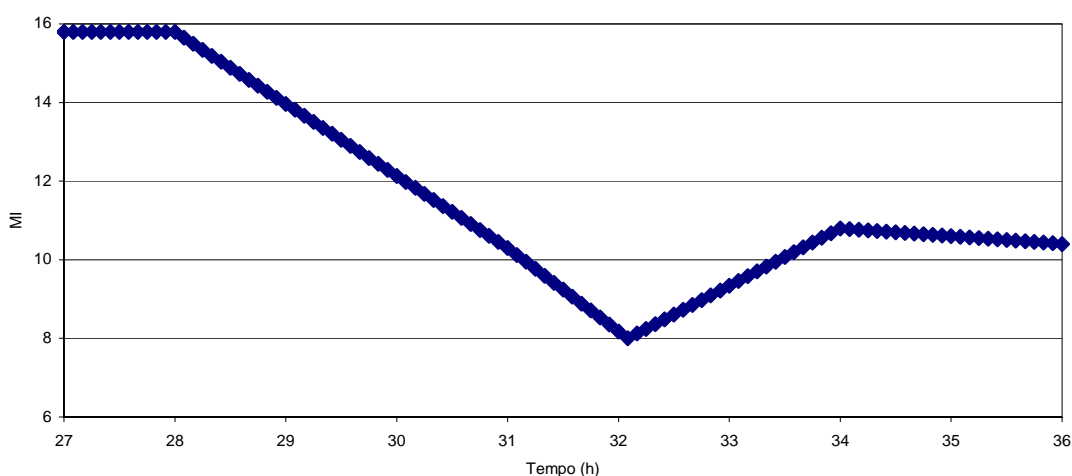


Figura 4.2. MI para o conjunto A[♦] de dados em um turno de produção (9 horas)

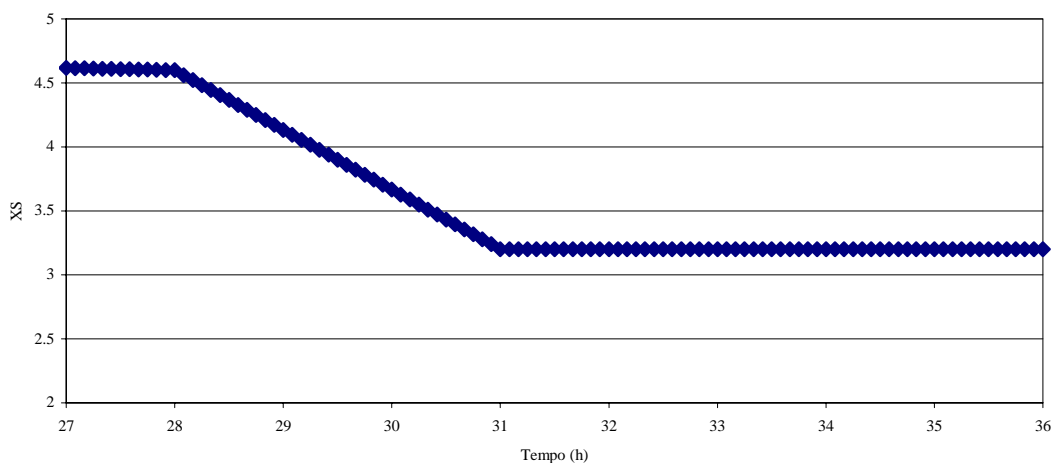


Figura 4.3. XS para o conjunto A de dados em um turno de produção (9 horas)

[♦] O conjunto de dados A utilizado nesta tese está disponibilizado no Apêndice VI

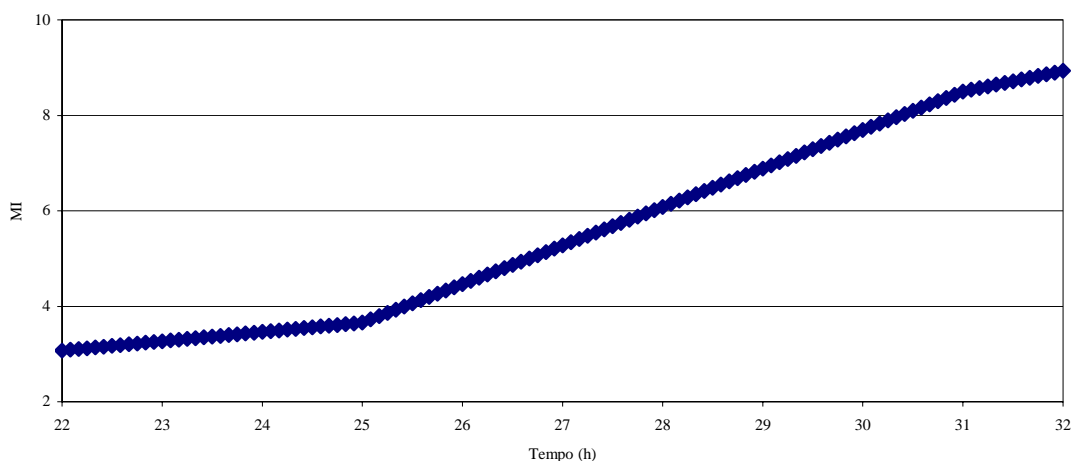


Figura 4.4. MI para o conjunto B^{\wedge} de dados em uma produção de 12 horas

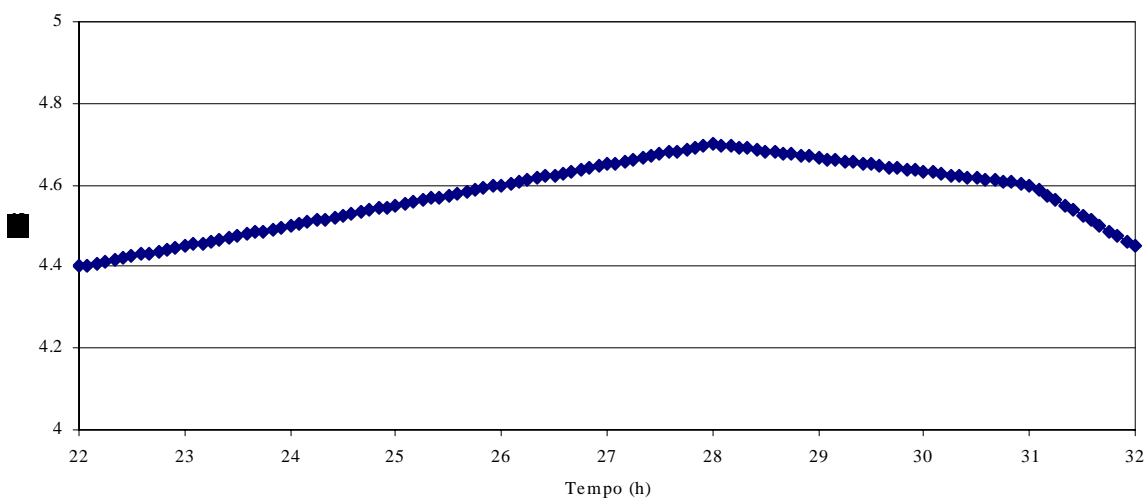


Figura 4.5. XS para o conjunto B de dados em uma produção de 12 horas

Vale salientar, que conforme apontado por STANLEY e MAH (1981b), em operações reais as condições de processo estão continuamente sofrendo mudanças. Rigorosamente falando, o regime permanente quase nunca é atingido. Assim, variâncias e covariâncias estimadas dependem das variações dos valores esperados das variáveis medidas. Estimativas ruins serão obtidas caso as variações sejam compatíveis em magnitude ou excedam os erros de medição.

Para ilustrar a dinâmica do processo, foi escolhido o conjunto A de dados, onde pode ser observada a produção de diferentes grades durante o tempo de operação. Durante a

polimerização do propeno, o hidrogênio atua como agente de transferência de cadeia e atua-se na pressão de hidrogênio do reator de polimerização para ajustar o MI do polímero produzido. Podem-se observar também condições de estado estacionário durante o processo. A Figura 4.6 ilustra o processo. Os *grades* são determinados através de especificações técnicas da empresa e seguem a logística de produção programada pela área comercial.

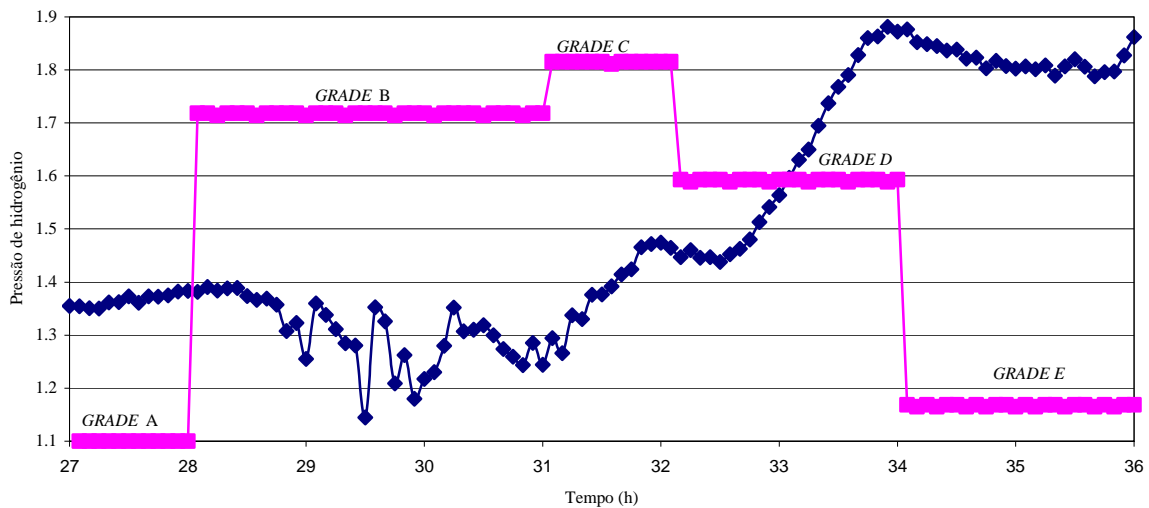


Figura 4.6. Dinâmica do processo do conjunto A em função da pressão do hidrogênio.

4.1) Estratégia de Simulação

A estratégia de solução para o problema de reconciliação dinâmica não linear de dados apresentado na Equação (2.20) envolve a otimização de uma função objetivo através do ajuste das funções algébricas e diferenciais. O conhecimento da forma exata da matriz de covariância além de ser muito difícil (senão inviável), pode não ser totalmente relevante na maioria dos casos para a obtenção de um bom conjunto de valores reconciliados. No caso tradicional da estimação de parâmetros, essa informação é mais importante porque as variáveis ditas independentes (entradas do modelo) são consideradas isentas de erro, uma hipótese restritiva responsável por muitos desvios que se observam.

É importante também destacar que a escolha do tamanho da perturbação para o cálculo das derivadas numéricas do modelo deve ser cuidadosa, conforme apontado por RANGAIAH

^ O conjunto de dados B utilizado nesta tese está disponibilizado no Apêndice VI

(1985), onde são verificadas e comparadas a influência deste fator no desempenho de vários exemplos de otimização. Devido à alta esparsidade dessas matrizes derivadas, convém armazenar apenas seus elementos não nulos. Deste modo, não se fez necessário reservar muito espaço na memória para estas matrizes.

Também foi desenvolvido um código para filtragem dos dados industriais, tendo em vista a utilização dos dados provenientes do sistema de aquisição de dados sem nenhum tratamento prévio. Apesar disso, o arquivo de dados fornecidos pelo Grupo Suzano não apresentou “sujeiras”; ou seja, dados com *, ou #, ou zero (0), ou ainda valores extremos. Esses valores podem ser definidos como valores absurdos, tais como: 100.000.000 para a temperatura, ou 64.564 para a pressão de hidrogênio em Kg, ou até mesmo valores negativos como -999.999 para uma determinada vazão mássica. Mesmo assim, vale frisar que o código foi testado e validado com dados industriais da BRASKEM para produção de PET e PVC. O código desenvolvido encontra-se no Apêndice VII.

Para um modelo perfeito, um esquema ideal de reconciliação usaria todas as informações, desde o início do processo até o tempo atual. Uma estratégia desse tipo resultaria necessariamente em problema de otimização de dimensão muito grande. A estratégia de janela móvel proposta por JANG (1986), cuja otimização é avaliada somente para cada comprimento da janela (isto é, somente cada uma das N etapas de tempo, onde H é o comprimento da janela (Figura 4.7), vem sendo bastante utilizada (LIEBMAN *et al.*, 1992; RUSSO *et al.*, 1999; RAO e RAWLINGS, 2002). A estratégia utilizada, similar às aproximações de alguns controles preditivos, foi formulada visando implementação em linha, permitindo a avaliação da otimização em toda etapa de tempo. Percebe-se a importância do uso da janela móvel em processos de polimerização onde existem mudanças constantes das condições operacionais (mudança de *grade*), ou no caso onde existe uma dinâmica da atividade catalítica (RUSSO e YOUNG, 1999).

Se as medidas mais recentes de tempo estiverem em um tempo τ , uma janela de horizonte $H\Delta t$, pode ser definida de um tempo $t_\tau - H\Delta t$ até t_τ , onde Δt é o tamanho de determinada janela de tempo. De maneira a obter informação redundante suficiente sobre o processo, é importante escolher um comprimento de horizonte apropriado para a dinâmica do processo específico. Se H for muito pequeno, não haverá informação suficiente da dinâmica

para estimação, além da possibilidade de não detecção de pontos espúrios (CHEN e ROMAGNOLI, 1998). Se H for muito grande, a estimação será muito lenta e dos parâmetros ao processo também será lenta. A janela ainda captura o comportamento mais recente do processo, permitindo que o modelo se adeque continuamente à dinâmica do processo. Durante as simulações tal fato pôde ser comprovado, como pode ser visto na Tabela 4.1.

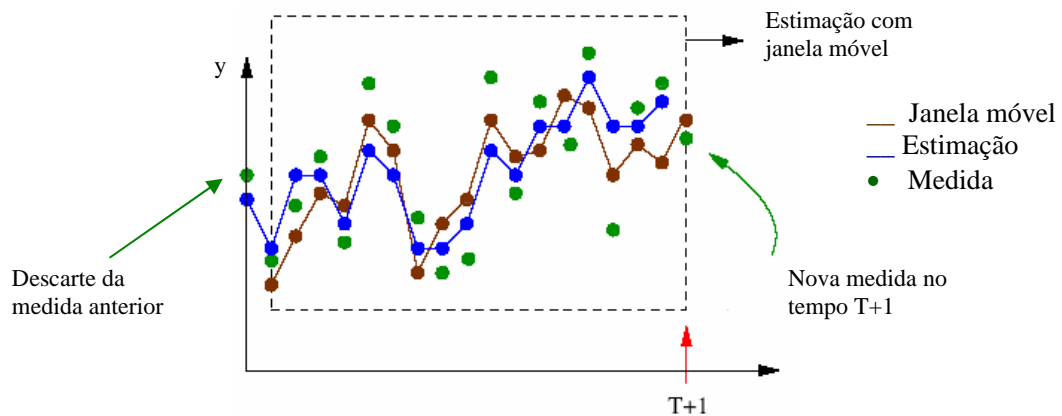


Figura 4.7. Estratégia da janela móvel.

Em todas as simulações o tempo de amostragem utilizado foi de 5 minutos, por ser adequado com a operacionabilidade da planta, que coleta dados de 30 em 30 segundos, e com o tempo de residência do reator, que é de aproximadamente uma hora. Já foram feitos testes com tempos de amostragens menores (PRATA, 2005) para esse processo e os resultados não foram estatisticamente diferentes. Assim, adotou-se a amostragem proposta por (PRATA, 2005). Vale destacar que não foi observado na literatura aberta nenhum procedimento que estabeleça o tamanho da janela.

Foram realizadas simulações com diferentes tamanhos de janela para diferentes conjuntos de dados:

- 1 hora ($H=1$)
- 2 horas ($H=2$)
- 3 horas ($H=3$)

O tempo médio de processamento e o respectivo desvio padrão podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.1. Tempo de processamento durante o processo de estimação para diferentes janelas.

Tamanho da janela(H)	Tempo de CPU (min)
1 hora	30,93
2 horas	136,93
3 horas	309,85

Tabela 4.2. Média e desvio-padrão de tempo de processamento para diferentes janelas.

Tamanho da janela (H)	Média (s)	Desvio padrão (s)
1 hora	19	6
2 horas	97	24
3 horas	255	69

Verifica-se pela Tabela 4.2 que o tempo médio de reconciliação da janela com intervalo de 1 hora apresenta tempo médio inferior ao atual controle de processos da unidade, que coleta os dados com intervalos de 30s. Apesar da janela de 2 horas apresentar um intervalo de tempo médio entre 73 e 121s, a mesma ainda pode ser usada para implementação em tempo real, tendo em vista limitações da máquina onde foi realizada a simulação. Vale frisar ainda que tanto as simulações com as janelas móveis com intervalos de 1h e 2h estão de acordo com o tempo de amostragem de 5 min (300s). Já o tempo médio com intervalo de 3h está acima do desejado para uma implementação em linha, apesar de estar com um tempo médio (4,24 min) inferior ao tempo de amostragem estabelecido. O tempo de processamento somente é importante para verificação da possibilidade de implementação em tempo real do procedimento de estimação dos parâmetros do processo utilizando a técnica da reconciliação de dados.

O tempo de processamento não é um fator decisório por si só, sendo necessário avaliar a qualidade da estimação. A constante cinética de propagação (K_p) foi utilizada como sendo o critério de comparação para os diferentes tamanhos de janelas. Tal escolha justifica-se pela importância dessa etapa de reação, já que a mesma é a etapa preponderante da reação de polimerização do propeno em polipropileno (Figura 4.8).

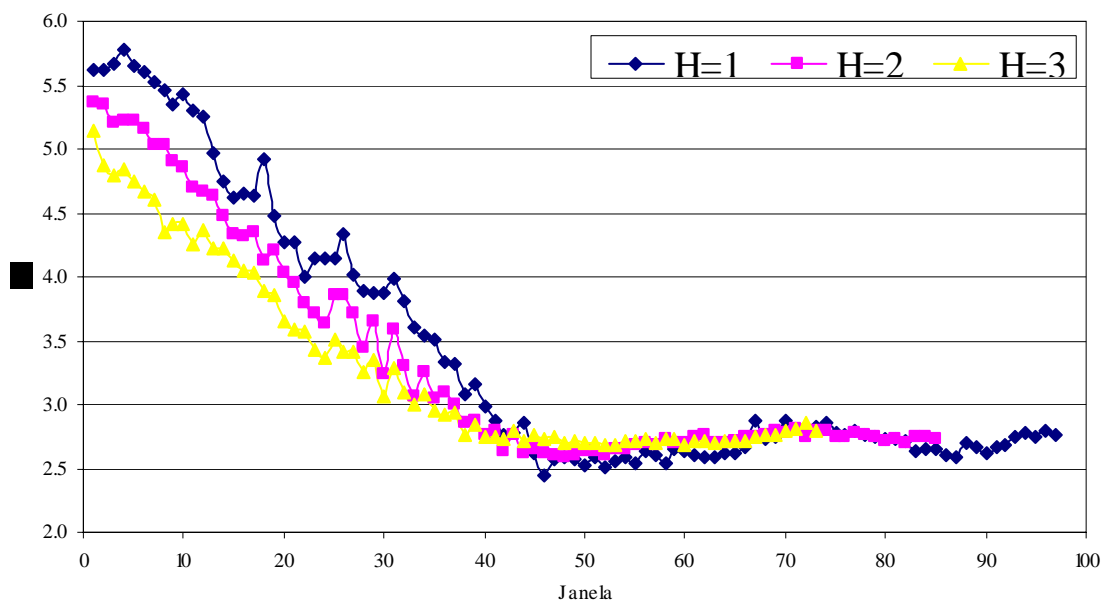


Figura 4.8. Variação do K_p em função dos horizontes da janela para o conjunto A.

Verificou-se que a janela com menor tamanho apresentou uma variância bem maior do que a janela com maior horizonte, como pode ser visto na Tabela 4.3. Verifica-se uma suavidade maior na estimação de K_p para o tamanho de janela de 3 horas, diferentemente do que acontece com a janela de 1 hora, que apresenta alguns picos nas janelas 16, 25 e 47. A janela de 2 horas apresenta um comportamento intermediário. Como a diferença da janela de 1 hora para a janela de duas horas é de uma ordem de grandeza, realizaram-se todas as simulações com a janela de 2 horas. As simulações realizadas com o tamanho de janela de 3 horas, apesar da menor variância, foi descartada pois a redução da variância foi pequena.

Tabela 4.3. Variância do K_p para diferentes horizontes de janela no conjunto A de dados.

Tamanho da janela (H)	Variância (min^2)
1 hora	2.1E-05
2 horas	8.1E-06
3 horas	9.5E-06

4.2) Resultados da reconciliação

A estimação dos parâmetros conjuntamente com a reconciliação só foi realizada após a classificação das variáveis permitindo um conhecimento estrutural das variáveis do processo e

da observabilidade do modelo. O modelo foi resolvido através de integração numérica das equações apresentadas no Capítulo III.

O objetivo desta seção é demonstrar a importância da eliminação de erros grosseiros além de demonstrar a qualidade da reconciliação realizada em função das variáveis de entrada medidas no processo de produção de polipropileno. Adotou-se a hipótese durante a simulação que tanto as variáveis de entrada quanto as variáveis de saída estão sujeitas a erros, evitando assim a restrição da não existência de erros nas variáveis de entrada.

4.2.1) Eliminação de erros grosseiros

Usualmente admite-se que os erros presentes nas medidas são normalmente distribuídos com média zero e covariância conhecida. Isto pode ser comprovado com os dados industriais utilizados, como pode ser visto na Figura 4.9, para a pressão de hidrogênio. A curva foi construída utilizando a Equação (4.1) tradicional que transforma a variável medida em uma variável normal padronizada:

$$z = \frac{y - \bar{y}}{\sigma} \quad (4.1)$$

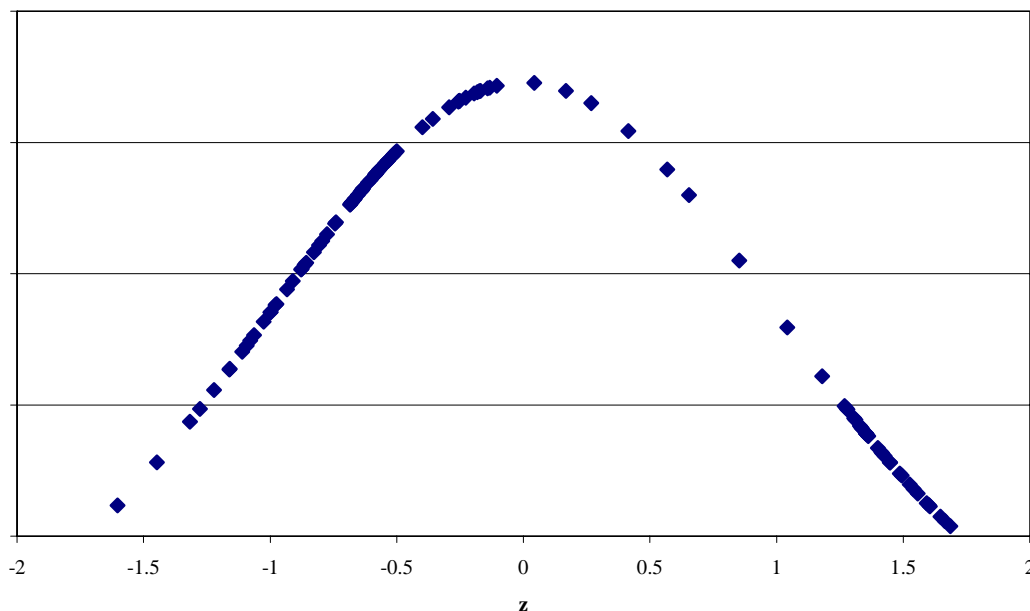


Figura 4.9. Variação do erro da variável normal padronizada para a pressão de hidrogênio do Conjunto A de dados.

A variável normal padronizada(z) em função de sua freqüência de ocorrência pode ser vista na Figura 4.9 que ilustra o caráter gaussiano da variável operacional da pressão de hidrogênio.

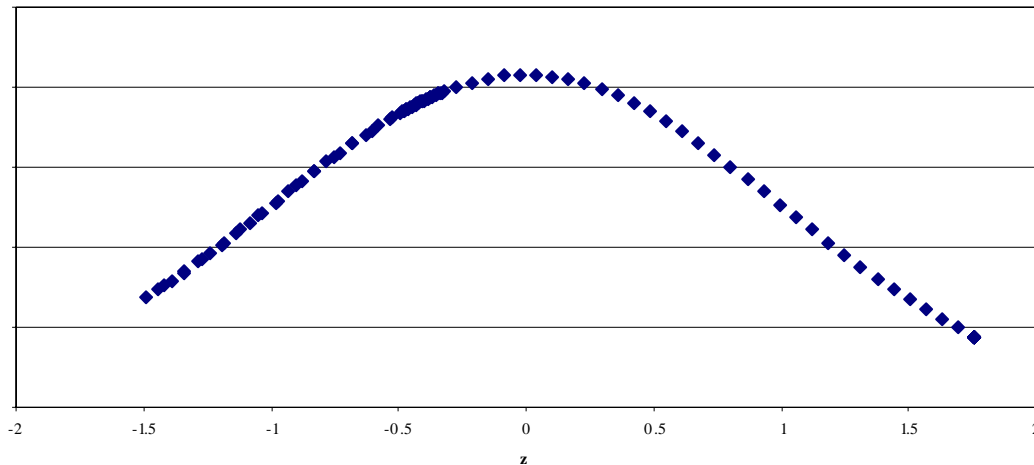


Figura 4.10. Variação do erro da variável normal padronizada para o índice de fluidez do conjunto A de dados.

A concordância com a Figura 2.6 também acontece para os parâmetros de qualidade, como pode ser observado na Figura 4.10, onde o erro do índice de fluidez também apresenta um comportamento gaussiano.

Foi adotado o critério amplamente utilizado e proposto por MADRON *et al.*(1977), já testado por OLIVEIRA JUNIOR *et al.*(2004) e demonstrado no Capítulo II, somente para verificar a ocorrência de erros grosseiros nos estados estacionários ou quase-estacionários do conjunto de dados fornecido pela empresa. Nesse, caso utilizou-se o conjunto A de dados no período ilustrado pela Figura 4.6. Dessa forma, existem cinco períodos que são considerados como quase-estacionário e que foram analisados para detectar a possível existência de erros grosseiros.

Pode-se observar no conjunto de dados A, a existência de erros grosseiros identificados por um círculo na Figura 4.11. O processo encontra-se em produção do *grade B*, em uma condição de estado quase-estacionário. Percebe-se que durante a produção desse *grade* houve uma seqüência de pontos que aparentam um provável descontrole de temperatura. Todavia, faz-se necessário salientar que pode ser apenas a dinâmica do processo, consistindo assim uma limitação do método de detecção. O gráfico da Figura 4.12 corrobora

com a assertiva de existência de erros grosseiros, pois se verifica a existência de pontos na cauda esquerda que afastam a curva de distribuição de erros de uma curva normal típica.

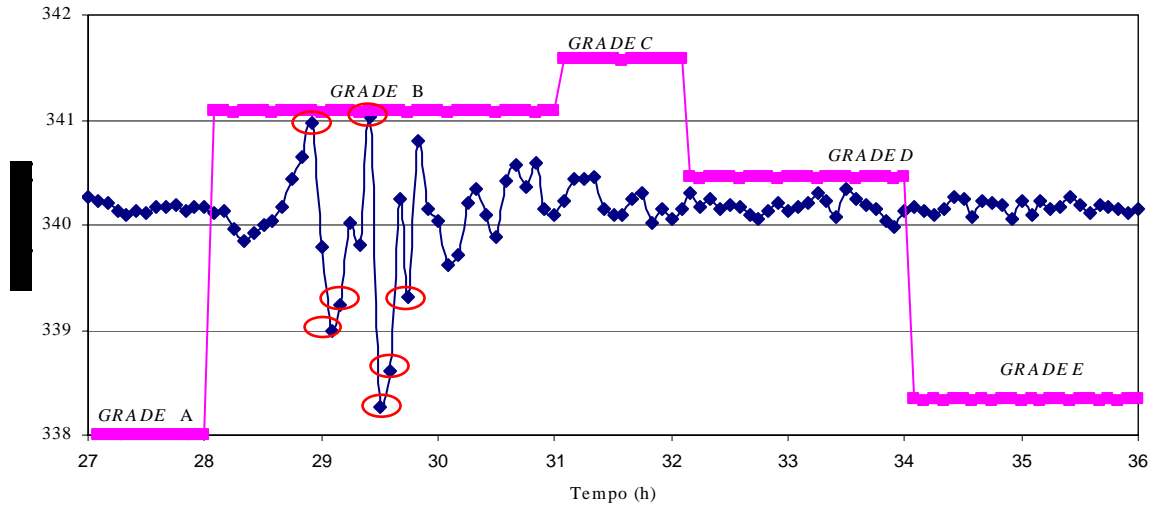


Figura 4.11. Identificação de erros grosseiros para a temperatura do conjunto A de dados.

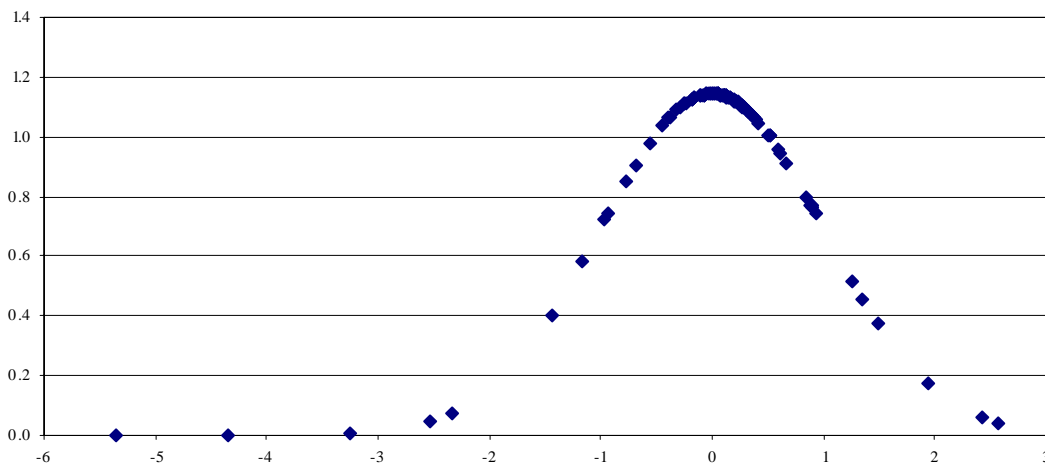


Figura 4.12. Variação do erro da variável normal padronizada da temperatura do conjunto A de dados.

Caso o aumento dos erros contidos no conjunto de dados reconciliados tivesse sido excessivo, então a solução para obter um bom conjunto de dados reconciliados seria desconsiderar esses dados como representantes do sistema em questão, ou verificar a fonte dos mesmos. Em geral, para uma reconciliação com êxito, onde nenhum erro grosseiro foi detectado, pode-se afirmar que os dados são tanto melhores quanto menores forem os

percentuais usados para a obtenção da matriz de erros. No caso em tela, houve uma redução da variância do processo para as variáveis operacionais em torno de 32 %. A Figura 4.13 ilustra essa redução.

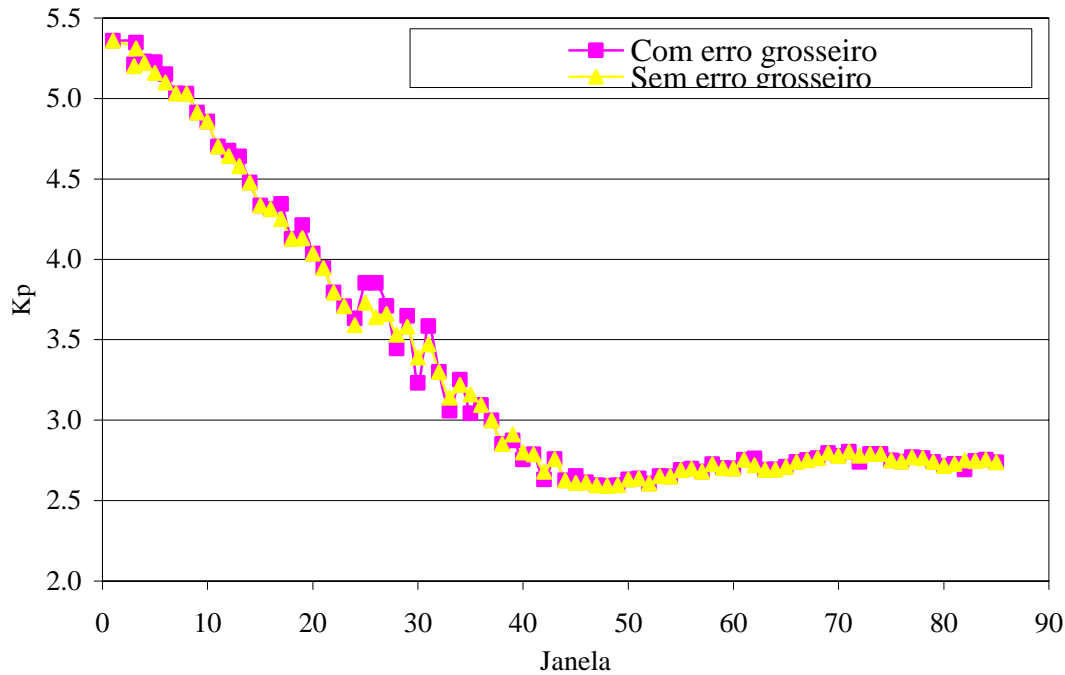


Figura 4.13. Variação da estimação da constante de propagação com e sem os erros grosseiros do conjunto A de dados.

4.2.2) Variáveis Medidas

As variáveis medidas que foram consideradas variáveis de entrada na resolução do modelo estão no Quadro 4.1. Ao todo são 15 variáveis de entrada. As Figuras 4.14 a 4.25 possuem a finalidade de mostrar a concordância entre valores medidos e reconciliados. É importante ressaltar que os valores reconciliados satisfazem o modelo fenomenológico desenvolvido.

Quadro 4.1. Variáveis de entrada medidas no processo.

Número	Variável	Significado
1	PH_2	pressão parcial de hidrogênio no reator
2	m_e	vazão de alimentação de propeno fresco
3	m_{purga}	vazão de purga
4	m_{rec}	vazão de reciclo
5	m_{cat}	vazão de alimentação de catalisador
6	m_{TEA}	vazão de alimentação de TEA
7	m_{PEEB}	vazão de alimentação de PEEB
8	m_{eA}	vazão de propeno no condensador A
9	m_{eB}	vazão de propeno no condensador B
10	Mw	vazão de água na saída dos condensadores
11	TeA	temperatura do propeno na entrada do condensador A
12	TeB	temperatura do propeno na entrada do condensador B
13	Tee	temperatura do propeno na entrada do reator
14	$Terec$	temperatura do propeno no reciclo
15	Twe	temperatura de água na entrada dos condensadores

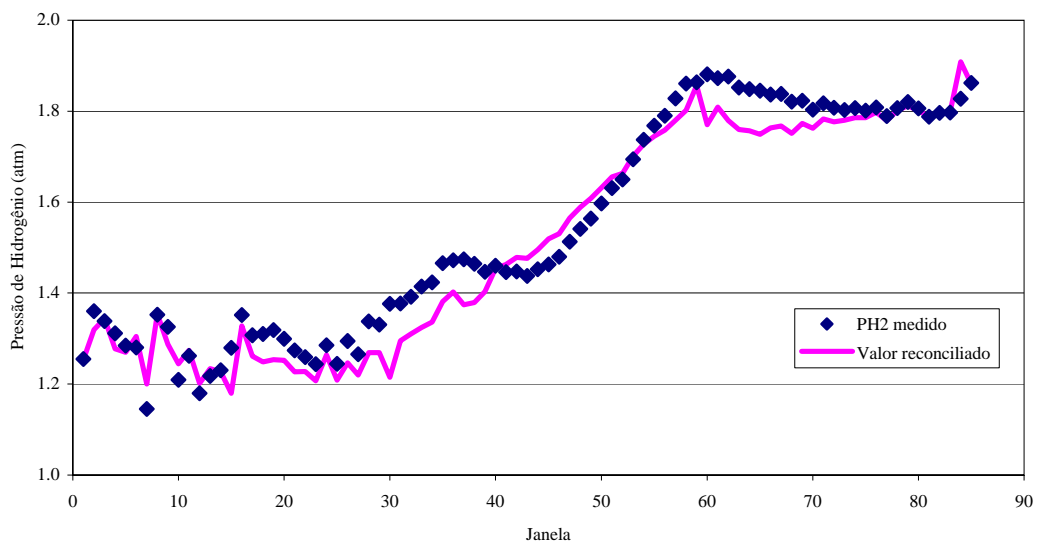


Figura 4.14. Reconciliação da pressão de hidrogênio para o conjunto A ($H=2h$).

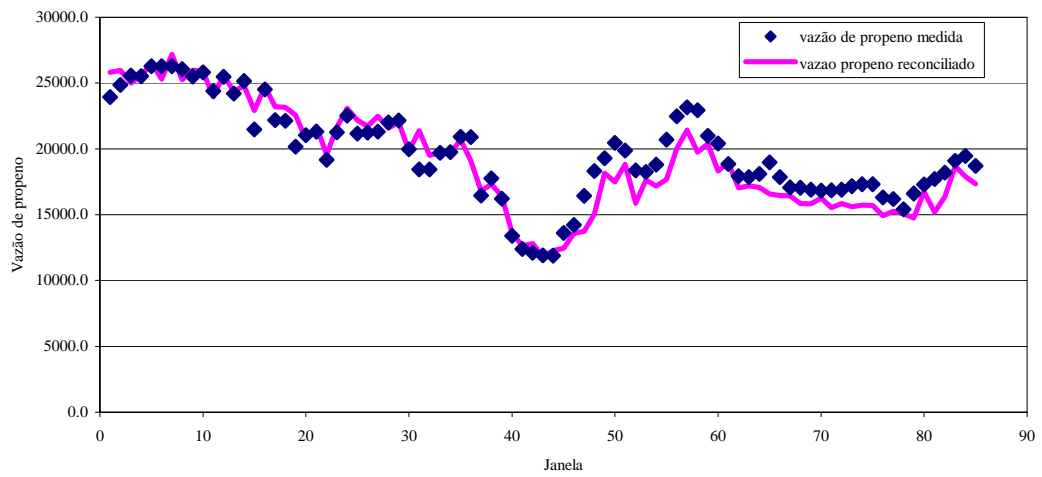


Figura 4.15. Reconciliação da vazão de propeno para o conjunto A ($H=2h$).

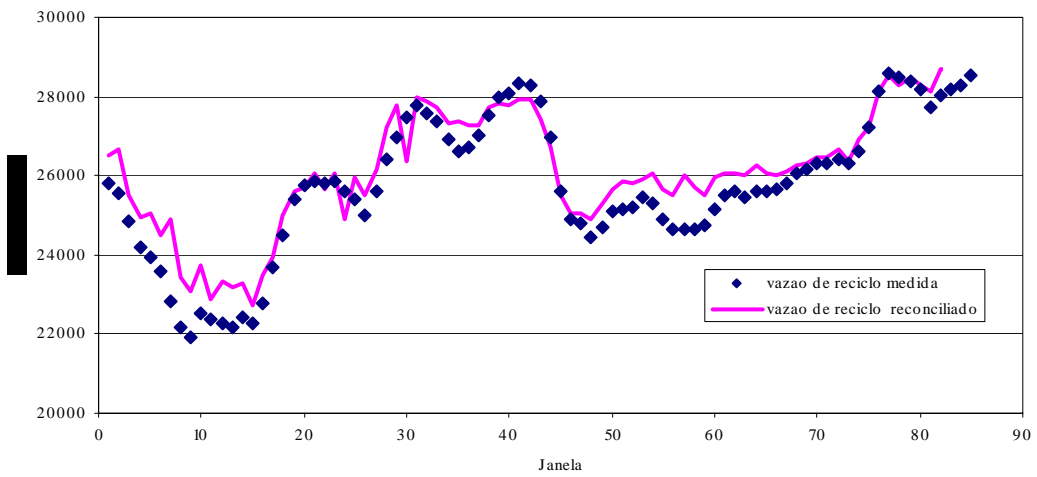


Figura 4.16. Reconciliação da vazão de reciclo para o conjunto A ($H=2h$).

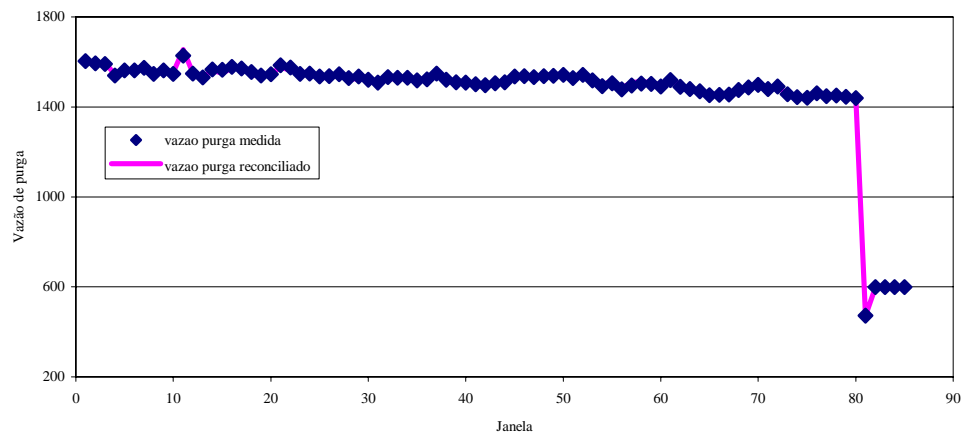


Figura 4.17. Reconciliação da vazão de purga para o conjunto A ($H=2h$).

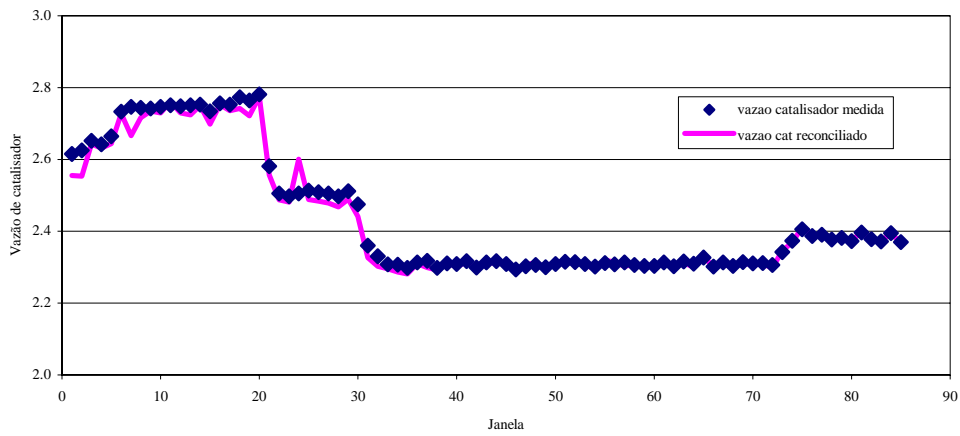


Figura 4.18. Reconciliação da vazão de catalisador para o conjunto A ($H=2h$)

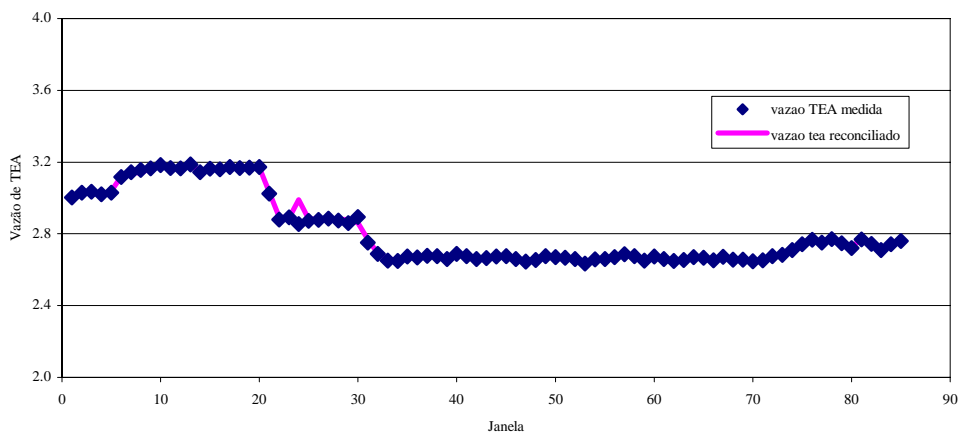


Figura 4.19. Reconciliação da vazão de TEA para o conjunto A ($H=2h$)

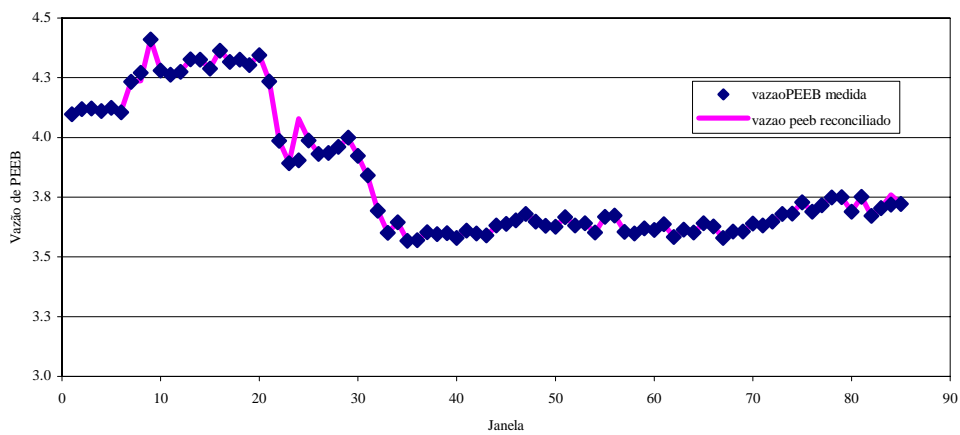


Figura 4.20. Reconciliação da vazão de PEEB para o conjunto A ($H=2h$).

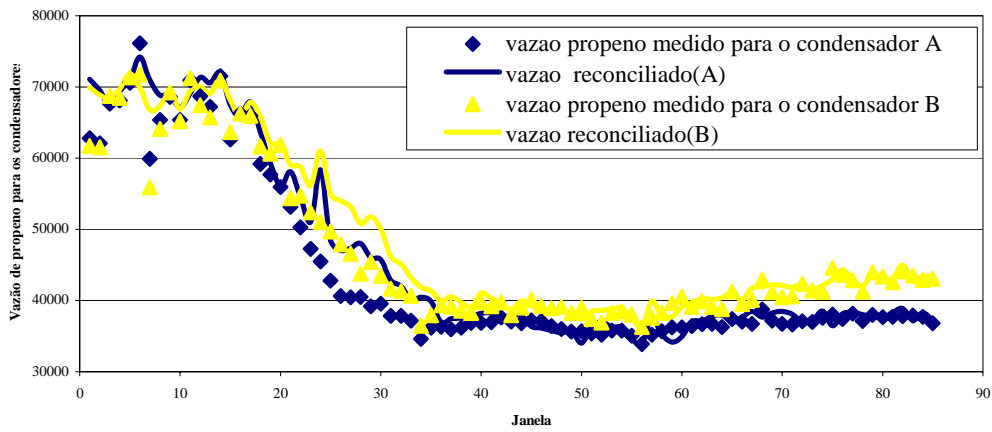


Figura 4.21. Reconciliação da vazão de propeno para os condensadores com o conjunto A ($H=2h$).

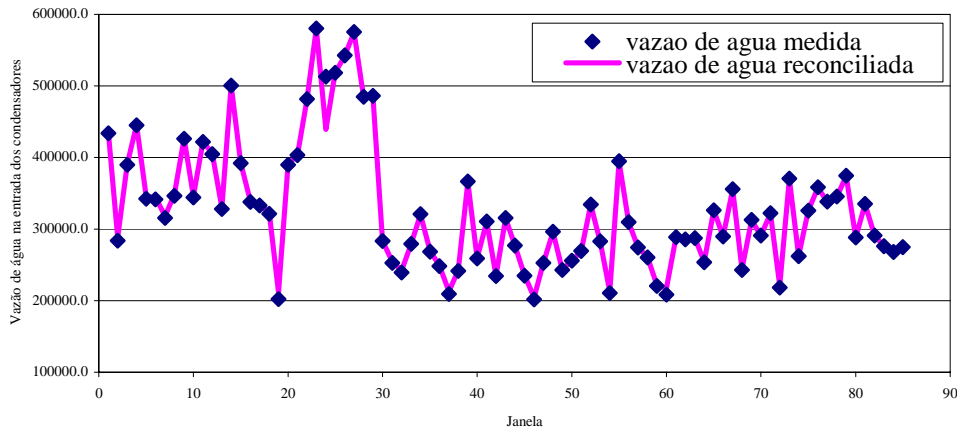


Figura 4.22. Reconciliação da vazão de água na entrada dos condensadores com o conjunto A ($H=2h$).

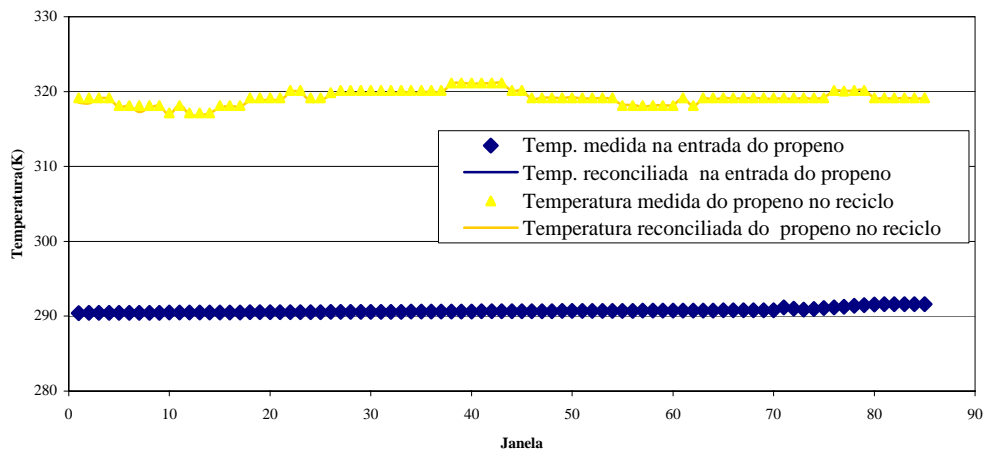


Figura 4.23. Reconciliação da temperatura na entrada e no reciclo do reator com o conjunto A ($H=2h$).

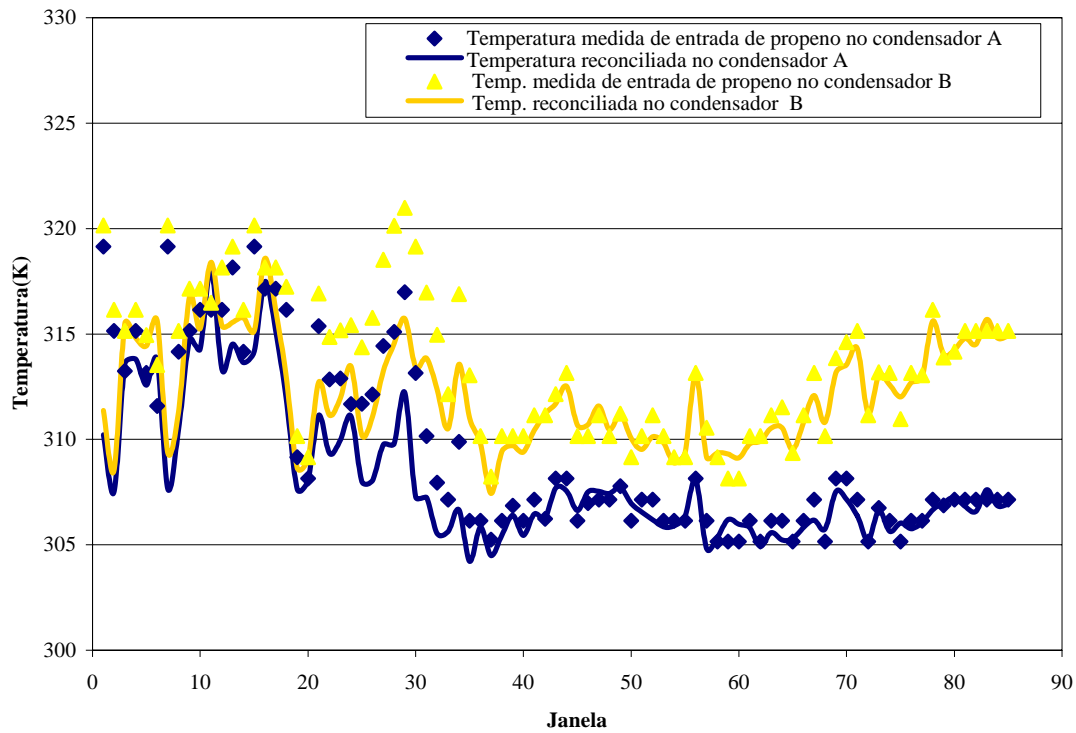


Figura 4.24. Reconciliação das temperaturas do propeno na entrada dos condensadores a e b com o conjunto A ($H=2h$).

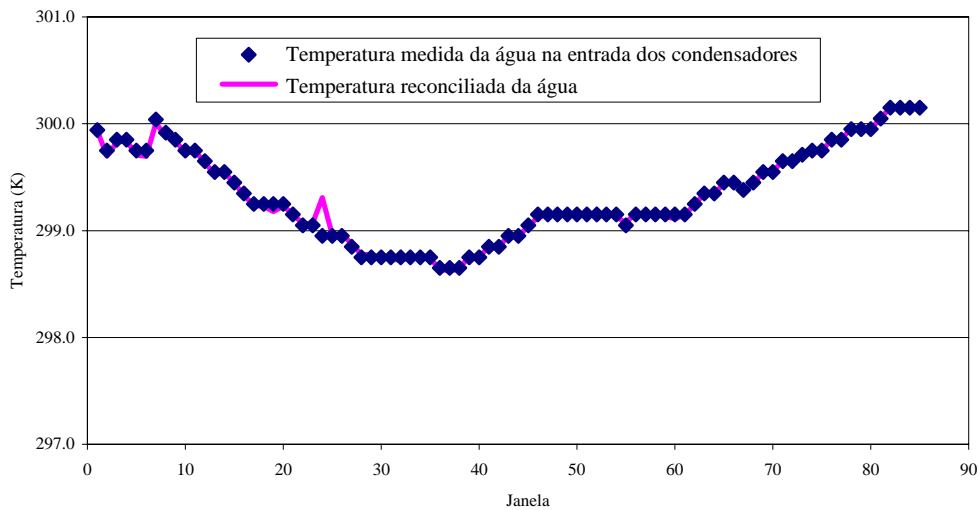


Figura 4.25. Reconciliação das temperaturas de água para o sistema de refrigeração com o conjunto A ($H=2h$).

No processo de polimerização estudado, além do reator principal existem dois condensadores de topo, que têm a função de condensar e sub-resfriar a corrente de gás

evaporada do reator, bem como um compressor, que retorna para o reator os gases não condensáveis.

O hidrogênio é alimentado no reator e a pressão é controlada com diversas finalidades, dentre elas o controle do índice de fluidez. Tal fato pode ser comprovado pelo alto índice de correlação apresentado na Figura 4.26.

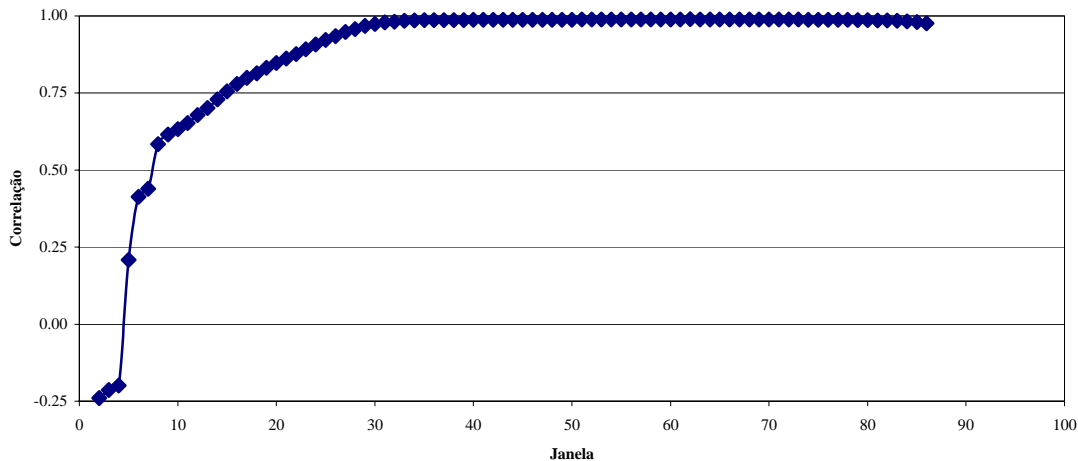


Figura 4.26. Correlação entre o índice de fluidez e a pressão de hidrogênio com o conjunto A ($H=2h$).

O fluxo de propeno líquido fresco para o reator é ajustado através de um controlador de fluxo ajustado pelo indicador de nível do reator, sendo esta uma variável importante para o controle da produção de polipropileno. A boa estimativa dos valores reconciliados pode ser observada nas Figuras 4.14 e 4.25. No modelo desenvolvido, as equações dos controladores não foram incluídas.

Para o sistema catalítico, o TEA é dosado através de uma bomba e injetado na corrente de alimentação de propileno líquido para o reator, e o catalisador é misturado e dosado através de um sistema de dosagem especial. O PEEB, com sua propriedade de inibir a atividade do catalisador, é dosado em dois pontos no reator, minimizando a possibilidade de bloqueio durante a injeção do catalisador. As vazões de dosagem permitiram uma excelente concordância entre os valores reconciliados e medidos (Figuras 4.19-4.20).

O calor de reação de polimerização é removido do reator pela evaporação do propileno. Os gases do topo do reator passam pelos condensadores, onde o propileno é condensado e retorna ao reator pela linha de refluxo. A linha de saída de gases de topo do

reator é equipada com instrumentação adequada. A indicação do fluxo de gás pode ser usada como orientação da carga de polímero que está sendo produzida, já que este fluxo está diretamente relacionado com o calor gerado no reator. A indicação de temperatura neste ponto é usada para confirmar a temperatura do reator, fornecendo uma redundância importante para o procedimento de reconciliação. Além disso, o instrumento de medição não está sujeito a erros por incrustação com polímero, como pode ocorrer com os instrumentos de indicação de temperatura do reator. A temperatura do reator é controlada regulando o fluxo de água de refrigeração para os condensadores. Como pode ser observado, a alta complexidade do sistema de refrigeração conduziu a valores reconciliados com variâncias maiores para a temperatura e vazão de propano na entrada dos condensadores A e B (Figuras 4.21;4.24;4.25).

As variáveis medidas que foram consideradas variáveis de saída na resolução do modelo estão no Quadro 4.2. Ao todo foram sete variáveis de saída. As Figuras 4.27 a 4.33 possuem a finalidade de mostrar a concordância entre valores medidos e reconciliados. É importante ressaltar que os valores reconciliados satisfizeram o modelo fenomenológico desenvolvido.

Quadro 4.2. Variáveis de saída medidas no processo.

Número	Variável	Significado
1	<i>Ca</i>	concentração de propano na corrente de reciclo
2	m_{pol}	vazão de polipropileno produzido
3	<i>L</i>	nível do reator
4	<i>XS</i>	solúveis em xileno
5	<i>MI</i>	índice de fluidez
6	<i>T</i>	temperatura do reator
7	<i>Tws</i>	temperatura de água na saída dos condensadores

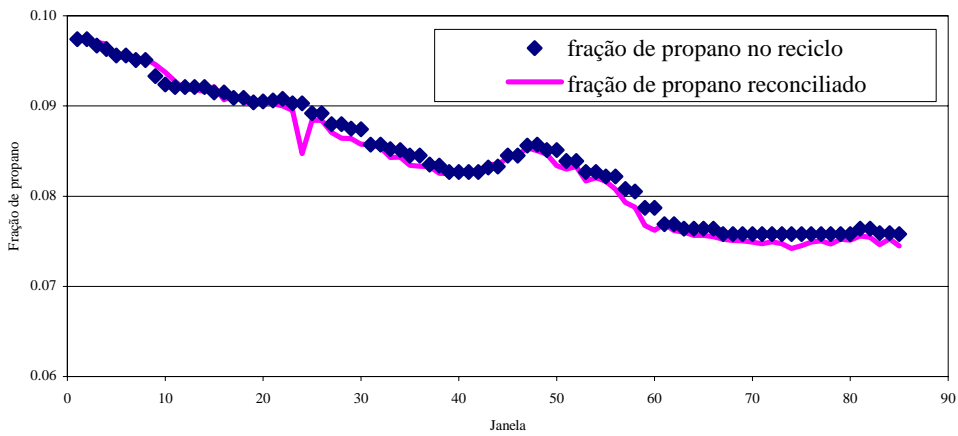


Figura 4.27. Reconciliação da fração de propano no reciclo com o conjunto A ($H=2h$)

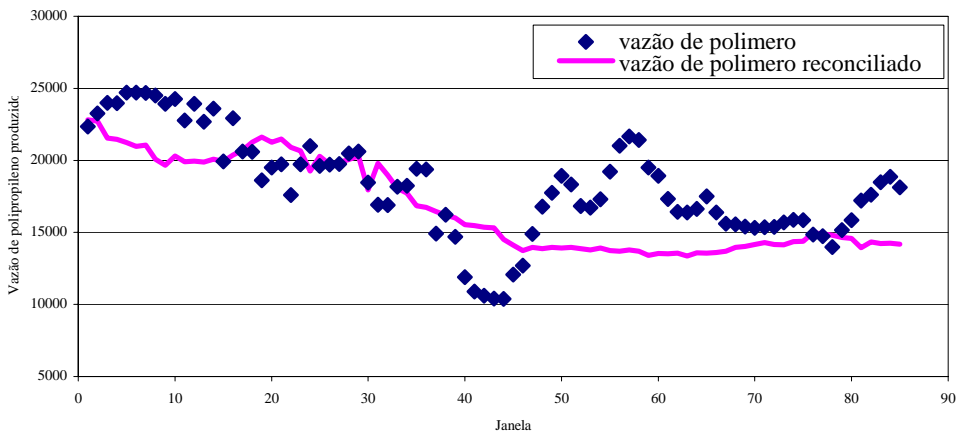


Figura 4.28. Reconciliação da vazão de polímero produzida com o conjunto A ($H=2h$)

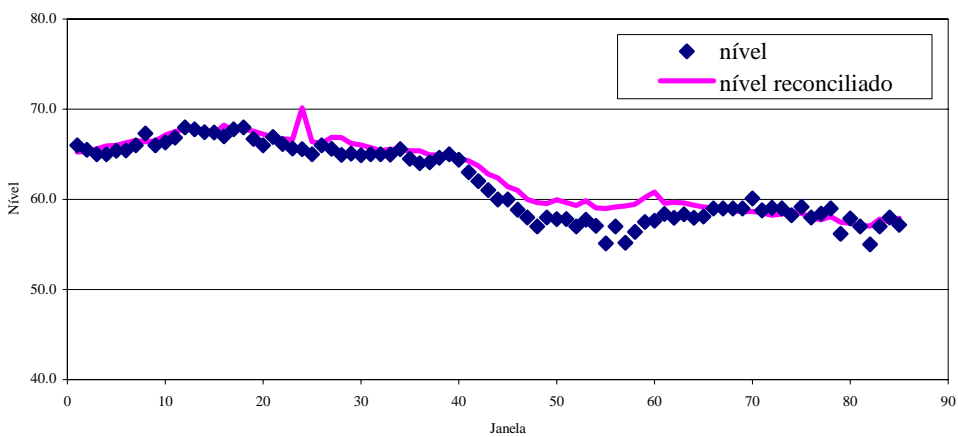


Figura 4.29. Reconciliação da medição de nível no reator com o conjunto A ($H=2h$).

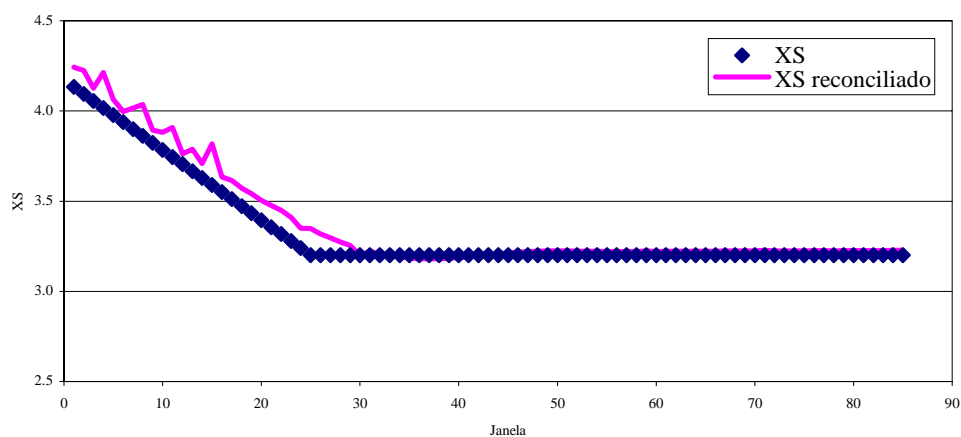


Figura 4.30. Reconciliação de solúveis em xileno com o conjunto A ($H=2h$).

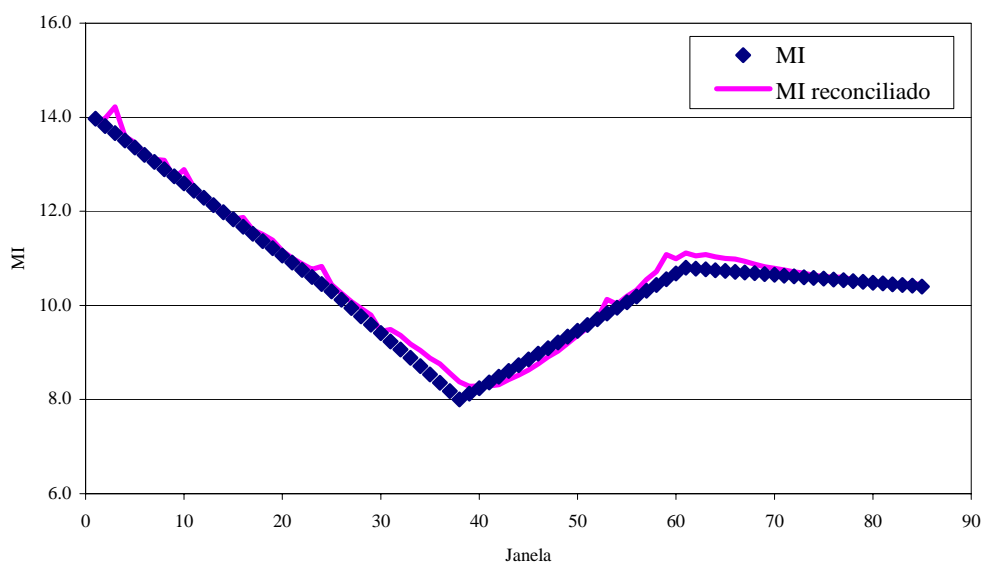


Figura 4.31. Reconciliação do índice de fluidez com o conjunto A ($H=2h$).

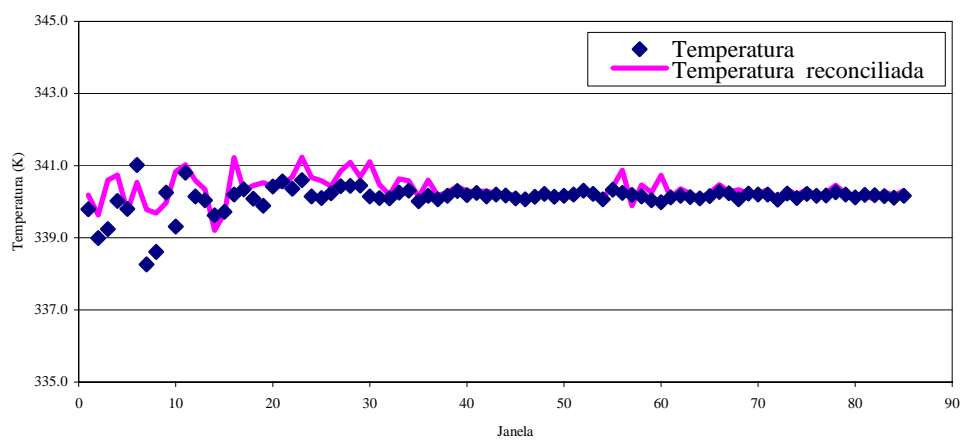


Figura 4.32. Reconciliação da temperatura no reator com o conjunto A ($H=2h$)

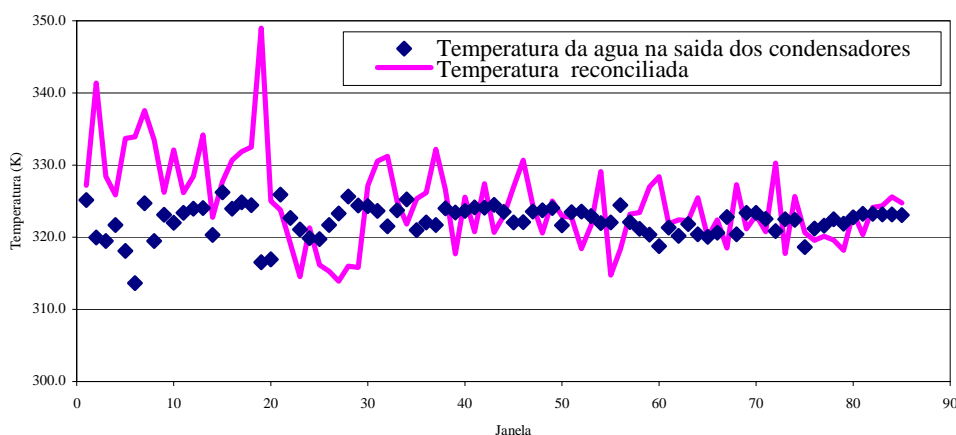


Figura 4.33. Reconciliação da temperatura da água na saída dos condensadores com o conjunto A ($H=2h$).

A vazão reconciliada de polipropileno produzida seguiu a tendência dos valores medidos. Contudo, observa-se que sempre que ocorre uma mudança de *grade* com variação da pressão de hidrogênio, a estimativa dessa vazão se desvia dos valores medidos. Tal situação caracteriza a dinamicidade do processo estudado, introduzindo uma diferença muito grande de vazão de saída de polímero produzido em um curto espaço de tempo. Mesmo assim, a vazão de polímero produzida apresentou um coeficiente de variação (18,7%) menor que os valores medidos (19,7%).

A concentração de propano no reciclo apresentou uma boa estimativa dos valores reconciliados com os valores medidos. O controle adequado de *XS* e *MI*, propriedades significativas das resinas poliméricas produzidas em tempo real, é um dos problemas operacionais mais relevantes do processo. Nesse sentido, os modelos empíricos desenvolvidos por OLIVEIRA JUNIOR e PINTO (1999) e LATADO (2001) para *XS* e *MI*, respectivamente, usados nesse trabalho mostraram-se bastante adequados mesmo com a forte não-linearidade do processo. O nível apresentou uma boa concordância e manteve-se dentro dos limites operacionais propostos, 50 a 70%, a depender da carga da planta.

Os valores das variáveis reconciliadas são considerados satisfatórios tendo em vista as estimativas sem oscilações. A robustez da reconciliação fica evidenciada pela estreita faixa de discordância entre os valores medidos e reconciliados para as variáveis de entrada do modelo. Não obstante, o procedimento de reconciliação mostrou-se útil para a estimativa de variáveis de saída medidas. A única estimativa que apresentou uma discrepância com os valores

medidos foi a Figura 4.33. Isso se deve a alta vazão de água e imprecisão da medição de temperatura de água na saída dos condensadores no topo do reator.

4.2.3) Variáveis Não Medidas

Apesar de não serem medidas no processo, as variáveis apresentadas no quadro abaixo puderam ser estimadas com o modelo desenvolvido neste trabalho. Vale salientar que essas variáveis foram também consideradas não medidas no processo de classificação das variáveis. Todavia as mesmas foram consideradas observáveis após o processo de identificação estrutural realizado no Capítulo II. As estimativas podem ser observadas nas Figuras 4.34 a 4.37.

Quadro 4.3. Variáveis estimadas.

Número	Variável	Significado
1	<i>Pe</i>	massa de propeno no reator
2	<i>Pa</i>	massa de propano no reator
3	<i>Pol</i>	massa de polímero no reator
4	<i>Cat</i>	massa de catalisador no reator
5	<i>TEA</i>	massa de TEA no reator
6	<i>PEEB</i>	massa de PEEB no reator

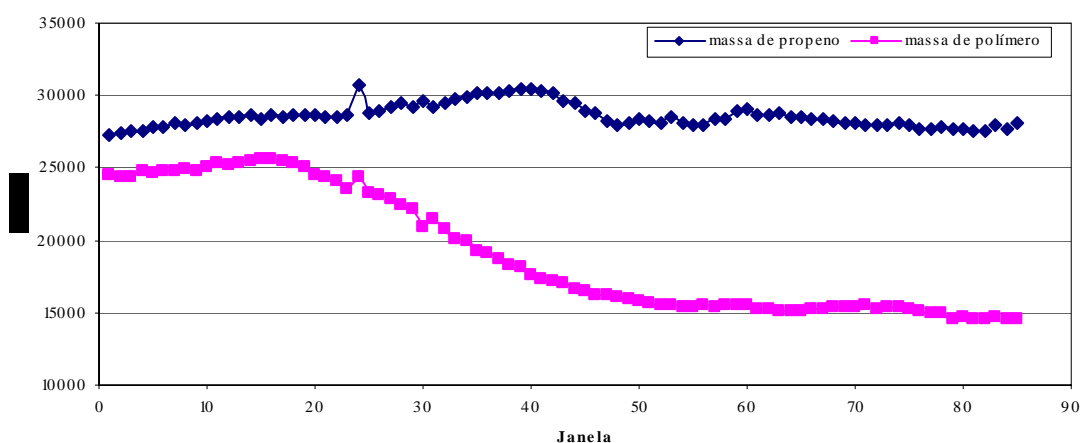


Figura 4.34. Massa estimada de propeno e polímero no reator com o conjunto A ($H=2h$)

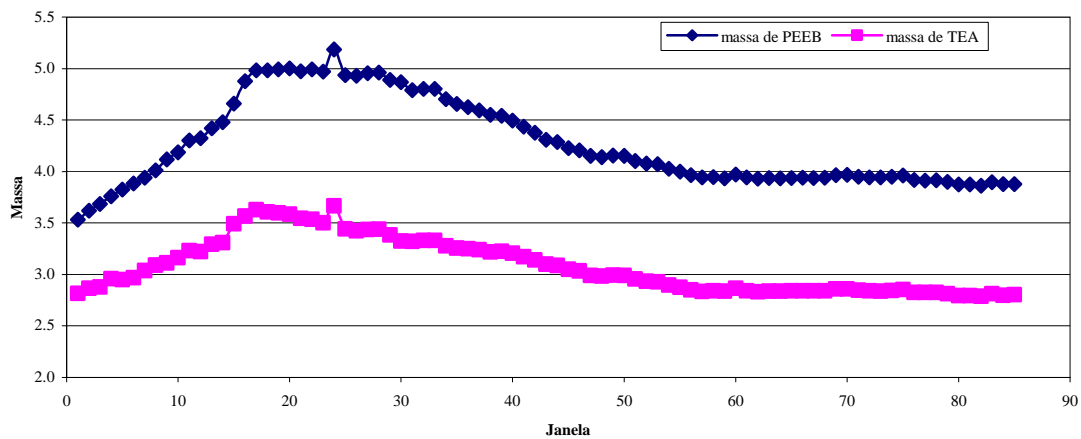


Figura 4.35. Massa estimada de TEA e PEEB no reator com o conjunto A ($H=2h$)

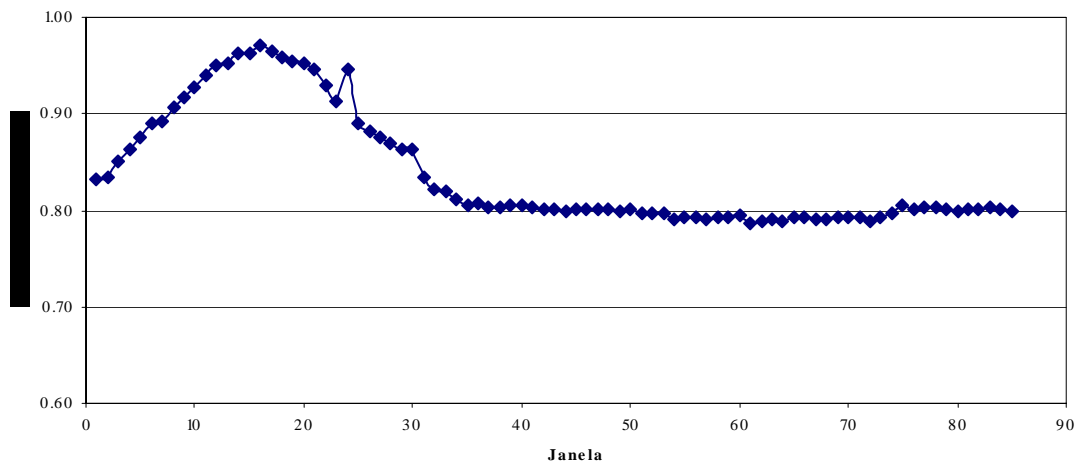


Figura 4.36. Massa estimada de catalisador no reator com o conjunto A ($H=2h$).

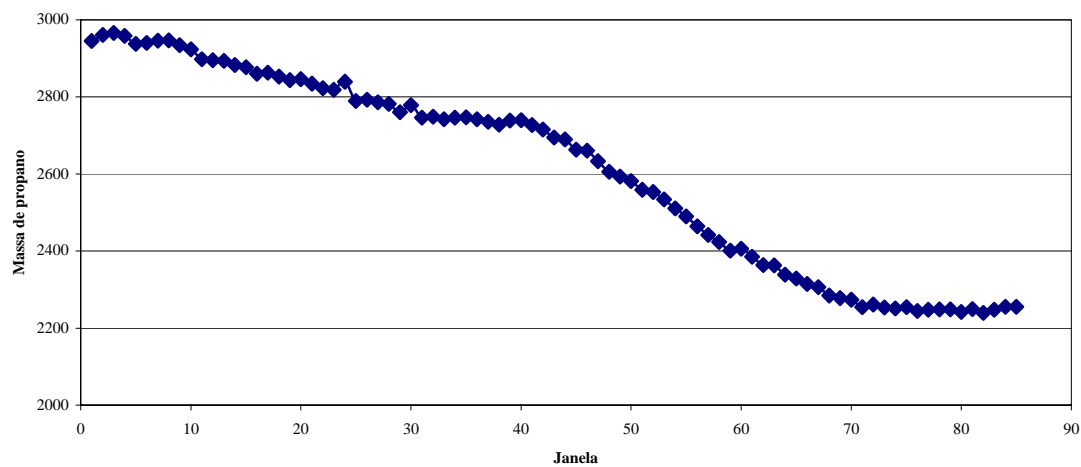


Figura 4.37. Massa estimada de propano no reator com o conjunto A ($H=2h$).

Uma queda acentuada da massa de catalisador adicionada (Figura 4.36) a partir da janela 18, provocou a queda de produção de polipropileno (Figura 4.34), mesmo com a massa de propeno sendo mantida praticamente constante. Ainda na Figura 4.34, percebe-se que para a produção de polímero foram obtidos valores reconciliados satisfatórios, que são mais confiáveis do que os valores possíveis medidos nos silos de armazenagem.

Os comportamentos da massa de TEA e do PEEB seguiram o comportamento da massa de catalisador, tendo em vista a redução de polímero formado, como já era esperado (Figura 4.35). A variação da fração de propano encontra-se na Figura 4.37. O controle de processos da unidade leva em consideração a defasagem existente entre a análise do cromatógrafo e o transporte da amostra do ponto de amostragem até o equipamento. Assim, percebe-se que as variações são amortizadas de forma a gerar um sinal mais estável para a execução do controle da relação hidrogênio e propano no reator.

Além dessas variáveis estimadas, também foram calculadas a massa reacional existente, a fração mássica de polímero na lama e vazão de retirada de lama do reator.

A concentração do polímero deve ser mantida entre 32 e 49% em peso, dependendo da densidade aparente do pó e do produto que se está produzindo. Observa-se que há um decréscimo da fração de polímero existente no reator devido à redução da quantidade de catalisador, TEA e PEEB adicionado, como ilustrado nas Figuras 4.35 a 4.36. Percebe-se também através da Figura 4.38, que a massa reacional é sempre superior a massa de lama produzida. Apenas no final do horizonte de estimação, a massa de lama permanece praticamente igual a massa reacional devido a redução da fração de polímero produzido e da massa de propano na mistura reacional.

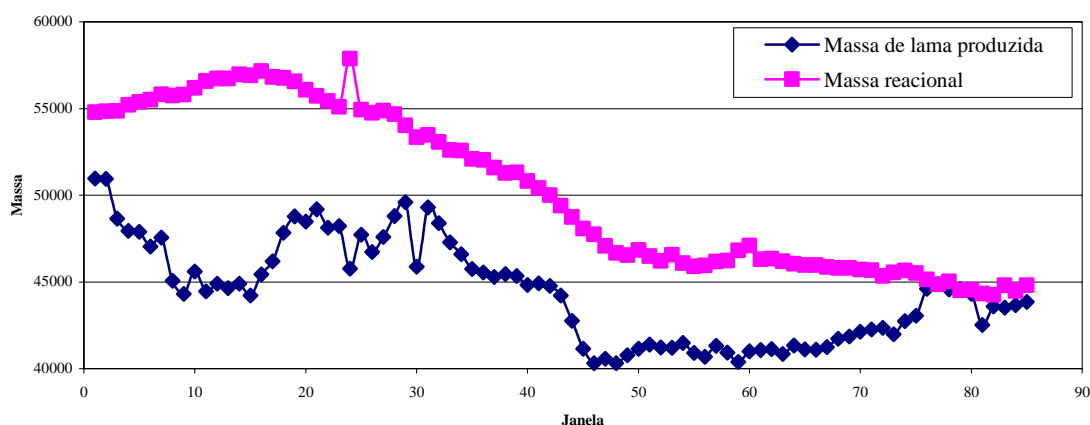


Figura 4.38. Massa reacional e de lama estimada com o conjunto A ($H=2h$).

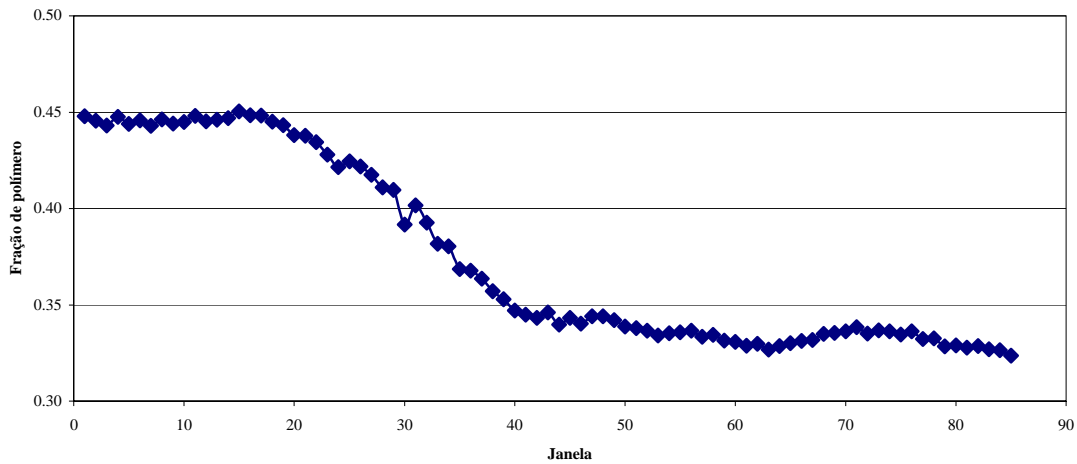


Figura 4.39. Fração de polímero estimada com o conjunto A ($H=2h$).

As propriedades do polímero, índice de fluidez, teor de etileno e solúveis em xileno devem ser mantidas constantes sempre que possível durante a operação normal. Para isto, o tempo de residência do reator deve ser constante, mantendo-se estável a relação nível-concentração de lama para uma determinada carga da planta. Esta observação pode ser comprovada pela Figura 4.39 onde a razão nível-concentração de lama encontrou-se basicamente estável durante o processo produtivo.

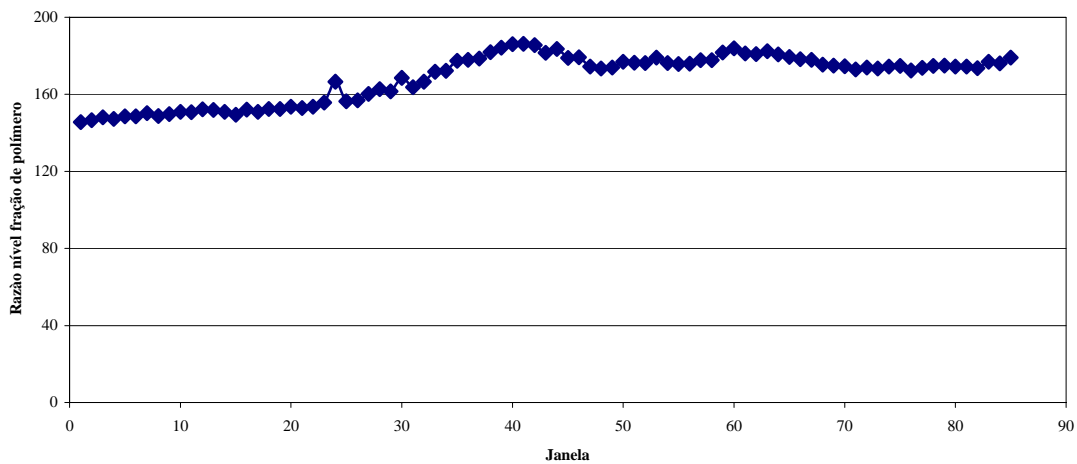


Figura 4.40. Razão estimada entre o nível e a fração de polímero com o conjunto A ($H=2h$).

4.2.4) Parâmetros estimados conjuntamente com a reconciliação

Já pode ser observado pela Figura 4.8 que os valores de K_p para diferentes janelas apresentam valores semelhantes para o conjunto A de dados. Para o conjunto B de dados pode ser observado o comportamento de K_p na Figura 4.41.

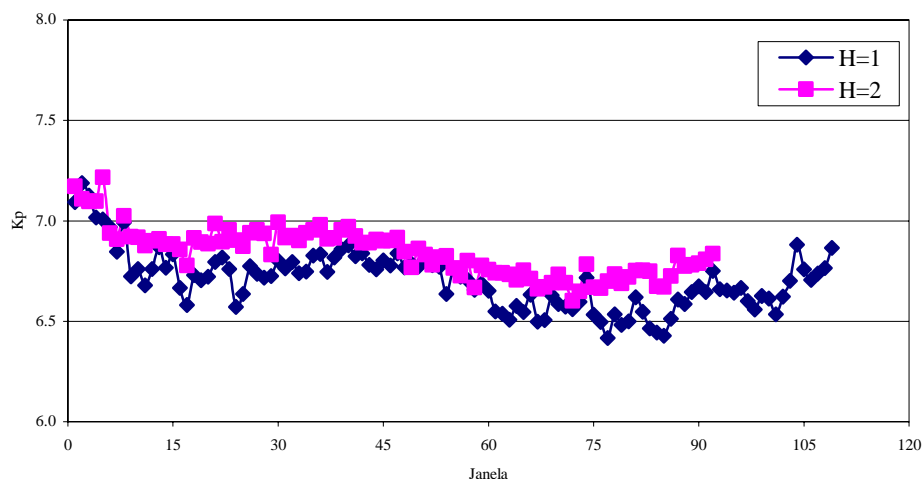


Figura 4.41. Constante de propagação de cadeia (K_p) estimado com o conjunto B de dados para diferentes tamanhos de janelas ($H=2h$).

Dados quantitativos do número de sítios ativos e respectivas reatividades na propagação da reação são extremamente úteis para a formulação dos mecanismos de reação, para explicar os efeitos das variáveis de processo na cinética de reação e para interpretação do aumento da atividade catalítica em catalisadores suportados quando comparados com os catalisadores tradicionais. O conhecimento do número de sítios ativos permite determinar a aparente taxa de propagação da reação. Os valores de K_p disponíveis na literatura são médios, devido à heterogeneidade dos sistemas catalíticos. Valores da constante cinética de propagação podem ser obtidos na literatura (MOORE JR.,1996). Os valores informados para a constante cinética de propagação variam entre 90 a 1250 $L.mol^{-1} s^{-1}$, sendo o menor valor para catalisadores mais antigos, e o maior para catalisadores mais recentes. Já os catalisadores metalocênicos fornecem uma constante de propagação da cadeia na faixa entre 1400-1800 $L.mol^{-1} s^{-1}$.

Apesar das unidades da constante cinética terem sido omitidas por questões de confidencialidade, a importância de uma estimativa adequada torna-se evidente na Figura

4.42, onde se observam valores diferentes para campanhas de produção de polipropileno. Mesmo com a diferença entre os valores de K_p na mesma ordem de grandeza, esses valores poderiam ser ajustados buscando a otimização das condições operacionais e minimizando os custos de produção. Além disso, o valor de K_p obtido utilizando as técnicas de reconciliação poderia ser utilizado com fins de controle em tempo real de uma unidade industrial.

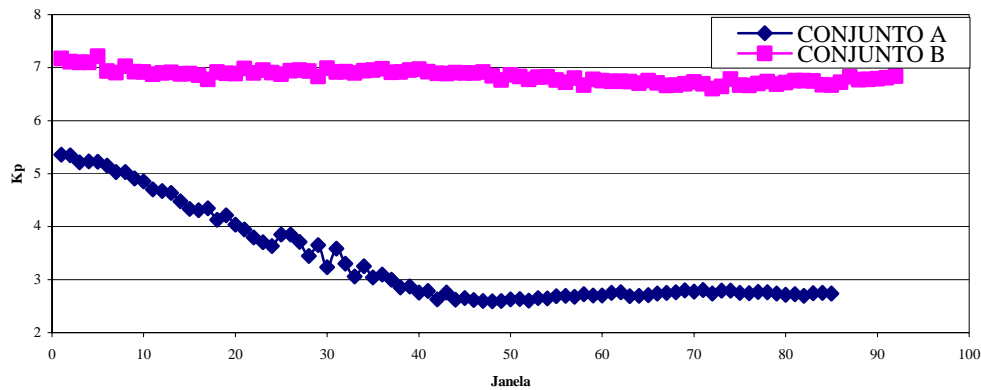


Figura 4.42. Constante de propagação de cadeia (K_p) estimado para o os conjuntos de dados A e B ($H=2h$)

Outro fato que corrobora com a estimação da constante de propagação simultaneamente à reconciliação foi a baixa variância encontrada para K_p nos conjuntos de dados utilizados, como pode ser observado nas Figuras 4.42 e 4.43. o desvio padrão encontra-se em faixas muito próximas a zero, principalmente no conjunto A de dados. Apesar da diferença, é considerada que as estimações da constante de propagação de cadeia apresentaram uma boa estimativa.

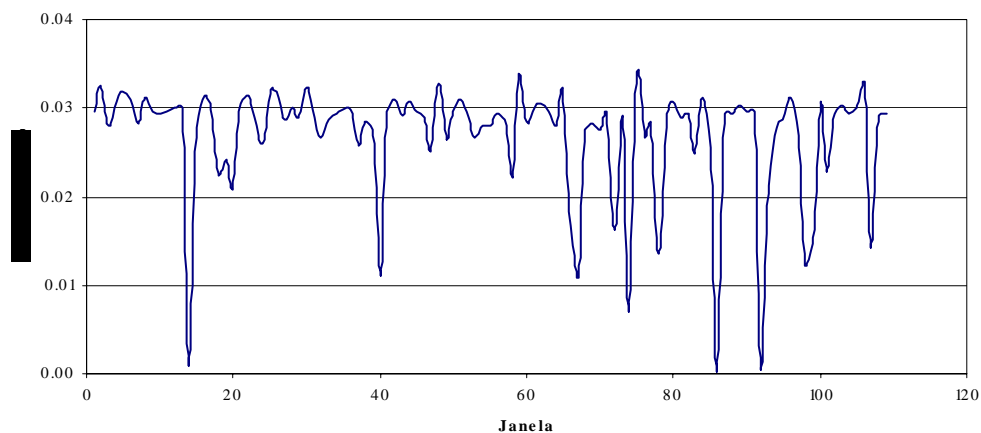


Figura 4.43. Desvio padrão da constante de propagação de cadeia (K_p) para o conjunto de dados B ($H=2h$).

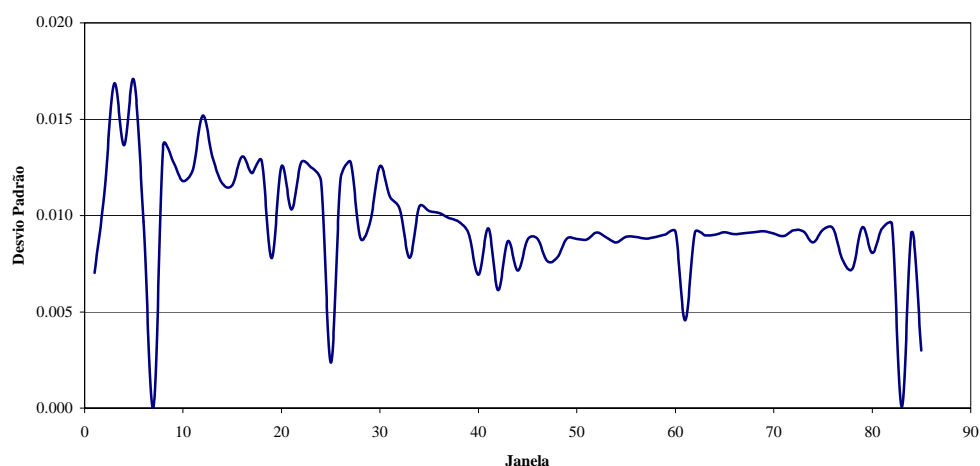


Figura 4.44. Desvio padrão da constante de propagação de cadeia (K_p) para o conjunto de dados A ($H=2h$).

O parâmetro que relaciona a constante cinética de transferência de cadeia para o hidrogênio e a constante cinética de propagação também foi estimado com sucesso (Figura 4.45), tendo em vista o ótimo ajuste encontrado para os parâmetros de qualidade do polipropileno produzido, o XS e o MI. Pode ser observado nas Figuras 4.46 e 4.47 o bom ajuste encontrado para o valor de solúveis em xileno e índice de fluidez na campanha de produção B. Os valores reconciliados mostram-se adequados e em concordância com os valores esperados possibilitando uma morfologia mais regular do polímero produzido (alta densidade, forma regular e distribuição de tamanho de partícula estreita).

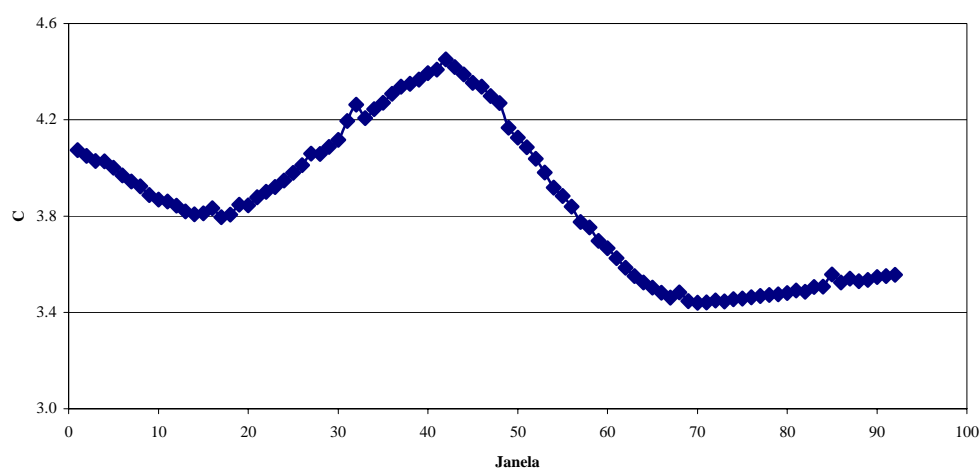


Figura 4.45. Parâmetro C utilizado na equação do peso molecular instantâneo para o conjunto de dados B ($H=2h$).

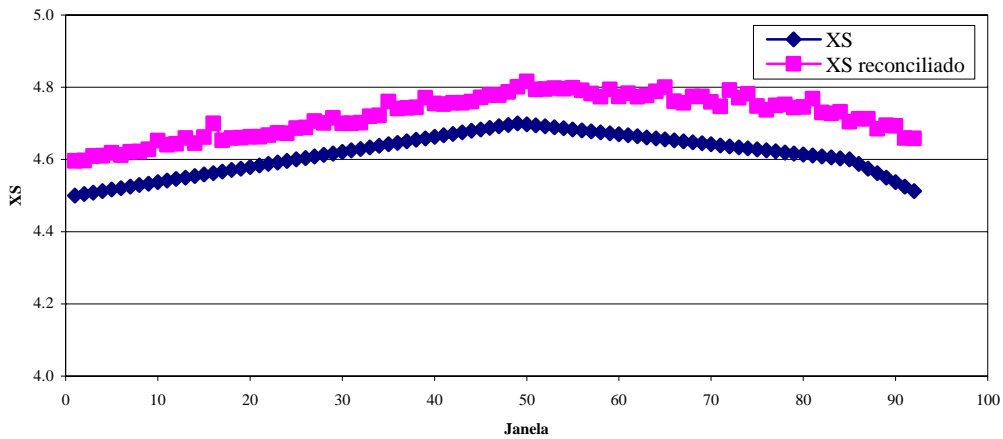


Figura 4.46. Solúeis em xileno para o conjunto de dados B ($H=2h$).

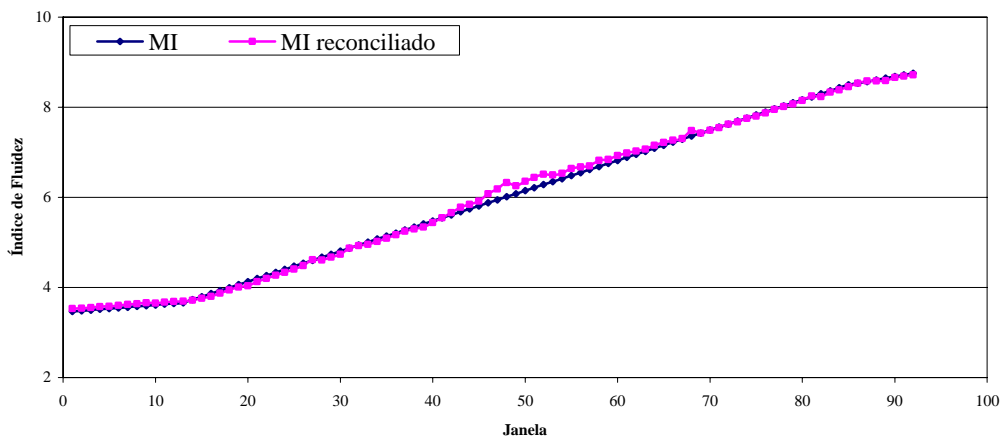


Figura 4.47. Índice de fluidez para o conjunto de dados B ($H=2h$).

Para comprovar a eficiência do procedimento de estimação de parâmetros utilizando das vantagens da técnica de reconciliação de dados, foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica. Observou-se que após a minimização da função objetivo ter sido alcançada, basicamente não há mais influência do parâmetro. Os pontos não nulos após a janela 30 podem ser elencados como erros numéricos do procedimento de estimação (Figuras 4.48 a 4.50).

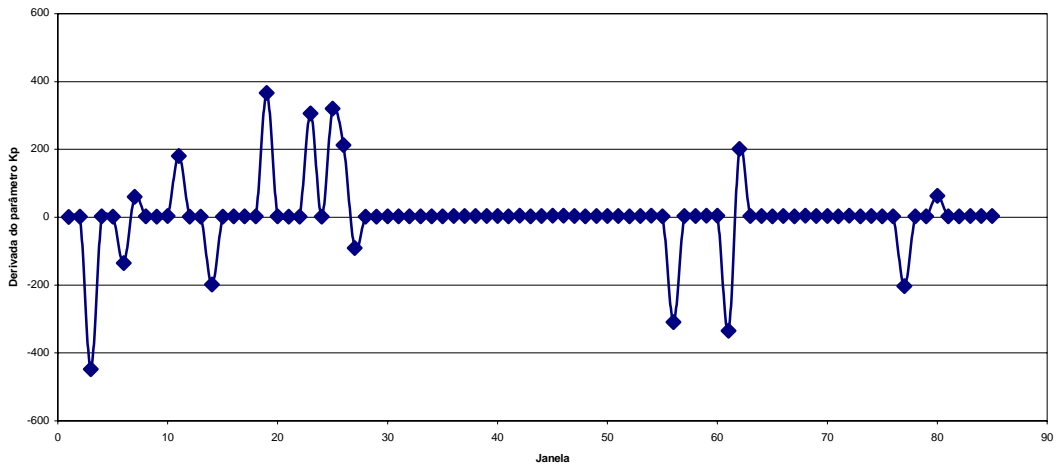


Figura 4.48. Derivada do parâmetro K_p para o conjunto de dados A ($H=2h$).

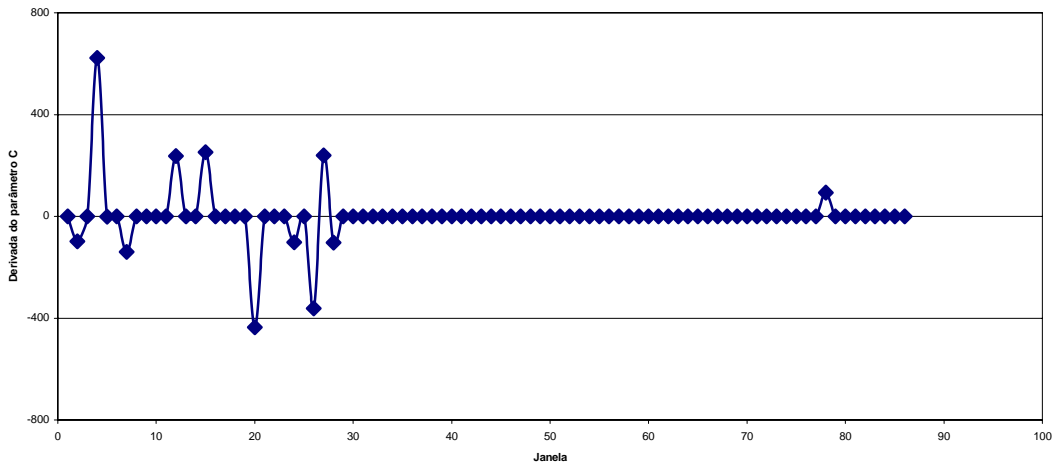


Figura 4.49. Derivada do parâmetro C para o conjunto de dados A ($H=2h$).

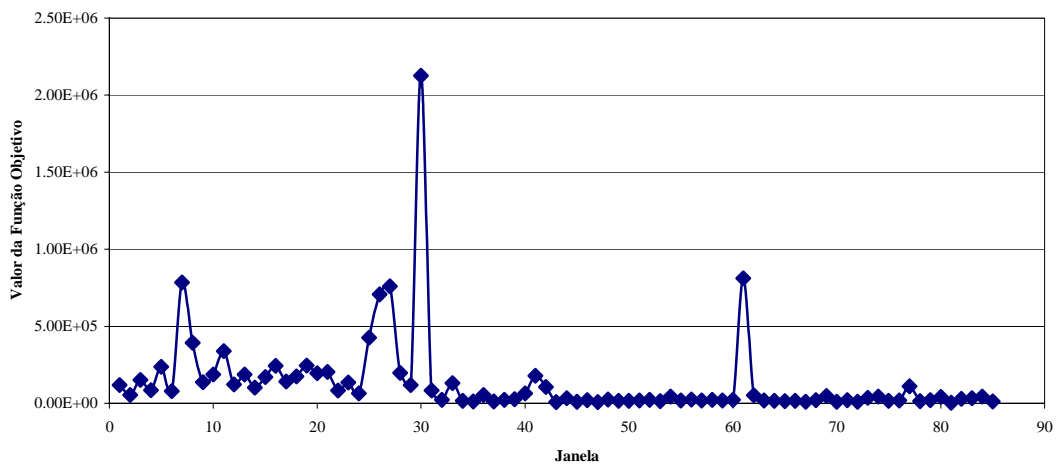


Figura 4.50. Valor da função objetivo encontrado para o conjunto de dados A ($H=2h$).

4.3) Análise Crítica

As críticas habituais à estratégia adotada em trabalhos envolvendo o modelo fenomenológico aplicado a dados industriais seguem três linhas: a) é difícil e caro desenvolver modelos matemáticos fenomenológicos; b) é difícil estimar parâmetros de modelos fenomenológicos baseados somente em dados de planta; c) falta significado físico para os parâmetros finais de modelos aplicados a processos industriais, já que algumas variáveis de processo não são controladas independentemente.

A primeira linha é desvirtuada pela hipótese usual de que o modelo empírico é mais fácil de implementar, fato que não é necessariamente verdade, como discutido previamente. Além disso, esses modelos são constituídos por um conjunto de equações diferenciais algébricas, ordinárias ou parciais que, quase sempre, podem ser resolvidas com procedimentos numéricos padrões disponíveis. Frequentemente a modelagem teórica engloba o conjunto de transformações químicas, relações de equilíbrio e topologia de processo, podendo ser conduzida em plantas industriais com o auxílio de engenheiros de processo e operadores experientes.

Normalmente o desenvolvimento e implementação do modelo não são etapas determinantes em unidades industriais. Contudo, as etapas de estimação de parâmetros e validação de modelo são fundamentais, pois dependem da coleta de dados e da interpretação detalhada dos dados disponíveis. A segunda crítica admite que existe falta de informação disponível para estimação de parâmetros e que os dados de processo ajustados ao modelo são obtidos através de uma rodada simples de estimação de parâmetros. Isto não é necessariamente verdade, já que o procedimento de estimação de parâmetros pode ser dividido em subproblemas menores, permitindo o uso de diferentes conjuntos de dados (alguns dos quais podem ser obtidos em laboratório) para estimação de parâmetros de processo, aumentando a velocidade de ajuste do modelo. A terceira crítica também é parcial, tendo em vista que a aproximação empírica não conduz a parâmetros com significado físico e que os parâmetros, quase sempre, foram estimados através de experimentos independentes, tendo que ser ajustados para aplicações em processos reais.

O uso de uma estratégia aglutinadora do modelo fenomenológico com o uso de dados industriais fornece um ganho extraordinário de conhecimento e operacionabilidade do processo. Mesmo quando as hipóteses do modelo não estão completamente adequadas ou quando existem efeitos exógenos (como contaminação da corrente de alimentação) exercendo influência nos resultados finais, a estimação de parâmetros pode ser usada para interpretação física do comportamento do modelo de processo, como descrição dos mecanismos de processo e suas transformações. O procedimento de estimação de parâmetros proposto para o desenvolvimento desse trabalho forneceu uma reconciliação de dados de processo automática, com o modelo fenomenológico satisfazendo as restrições de balanço de massa e energia, podendo ser usado no futuro para detectar falhas de instrumento e medidas de processo inconsistentes com dados industriais.

Conclusões e Sugestões

Apesar da importância dos processos de poliolefinas, poucos estudos experimentais são encontrados na literatura aberta sobre a estimação de parâmetros nesse tipo de processo com uso de dados industriais. Este trabalho foi realizado com dados industriais provenientes do processo de polimerização de propeno da unidade de Duque de Caxias (RJ) do grupo Suzano.

Com o avanço da computação no âmbito de *software* e *hardware*, cada vez mais dados precisos e confiáveis são importantes em aplicações de monitoramento, controle e otimização em linha. Técnicas de manuseio desses dados devem ser usadas para obter ou estimar o verdadeiro estado do processo através da história contada pelos dados industriais. E a reconciliação de dados é uma técnica bastante adequada para isso.

Em um futuro próximo, os dados de planta serão analisados continuamente, a reconciliação será feita para os balanços de massa e energia usando programação não linear e as variáveis não medidas serão calculadas simultaneamente à estimação de parâmetros. A instrumentação digital estará mais segura e precisa e cada vez mais ter-se-ão mais medidas em linha. Talvez, algumas plantas industriais já incorporarem vários destas idéias, mas não há nenhum registro ainda de que alguma planta tenha alcançado o nível mais alto de sofisticação em todo espectro de ação da área de otimização e controle de processos.

Podem-se citar algumas conclusões deste trabalho :

- O algoritmo apresentado para classificação de variáveis em um modelo dinâmico algébrico-diferencial mostrou-se eficiente, com apresentação direta das variáveis medidas redundantes, medidas não redundantes, não medidas

observáveis e não medidas indetermináveis, além de apresentar o grau de redundância do sistema;

- O algoritmo está adequado para modelos com índices não superiores a um, independente da forma, e deve sempre ser aplicado antes da reconciliação de dados, possibilitando uma análise da observabilidade e redundância do sistema;
- Enquanto a reconciliação de dados é uma ferramenta comumente usada para estado estacionário, a aplicação para sistemas dinâmicos ainda está incipiente. O método apresentado conseguiu representar a verdadeira dinâmica do sistema, até mesmo durante a transição de grades para um processo de produção de polipropileno. O código desenvolvido apresentou excelente capacidade para representar dinâmica do processo, mesmo durante a transição de grades;
- O trabalho é inovador pois os métodos desenvolvidos tornaram possível a aplicação da técnica de reconciliação de dados para estimação de parâmetros e monitoramento do processo, mesmo sendo corrente na literatura a confiança de que não é possível estimar parâmetros cinéticos em modelos complexos de polimerização a partir de dados industriais. O uso dessa da técnica permitirá a implementação mais rápida e eficiente de modelos fenomenológicos precisos no ambiente industrial, permitindo a transferência e adaptação mais rápida e eficiente de modelos elaborados de processo para as condições de chão de fábrica;
- O problema de reconciliação depende muito da estrutura de medição dos dados.

Pesquisas ainda precisam ser realizadas para melhorar a capacidade do algoritmo de classificação utilizado e do procedimento de reconciliação como um todo, assim sugere-se:

- Analisar e propor técnicas de identificação e eliminação dos erros grosseiros robustas para sistemas dinâmicos;

- Incorporar o algoritmo de classificação de variáveis ao pacote computacional ESTIMA;
- Tornar a interface do código de identificação de variáveis mais amigável ao usuário;
- Estudar a influência da matriz de covariância nos resultados obtidos para se ter uma idéia mais acurada do erro cometido frente às simplificações e hipóteses efetuadas;
- Integrar a técnica de reconciliação proposta com uma alternativa de otimização em tempo real.

Enfim, as características da reconciliação de dados são de grande utilidade para o engenheiro em geral, interessado em conhecer a observabilidade do sistema e o grau de precisão do conjunto de dados industriais disponíveis. Espera-se que os parâmetros industriais possam ser estimados utilizando essa metodologia híbrida de modelo fenomenológico e dados industriais. Por isto, deseja-se que a reconciliação de dados torne-se procedimento corriqueiro nas áreas afins, tanto na indústria quanto nos laboratórios e nas universidades em geral. Trata-se efetivamente de valiosa ferramenta de trabalho para todo processo de monitoramento de produção industrial e de identificação de parâmetros de modelos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM, Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo: Associação Brasileira da Indústria Química, 2005.
- ABUL-EL-ZEET, Z.H., BECERRA, V.M., ROBERTS, P.D., 2002, "Combined Bias And Outlier Identification In Dynamic Data Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*. v.26, pp. 921-935.
- AL-ARJAF, M. A., 2006, "Shortcut Data Reconciliation Technique: Development and Industrial Application", *AIChE Journal*, v. 52, pp.414-417.
- ALBERS, J. E., 1997, "Online data reconciliation and error detection", *Hydrocarbon Processing*, n. 7, pp. 101-104.
- ALBUQUERQUE, J.S., BIEGLER, L.T., 1995, "Decomposition Algorithms For On-Line Estimation with Nonlinear Models", *Computers & Chemical Engineering*. v.19, pp. 1031-1039.
- ALBUQUERQUE, J.S., BIEGLER, L.T., 1996, "Data Reconciliation and Gross-Error Detection for Dynamic Systems", *AIChE Journal*, v. 42, pp. 2841-2856.
- ALICI, S., EDGAR, T.Y., 2002, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation via Process Simulation Software and Model Identification Tools", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 41, pp. 3984-3992.
- ALVAREZ, J., ROMAGNOLI, J.A., STEPHANOPOULOS, G., 1981, "Variable measurement structures for the control of a tubular reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 1695-1712.
- AMAND, Th., HEYEN, G., KALITVENTZEFF, B., 2001, "Plant Monitoring and Fault Detection – Synergy Between Data Reconciliation and Principal Component Analysis", *Computers & Chemical Engineering*. v.25, pp. 501-507.
- ARORA, N., BIEGLER; L. T., 2001, "Redescending Estimators for Data Reconciliation and Parameter Estimation, *Computers & Chemical Engineering*., v.25, pp. 1585-1599.
- BAGAJEWICZ, M. J., 1996, "On the Probability Distribution and Reconciliation of Process Plant Data", *Computers & Chemical Engineering*, v.20, pp. 813-819.

- BAGAJEWICZ, M. J., 2000, "A Brief Review of Recent Developments in data Reconciliation and Gross Error Detection/Estimation", *Latin American Applied Research*, v. 30, pp. 335-342.
- BAGAJEWICZ, M. J., 2000b, "A Review of Recent Design Procedures for water networks in Refineries and Process Plants", *Computers & Chemical Engineering*, v.24, pp. 2093-2113.
- BAGAJEWICZ, M. J., 2001, *Process Plant Instrumentation: Design and Upgrade*. Process System Engineering. Technomic Publishing Company. Pensilvania.
- BAGAJEWICZ, M. J., 2002, "A Review of Techniques for Instrumentation Design and Upgrade in Process Plants", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , v. 80, pp. 3-16.
- BAGAJEWICZ, M. J., JIANG, Q., 1997, "Integral Approach To Plant Linear Dynamic Reconciliation", *AIChE Journal*, v. 43, pp.2546-2558.
- BAGAJEWICZ, M. J., JIANG, Q., 2000, "Comparison of Steady State and Integral Dynamic Data Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v.24, pp. 2367-2383.
- BARBOSA JÚNIOR, V. P., WOLF, M. R. M., MACIEL FILHO, R., 2000, "Development of Data Reconciliation for Dynamic Nonlinear System: Application the Polymerization Reactor", *Computers & Chemical Engineering*, v.24, pp. 501-506.
- BARD, Y., 1974, *Nonlinear Parameter Estimation*. New York. Academic Press.
- BHAT, S. A., SARAF, D. N., 2004, "Steady-State Identification Gross Error Detection, and data Reconciliation for Industrial Process Units", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 43, pp. 4323-4336.
- BIEGLER; L. T., DAMIANO, J. J., BLAU, G. E., 1986, "Nonlinear Parameter Estimation: a Case Study Comparison", *AIChE Journal*, v. 32, pp.29-43.
- BOKIS, C.P., RAMATHAN, S., FRANJIONE, S., BUCHELLI, A., CALL, M. L., BROWN, A. L., 2002, "Physical Properties, Reactor Modeling, and Polymerization Kinetics in the Low-Density Polyethylene Tubular Reactor Process", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 41, pp. 1017-1026
- BRITT, H.I., LUECKE, R.H., 1973, "The Estimation of Parameters in Nonlinear Implicit Models", *Technometrics*, v. 15, pp. 233-247.
- BUSACCA, P. G., MARSEGUERRA, E.Z., 2001, "Multiobjective optimization by genetic algorithms: application to safety systems", *Reliability Engineering & System Safety*, v.72, pp. 59-74.

- BUSCH, M. MÜLLER, M., WULKOW, M., 2003, "The use of Simulation Techniques in Developing Kinetic Models for Polymerization", *Chemical Engineering Technology*, v.26, pp. 1031-1040.
- BUSSANI, G. et al, 1995, "Application of data reconciliation and optimization procedure to hydrogen plant", *Computers & Chemical Engineering*, v.19, pp. S299-S304.
- CHAN, Z. S. H., NGAN, H. W., FUNG, Y. F., RAD, A. B., 2001, "An advanced evolutionary algorithm for parameter estimation of the discrete Kalman filter", *Computer Physics Communications*, v. 142, pp. 248-254.
- CHEN, J., BANDONI, A., ROMAGNOLI, J.A., 1998, "Outlier Detection in Process Plant Data", *Computers & Chemical Engineering*, v.22, pp. 641-646.
- CHEN, J., ROMAGNOLI, J.A., 1998, "A Strategy for Simultaneous Dynamic Data Reconciliation and Outlier Detection", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp. 559-562.
- CHEN, X., PIKE, R. W., HERTWIG, T.A., HOPPER, J.R., 1998, "Optimal Implementation of On-Line Optimization", *Computers & Chemical Engineering*, v.22, pp. S435-S442.
- CHIEN, D.C.H., PENLIDIS, A., 1990, "On-Line Sensor for Polymerization Reactors". *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C30 (01), pp. 01-42, 1990.
- CHRISTIANSEN, L. J., BRUNICHE-OLSEN, N., CARTENSEN, J. M., SCHOEREDER, M., 1997, "Performance Evaluation of Catalytic Process", *Computers & Chemical Engineering*, v.21, pp. S1179-S1184.
- CHUAPRASERT, S., DOUGLAS, P., NGUYEN, M., 1999, "Data Reconciliation of an Agitated Thin Film Evaporator using Aspenplus", *Journal of Food Engineering*, v. 39, pp. 261-267.
- COCHINWALA, M., KURIEN, V., LALK, G., SHASHA, D., 2001, "Efficient Data Reconciliation", *Information Sciences*, v. 137, pp. 1-15.
- CROWE, C. M., 1986, "Reconciliation of Process Flow Rates by Matrix Projection. Part II: The Nonlinear Case", *AIChE Journal*, v. 32, pp. 616-623.
- CROWE, C. M., 1988, "Recursive Identification of Gross Errors in Linear Data Reconciliation", *AIChE Journal*, v. 34, pp. 541-550.
- CROWE, C. M., 1989, "Observability and Redundancy of Process Data for Steady State Reconciliation", *Chemical Engineering Science*, v. 44, pp. 2909-2917.

- CROWE, C. M., 1992, "The Maximum-Power Test for Gross Errors in the Original Constraints in Data Reconciliation", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 70, pp. 1030-1036.
- CROWE, C. M., 1996a, "Data Reconciliation - Progress and Challenges", *Journal Process Control*, v. 6, pp. 89-98.
- CROWE, C. M., 1996b, "Formulation of Linear Data Reconciliation Using Information Theory", *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 3359-3366.
- CROWE, C. M., GARCIA CAMPOS, Y.A., HRYMAK, A., 1983, "Reconciliation of Process Flow Rates by Matrix Projection. Part I: Linear Case", *AIChE Journal*, v. 29, pp. 881-888.
- DAROUACH, M., ZASADZINSKI, M., 1991, "Data Reconciliation in Generalized Linear Dynamic Systems", *AIChE Journal*, v. 37, pp. 193-201.
- DEMPF, D. LIST, T., 1998, "On-line Data Reconciliation in Chemical Plant", *Computers & Chemical Engineering*, v.23, pp. S1023-S1025.
- DOVI, V. G., SOLISIO, C., 2001, "Reconciliation of censored measurements in chemical processes: an alternative approach", *Chemical Engineering Journal*, v.2, pp. 123-125.
- DUNIA, R., QIN, S.J., EDGAR, T.F., McAVOY, T.J., 1996, "Use Of Principal Component Analysis For Sensor Fault Identification", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp. S713-S718.
- EDGAR, T.F., HIMMELBLAU, D.M., LADSON, N., 2001, *Optimization of Chemical Processes*. 2 Ed. New York. McGraw-Hill.
- ELIÇABE, G.E. e MEIRA, G.R., 1988, "Estimation and Control in Polymerization Reactors. A Review.", *Polymer Engineering Science*, v 28, pp. 121-135.
- ELLIS, M.F., TAYLOR, T.W., GONZALEZ, V., JENSEN, K.F., 1988, "Estimation of the Molecular Weight Distribution in Batch Polymerization", *AIChE Journal*, 34(08), pp. 1341-1353.
- EMBIRUÇU, M., LIMA, E.L, PINTO, J.C., 2000, "Continuous Soluble Ziegler-Natta Ethylene Polymerizations in Reactor Trains – I. Mathematical Modeling", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 77, pp1574-1590.
- EMBIRUÇU, M.; LIMA, E.L.; PINTO, J.C., 1996, "A Survey of Advanced Control of Polymerization Reactors". *Polymer Engineering and Science*, v. 36(04), pp. 433-447.
- EMBURY, S. M., BRANDT, S. M., ROBINSON, J. S., et al, 2001, "Adapting Integrity Enforcement Techniques for Data Reconciliation", *Information Sciences*, v. 26, pp. 657-689.

- FABER, R., LI, P., WOZNY, G., 2004, "Sequential Parameter Estimation for Large-Scale Systems with Multiple Data Sets.2. Application to an Industrial Coke-Oven-Gas Purification Process", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 43, pp. 4350-4362.
- FEVOTTE, G., BARUDIO, I., McKENNA, T.F.,1996, "Computer-Aided Parameter Estimation and On-Line Monitoring of Emulsion and Solution Polymerisation Reactors". *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp. S581-S586.
- FILLON, M., MEYER, M., PINGAUD, H., ENJALBERT, M., 1996, "An Efficient Formulation for Batch Reactor Data Reconciliation", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 35, pp. 2288-2298.
- FILLON, M., MEYER, M., PINGAUD, H., JOULIA, X., 1995, "Data Reconciliation Based on Elemental Balances Applied to Batch Experiments", *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, pp. S293-S298.
- GAGNON, L., MacGREGOR, J.F., 1991, "State Estimation for Continuous Emulsion Polymerization". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, pp. 648-656.
- GOMES, J. F. S., 2002, *Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos* . Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GROSDIDIER, P., 1998, "Understand Operation Information Systems", *Hydrocarbon Processing*, pp. 67-78.
- GROSSMANN, I.E.; SARGENT, R.W. H., 1978, "Optimum Design of Chemical Plants with Uncertain Parameters", *AIChE Journal*, v. 24, pp.1021-1028.
- GUANG-YANG, D., THIBAUT, J., HODOUIN, D., 1997, "Data reconciliation for simulated flotation process", *Artificial Intelligence in Engineering*, v. 11, pp. 357-364.
- GUPTA, G., NARASIMHAN, S., 1993, "Application of neural networks for gross error detection", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 32, pp. 1651-1660.
- HAMMOURI, H., McKENNA, T.F., OTHMAN, S., 1999, "Applications of nonlinear observers and control: improving productivity and control of free radical solution copolymerization", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 38, pp. 4815-4838.
- HLAVÁČEK, V., 1977, "Analysis of a Complex plant-Steady state and transient Behavior", *Computers & Chemical Engineering*, v.1, pp. 75-80.
- HODOUIN, D., ALLIOT, N., FLAMENT, F., 1991, "A Hierarchical Procedure for Adjustment and Material Balancing of Mineral Process Data", *International Journal of Mineral Processing*, v.32 pp. 213-221.

- ISLAM, K. A., 1994, "Non-linear data reconciliation for an industrial pyrolysis reactor", *Computers & Chemical Engineering*, v.18, pp. S217-S221.
- JANG, S., JOSEPH, B., MUKAI, H., 1986, "Comparison of Two Approaches to On-line Parameter and State Estimation of Nonlinear Systems", *Ind. Engineering. Chemistry Process Development*, v. 25, pp. 809-814.
- JO, J. H., BANKOFF, S. G., 1976, "Digital Monitoring and Estimation of Polymerization Reactors", *AIChE Journal*, v. 22(02), pp. 361-369.
- KELLY, J. D., 1998a, "A Regularization Approach to the Reconciliation of Constrained Data Sets", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp.1771-1788.
- KELLY, J. D., 1998b, "On Finding the Matrix Projection in the Data Reconciliation Solution", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp.1553-1557.
- KELLY, J. D., 2004a, "Formulating large-scale quantity-quality bilinear data reconciliation Problems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, pp.357-362.
- KELLY, J. D., 2004b, "Techniques for solving industrial nonlinear data reconciliation problems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, pp.2837-2843.
- KHARE, N.P., LUCAS, B., SEAVEY, K. C., LIU, Y. A., SIROHI, A., RAMANATHAN, S., SONG, Y., CHENM C.-C., 2004, "Steady State and Dynamic Modeling of Gas-Phase Polypropylene Processes Using Stirred-Bed Reactors." *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 43, pp. 884-898.
- KHARE, N.P., SEAVEY, K. C., LIU, Y. A., RAMANATHAN, S., LINGARD, S., CHEN, C.-C. , 2002. "Steady-State and Dynamic Modeling of Commercial Slurry High-Density Polyethylene (HDPE) Processes", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 41, pp. 5601-5612.
- KIM, I., LIEBMAN, M. J., EDGARD, T. F., 1990, "Robust Error-in-Variables Estimation Using Nonlinear Programming Techniques", *AIChE Journal*, v. 36, pp. 985-993.
- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A review of recent developments and future directions", *Chemical Engineering Science*, v. 51(10), pp. 1637-1659.
- KONG, M., CHEN, B., HE, X. HU, S., 2004, "Gross error identification for dynamic system", *Computers & Chemical Engineering*, v.29, pp. 191-197.
- KRETISOVALIS, A., MAH, R. S., 1987, "Effect of Redundancy on Estimation Accuracy in Process Data Reconciliation", *Chemical Engineering Science*, v.42, pp. 2115-2121.

- KRETISOVALIS, A., MAH, R. S., 1988, "Observability and Redundancy Classification in Generalized Process Networks- I. Theorems", *Computers & Chemical Engineering*, v.12, pp. 671-687.
- KRISHNAN, S., BARTON, G. W., PERKINS, J.D., 1992, "Robust PARAMETER ESTIMATION IN On-line optimization – PART I. Methodology and Simulated Case Study", *Computers & Chemical Engineering*, v.16, pp. 545-562.
- KUHEN, D. R., DAVIDSON, H., 1961, "Computer Control. II. Mathematics of Control", *Chemical Engineering Progress*, v. 57, pp. 44-47.
- LATADO, A.; EMBIRUÇU, M.; NETO, A.G.M.; PINTO, J.C., 2001, "Modeling of end-use properties of poly(propylene/ethylene) resins", *Polymer Testing*, v. 20, pp.419-439.
- LEE, W., RUDD, D. F., 1966, "On the ordering of Recycle Calculations", *AIChE Journal*, pp. 1184-1190.
- LENZI, M. K., 2002, *Controle da curva de distribuição de peso molecular em processos de polimerização em suspensão em regime semi-batelada*. Exame de Qualificação de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIEBMAN M.J., EDGAR, T.F.,1988, "Data reconciliation for Nonlinear Processes", AIChE Annual Meeting. Washigton DC.
- LIEBMAN, M.J., EDGAR, T.F., LASDON, L.S., 1992, "Efficient Data Reconciliation and Estimation for Dynamic Processes Using Nonlinear Programming Techniques", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp. 963-986.
- LUUS, R., 1993, "Piecewise Linear Continuous Optimal Control by Iterative Dynamic Programming", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 32, pp. 859-865.
- LUUS, R.; OKONGWU, O.N., 1999, "Towards Practical Optimal Control of Batch Reactors", *Chemical Engineering Journal*, v. 75, pp. 01-09.
- MACDONALD, R. J., HOWAT, C. S., 1988, "Data Reconciliation and Parameter Estimation in Plant Performance Analysis", *AIChE Journal*, v. 34, pp.1-8.
- MaCGREGOR, J. F., PENLIDIS, A. and HAMIELEC, A. E., 1984, "Control of Polymerization Reactors: A Review", *Polymer, Process. Engineering*, v. 2, pp. 179-206.
- MADRON, F.; VEVERKA, V., VANECEK, V., 1977, "Statistical Analysis of Material Balance of a Chemical Reactor", *AIChE Journal*, v. 23, pp.482-486.
- MAH, R. S.H., 1990, *Chemical Process Structures and Information Flows*, 1 Ed. Stoneham. Butterworth.

- MAH, R.S. H.; TAMHANE, A. C., 1982, "Detection of Gross Errors in Process Data", *AIChE Journal*, v. 28, pp.828-830.
- MAH, R.S.H., STANLEY, G.M., DOWNING, D.M., 1976, "Reconciliation And Retification Of Process Flow And Inventory Data", *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 15, pp.175-183.
- MAQUIN, D., ADROT, O., RAGOT, J., 2000, "Data Reconciliation with Uncertain Models", *Isa Transactions*, v. 39, pp. 35-45.
- MARQUES, J. A., 2006. *Reconciliação de Dados na Identificação e Caracterização de Balanços Hídricos em Plantas Industriais*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2001, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 1. Kinetic Study of a Conventional Ziegler-Natta Catalyst used for Propylene Polymerizations", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 79, pp. 2076-2108.
- MATOS, V., MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2002, "Method for Quantitative Evaluation of Kinetic Constants in Olefin Polymerizations. 2. Kinetic Study of a High Activity Ziegler-Natta Catalyst Used for Bulk Propylene Polymerizations", *Journal of applied Polymer Science*, v. 86, pp. 3226-3245.
- MATTOS NETO, A. G. e PINTO, J. C., 2000a, "Modelagem e Simulação de Reatores de Polimerização de Propeno em Leito de Lama via Catálise Ziegler-Natta", *XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Águas de São Pedro-SP, Brazil.
- MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2000b, *SIMULPOL 3.0 – A software for steadystate simulation of slurry and bulk olefin polymerization*. Registrado no INPI/Brasil com o N° 00031540.
- MATTOS NETO, A. G., PINTO, J. C., FREITAS, M. F., NELE, M., 2005, "Modeling Ethylene/1-Butene Copolymerization in Industrial Slurry Reactors", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 44, pp. 2697-2715.
- MCBRAYER, K.F., EDGAR, T.F., 1995, "Bias Detection And Estimation In Dynamic Data Reconciliation", *Journal of Process Control*, v. 5, pp. 285-289.
- MCBRAYER, K.F., SODERSTROM, T.A., EDGAR, T.F., YOUNG, R.E., 1998, "The Application of Nonlinear Dynamic Data Reconciliation to Plant Data", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp. 1907-1911.
- MEERT, K., 1998, "Real-time recurrent learning network structure for data reconciliation", *Artificial Intelligence in Engineering*, v. 12, pp. 213-218.

- MEKARAPIRUK, W., LUUS, R., 2000, "Optimal Control by Iterative Dynamic Programming with Deterministic and Random Candidates for Control". *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 39, pp. 84-91.
- MEYER, M., KOEHRET, B. e ENJALBERT, M., 1993b, "Data Reconciliation on Multicomponent Network Process". *Computers & Chemical Engineering*, v. 17, pp. 807-817.
- MEYER, M., PINGAUD, H., ENJALBERT, M., 1993a, "An investigation in food process simulation using data reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 17, pp. S257-S262.
- MINGFANG, K., BINGZHEN, C., BO, L., 2000, "An Integral to Dynamic Data Rectification", *Computers & Chemical Engineering*, v.24, pp. 749-753.
- MOORE JR., M. J., 1996, *Polypropylene Handbook*. Hanser Publications. New York.
- MORAD, K., YOUNG, B. R., SVRCEK, W. Y., 2005, "Rectification of plant measurements using a statistical framework", *Computers & Chemical Engineering*.
- MUSKE, K., EDGARD, T. F., 1998, Capitulo 6 Nonlinear State Estimation. Prentice Hall New Jersey
- NARASIMHAN, S., HARIKUMAR, P., 1993, "Method to incorporate bounds in data reconciliation and gross error detection - i. the bounded data reconciliation problem", *Computers & Chemical Engineering*, v. 17, pp. 1115-1120.
- NARASIMHAN, S., JORDACHE, C., 2000, "Data Reconciliation and Gross Error Detection", *Gulf Publishing*, Houston, Texas..
- NARASIMHAN, S., MAH, R.S.H., 1987, "Generalized Likelihood Ratio Method for Gross Error Detection", *AIChE Journal*, v. 33, pp.1514-1521.
- NASCIMENTO, C.A.O. e GIUDICI, R., 1998, "Neural Network Based Approach for Optimization Applied to an Industrial Nylon-6,6 Polymerization Process", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp. S595-S600.
- NOGITA, S., 1972, "Statistical test and Adjustment of Process Data", *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 11, pp.197-203.
- NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L.; LOBÃO, M.W., SANTOS, T.J., 1993, *Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- OLIVEIRA JUNIOR, A. M., PINTO, J.C., LIMA, E. L., 2004a, A Importância da Detecção de Erros Grosseiros nos Processos Industriais. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, Brasil.

- OLIVEIRA JUNIOR, A. M., PINTO, J.C., LIMA, E. L., 2004b, Uma Proposta de Classificação de Variáveis no Mundo da Reconciliação de Dados de Processos Industriais. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, Brasil.
- OLIVEIRA JÚNIOR, A.M., PINTO, J.C., 1999, *Analysing the dynamic behavior os XS from actual data sets obtained in Duque de Caxias*, In: Internal Report, Polibrasil Resinas S.A.
- ÖZYURT, D. B., PIKE, R. W., 2004, "Theory and Practice of Simultaneous Data Reconciliation and Gross Error Detection for Chemical Process", *Computers & Chemical Engineering*, v. 28, pp. 381-402.
- PAGES, A., PINGAUD, H., MEYER, M., 1994, "A Strategy for Simultaneous Data Reconciliation and Parameter Estimation on Process Flowsheets", *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, pp. S223-S227.
- PAGES, A., PINGAUD, H., MEYER, M., JOULIA, X, 1996, "From Process Simulation to General Estimation ", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp. 1413-1424.
- PENLIDIS, A., 1994, "Polymer Reaction Engineering: From Reaction Kinetics to Polymer Reactor Control", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 72(06), pp. 385-391.
- PENLIDIS, A., PONNUSWAMY, S. R., KIPARISSIDES, C., O'DRISCOLL, K.F., 1992, "Polymer reaction Engineering: Modeling Considerations for Control Studies", *The Chemical Engineering Journal*, v. 50, pp. 95-107.
- PIERUCCI, S., FARAVELLI, T., BRANDANI, P., 1994, "Project for on-line reconciliation and optimization of an olefin plant", *Computers & Chemical Engineering*, v. 18, pp. S241-S246.
- PLACIDO, J., LOUREIRO, L.V., 1998, "Industrial Application of Data Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, pp. S1035-S1038.
- POLIC, A. L., LONA, L. M. F., DUEVER, T. D., PENLIDIS, A., 2004, "A Protocol for the Estimation of Parameters in Process Models: Case Studies with Polymerization Scenarios," *Macromolecular Theory And Simulation* , v. 13, pp. 115-132.
- PRATA, D. M., 2005, *Reconciliação de dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- RAGHUNATHAN, A. U., PÉRES-CORREA, J. R., BIEGLER, L. T., 2003, "Data Reconciliation in Flux Balance Analysis", *Biotechnology & Bioengineering*, v.84, pp. 700-709.
- RAGOT, J., MAQUIN, D., BLOCH, G., GOMOLKA, W., 1990, "Observability and Variables Classification in Bilinear Process", *Journal of Automatic Control-Journal A*, v.31, pp. 17-23.

- RAMAMURTHI, Y.; SISTU, P. B., BEQUETTE, P. W., 1993, "Control-Relevant Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation", *Computers & Chemical Engineering*, v.17, pp. 41-59.
- RAO, C. V., RAWLINGS, J. B., 2002, "Constrained Process Monitoring: Moving-Horizon Approach", *AIChE Journal*, v. 48, pp.97-109.
- RAY, W. H., 1972, "On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors", *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry*, v. C08(01), pp. 01-56, 1972.
- RAY, W.H., 1981, *Advanced Process Control*. 1 Ed. New York. McGraw-Hill.
- RAY, W.H., VILLA, C.M., 2000, "Nonlinear Dynamics Found in Polymerization Processes – a Review". *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 275-290.
- REILY, P. M., PATINO-LEAL, H., 1981, "A Bayesian Study of the Error-in-variables Model", *Technometrics*, v. 23, pp. 221-229.
- RIPPS, D. L., 1965, "Adjustment of Experimental Data" , *Process Control and Applied Mathematics*, v. 61, pp. 8-13.
- ROBERTSON, D., LEE, J.H., RAWLINGS, J. B., 1996, "A Moving Horizon-based Approach for Least Square Estimation", *AIChE Journal*, v. 41, pp. 1712-1722.
- ROMAGNOLI, J.A., GANI, R., 1983, "Studies of Distributed Parameter Systems: Decoupling the State-Parameter Estimation Problem", *Chemical Engineering Science*, v. 38, pp. 1831-1843.
- ROMAGNOLI, J.A., SANCHEZ, M.A., 2000, *Data processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*. Process System Engineering. Vol. 2. Academic Press. London.
- ROMAGNOLI, J.A., STEPHANOPOULOS, G., 1980, "On the Rectification of Measurement Errors for Complex Chemical Plants – Steady state Analysis", *Chemical Engineering Science*, v. 35, pp. 1067-1081.
- ROMAGNOLI, J.A., STEPHANOPOULOS, G., 1981, "Rectification of Process Measurement data in the Presence of Gross Errors", *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 1849-1863.
- RUSSO, L.P., YOUNG, R. E., 1999, "Moving-Horizon State Estimation Applied to an Industrial Polymerization Process", Proceedings of the American Control Conference. San Diego, California.

- SANCHEZ, M., ROMAGNOLI, J.A., 1996, "Use of Orthogonal Transformations in Data Classification – Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp. 483-493.
- SANCHEZ, M.; BANDONI, A., ROMAGNOLI, J.A., 1992, "PLADAT: A Package for Process Variable Classification and Plant Data Reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp. S499-S506.
- SANCHEZ, M.; ROMAGNOLI, J.A., JIANG, Q., BAGAJEWICZ, M., 1999, "Simultaneous Estimation of Biases and Leaks in Process Plants", *Computers & Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 841-857.
- SAYER, C., LIMA, E.L. e PINTO, J.C., 1997, "Dynamic Modeling of SBR Emulsion Polymerization Reactors Refrigerated by Thermosyphons", *Chemical Engineering Science*, v 52, pp. 341-356.
- SCHWAAB, M., 2005, *Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimação de Parâmetros*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SCHWETLICK, H., TILLER, V., 1985, "Numerical Methods for Estimating Parameters in Nonlinear Models with Errors in the Variable", *Technometrics*, v. 27, pp. 17-27.
- SEAVEY, K. C., KHARE, N. P., LIU, Y. A., WILLIAMS, T. N., CHEN, C.-C. , 2003, "A New Phase-Equilibrium Model for Simulating Nylon-6 Polymerization Processes", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 2, pp. 3900-3999.
- SERTH, R.W., HEENAN, W.A., 1986 "Gross errors detection and data reconciliation in steam-metering systems", *AIChE Journal*, v. 32, pp. 733-742.
- SILVA, C. M., 2003, *Otimização Multiobjetivo de Processos Químicos por Estratégias Evolucionárias*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SILVA, F., PINTO, J.C., 1999a, *Modeling XS Dynamics in the LIPP Process. A conjectural Model*, In: Internal Report, Polibrasil Resinas S.A.
- SILVA, F., PINTO, J.C., 1999b, *Stochastic Simulation of the Liquid Bleed Operation*, In: Internal Report, Polibrasil Resinas S.A.
- SIROHI, A., CHOI, K.Y., 1996, "On-Line Parameter Estimation in a Continuous Polymerization Process", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 35, pp.1332-1343.
- SODERSTROM, T. A., EDGARD, T. F., RUSSO, L. P., YOUNG, R. E., 2000, "Industrial Application of a Large-Scale Dynamic Data reconciliation Estrategy", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 39, pp.1683-1693.

- SOROUSH, M., 1997, "Nonlinear State-Observer Design with Application to Reactors", *Chemical Engineering Science*, v. 52(03), pp. 387-404.
- SOROUSH, M., 1998, "State and Parameter Estimations and Their Applications in Process Control", *Computers & Chemical Engineering*, v. 23, pp. 229-245.
- STADTHERR, M. A., GIFFORD, W. A., SCRIVEN, L. E., 1974, "Efficient Solution of Sparse Sets of Design Equations". *Chemical Engineering Science*, v. 29, pp. 1025-1034.
- STANLEY, G.M., MAH, R. S. H., 1977, "Estimation of Flows and temperatures in process networks", *AIChE Journal*, v. 23, pp. 642-650.
- STANLEY, G.M., MAH, R. S. H., 1981a, "Observability and Redundancy Classification in Process Networks", *Chemical Engineering Science*, v. 12, pp. 1941-1954.
- STANLEY, G.M., MAH, R. S. H., 1981b, "Observability and Redundancy in Process Data Estimation", *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 259-272.
- SUNDE, S., BERG, O, 2003, "Data Reconciliation and Fault Detection by Means of Plant-wide Mass and Energy Balances", *Progress in Nuclear Energy*, v. 43, pp. 97-104.
- TAKIYAMA, H., NAKA, Y., O'SHIMA, E., ADRIANI, A., 1991, "Sensor-based data reconciliation method and application to the pilot plant", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 24, pp. 339-346.
- TAMHANE, A.C., MAH, R.S., 1985, "Data Reconciliation and Gross error detection in Chemical Process Networks", *Technometrics*, v. 27, pp. 409-422.
- TERRY, P. A., HIMMELBLAU, D.M., 1993, "Data rectification and gross error detection in a steady state process via artificial neural networks", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 32, pp. 3020-3027.
- THORNHILL, N. F., CHOUDHURY, M. A. A. S., SHAH, S. L., 2004, "The impact of Compression on Data-driven Process Analyses", *Journal of Process Control*, v. 14, pp. 389-398.
- TJOA, I.B., BIEGLER, L.T., 1991a, "Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Parameter Estimation of Differential-Algebraic Equation Systems", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 30, pp. 376-385.
- TJOA, I.B., BIEGLER, L.T., 1991b, "Simultaneous Strategy for Data Reconciliation and Gross Error Detection of Nonlinear Systems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 15, pp. 679-690.
- TJOA, I.B., BIEGLER, L.T., 1992, "Reduced Successive Quadratic Programming Estrategy for Errors-in-Variables Estimation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 16, pp. 523-533.

- TONG, H., CROWE, C.M., 1995, "Detection of Gross Errors in Data Reconciliation by Principal Component Analysis", *AIChE Journal*, v. 41, pp. 1712-1722.
- TOSUN, G., 1992, "A Mathematical Model of Mixing and Polymerization in a Semibatch Stirred-Tank Reactor", *AIChE Journal*, v 38, pp. 425-437.
- VACHHANI, P., RENGASWAMY, R., VENKATASUBRAMANIAN, V., 2001, "A Framework for Integrating Diagnostic Knowledge with Nonlinear Optimization for Data Reconciliation and Parameter Estimation in Dynamic Systems", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2133-2148.
- VÁCLAVEK, V., 1969, "Studies on System Engineering – III optimal Choice of The Balance Measurements in Complicated Chemical Engineering Systems", *Chemical Engineering Science*, v. 24, pp. 947-955.
- VÁCLAVEK, V., LOUCKA, M., 1976, "Selection of Measurements necessary to Achieve Multicomponent Mass Balances in Chemical Plant", *Chemical Engineering Science*, v. 31, pp. 1109-1205.
- VEGA, M.P., LIMA, E.L. e PINTO, J.C., 1997, "Modeling and Control of Tubular Solution Polymerization Reactors", *Computers & Chemical Engineering*, v. 21, pp. 1049-1054.
- VIEIRA, R.A.M., EMBIRUÇU, M., SAYER, C., PINTO, J.C., LIMA, E.L., 2003, "Control Strategies for Complex Chemical Process. Applications in polymerization process", *Computers & Chemical Engineering*, v. 27, pp. 1307-1327.
- VIEIRA, R.C.; BISCAIA Jr., E.C., 2001, "Direct Methods for Consistent Initialization of DAE Systems", *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, pp. 1299-1311.
- WANG, F.S.; SHIEH, T.L., 1997, "Extension of Iterative Dynamic Programming to Multiobjective Optimal Control Problems". *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 36, pp. 2279-2286.
- WEISS, G.H., ROMAGNOLI, J.A., ISLAM, K.A., 1996, "Data Reconciliation – An Industrial Case Study", *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, pp.1441-1449.
- WONGRATA, W. SRINOPHAKUN, T.,SRINOPHAKUN, P., 2005, "Modified genetic algorithm for nonlinear data reconciliation", *Computers & Chemical Engineering*, v. 29, pp. 1059-1067.
- YANG, Y., TEN, R., JAO, L., 1995, "A Study of Gross Error Detection and Data Reconciliation in Process Industries", *Computers & Chemical Engineering*, v. 19, pp. S217-S222.
- YIP, W.S., MARLIN, T.E., 2002, "Multiple data sets for model updating in real-time operations optimization", *Computers & Chemical Engineering*, v. 26, pp. 1345-1362.

ZHANG, P., RONG, G., WANG, Y., 2001, "A New Method of Redundancy Analysis in Data Reconciliation and its Application", *Computers & Chemical Engineering*, v. 25, pp. 941-949.

APÊNDICE I - Síntese de Amônia

Na Agricultura existe a necessidade de fornecer nutrientes ao solo, para manter a atividade produtiva e evitar o esgotamento. Um dos nutrientes básicos para os vegetais é o nitrogênio, que é fundamental na produção de proteínas. Algumas plantas conseguem fixar o nitrogênio para as suas necessidades diretamente do ar. Entretanto, a maioria delas somente consegue absorver o nitrogênio se ele estiver “fixado”, isto é, quimicamente ligado a outros átomos inorgânicos. Atualmente, as necessidades do “nitrogênio fixado” são providas com a amônia e produtos derivados da mesma. A fabricação de Amônia é o ponto de partida essencial de todos os fertilizantes nitrogenados.

Apesar da importância da amônia na agricultura atualmente, a história da fabricação da amônia é relativamente recente. Ela foi há cerca de 200 anos identificada como composto químico constituído de hidrogênio e nitrogênio. A primeira planta comercial começou a operar em 1914 - uma unidade de 30 t/dia. Da primeira planta a indústria de amônia evoluiu para a condição atual de um dos produtos químicos mais importantes e mais produzidos no mundo. A capacidade de produção da planta encontra-se na Tabela I.1.

Tabela I.1 - Capacidade de produção de Camaçari e Laranjeiras

Produtos	Capacidade de produção	
	t/dia	t/ano
<i>Camaçari</i>		
Amônia	1.500	495.000
Uréia	1.500	495.000
Ácido Nítrico Diluído	110	36.300
Ácido Nítrico Concentrado	110	36.300
Gás Carbônico	1.875	618.750
<i>Laranjeiras</i>		
Amônia	1.250	412.500
Uréia	1.800	594.000
Gás Carbônico	1.536	506.880

Fonte: FAFEN-SE

A essência do processo de síntese de amônia pode ser visualizada no diagrama da Figura I.1. As principais matérias-primas para este processo são: gás natural (cujo componente predominante é o metano), ar atmosférico e vapor de água. Um processo de reforma catalítica a alta pressão produz o hidrogênio empregado na síntese de amônia líquida, anidra, juntamente com o nitrogênio do ar atmosférico.

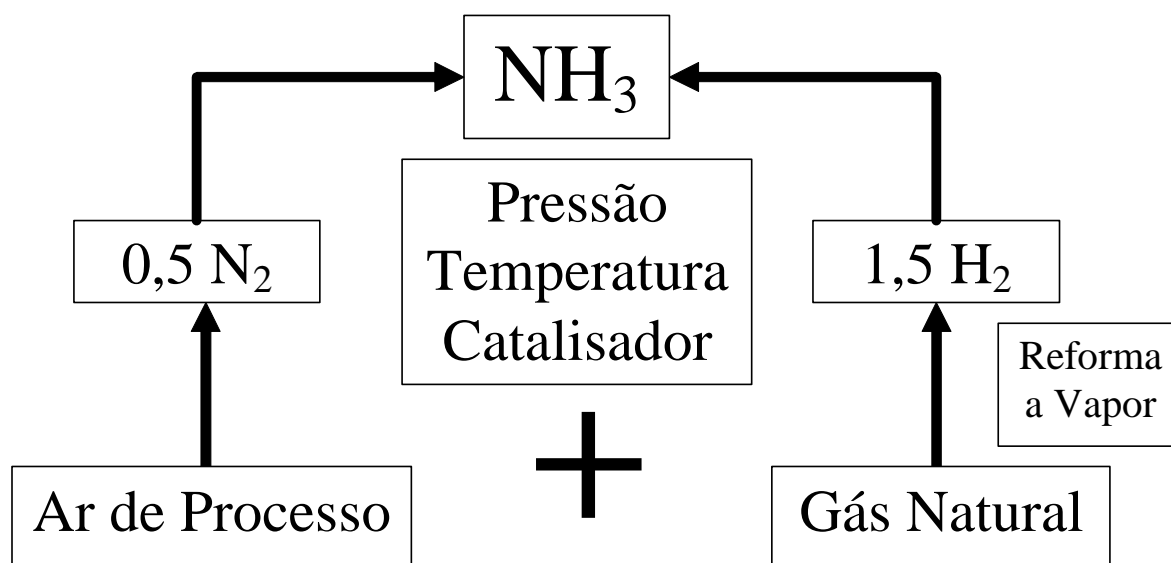


Figura I.1. Diagrama indicativo do processo de síntese de amônia.

A síntese de amônia requer hidrogênio, nitrogênio e um reator para converter esses gases em amônia. A fonte de nitrogênio é o ar atmosférico, e o hidrogênio provém do gás natural, com a reforma a vapor. As diferentes etapas e operações que integram o processo de produção de amônia líquida, anidra, compreendem as seguintes etapas de processamento:

- Preparação do gás de processo impuro (sistema de reforma a vapor):
 - Compressão e dessulfurização do gás de alimentação;
 - Reforma primária;
 - Reforma secundária;
 - conversão de CO a CO_2 .
- Purificação do gás de processo:
 - Remoção do CO_2 ;

- Conversão do CO e traços restantes de CO₂ (óxidos totais) por metanação (sistema de reforma a vapor).
- Síntese (produção) da amônia líquida (sistema de síntese de amônia):
 - Compressão do gás de síntese;
 - Conversão do gás de síntese em amônia;
 - Separação de amônia líquida do gás de síntese (condensação);
 - Recuperação do gás de purga.

A amônia em estado gasoso possui um odor picante e fortemente penetrante. É incolor e não apresenta sensibilidade à luz. As suas principais propriedades físico-químicas são as seguintes:

Fórmula química	NH ₃ .
Peso Molecular	17,3.
Ponto de ebulição a 1 atm.....	- 33,5°C.
Ponto de Solidificação a 1 atm	- 77,7°C.
Solubilidade na água a 25°C e 1 atm	0,456g NH ₃ /g
Limite de explosividade no ar, vol. %	16 a 25
Temperatura de auto-ignição	651°C

A amônia em fase gasosa não é intensamente combustível. O seu limite de inflamabilidade no ar seco é de 16 a 25 % em volume e a temperatura de ignição é elevada. Torna-se mais explosiva se a mistura contiver gases combustíveis, como o hidrogênio, ou então em misturas com concentrações elevadas de oxigênio. A combustão da amônia produz chamas menores do que para os combustíveis orgânicos e não são muito luminosas, devida à ausência de carbono. Contudo, queima intensamente em atmosfera de oxigênio. A reação de amônia líquida com a água é exotérmica, com formação de hidróxido de amônia. O hidróxido de amônia tem características alcalinas e é o responsável pela corrosão do cobre, zinco, prata e muitas das suas ligas.

APÊNDICE II- Fluxogramas dos circuitos de água

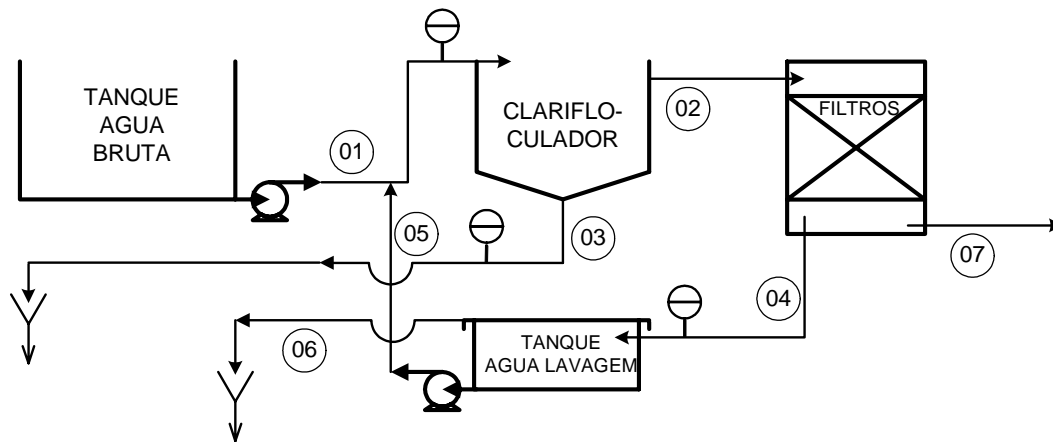


Figura II.1. Sistema de produção de água clarificada como matéria prima para produção de água de resfriamento, de água desmineralizada e para atender serviços.

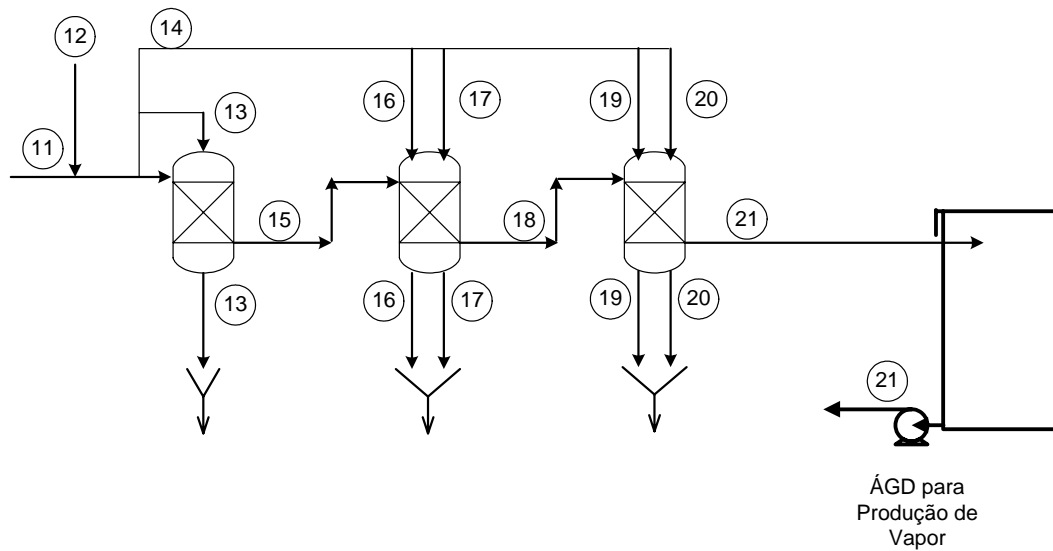


Figura II.2. Sistema de produção de água desmineralizada para atender à geração de vapor

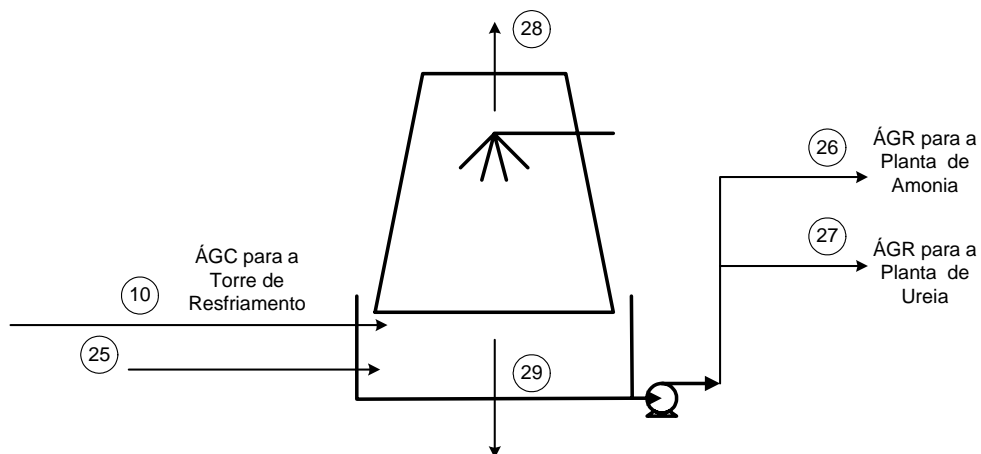


Figura II.3. Sistema de produção de água de resfriamento para atender a planta com utilidades frias.

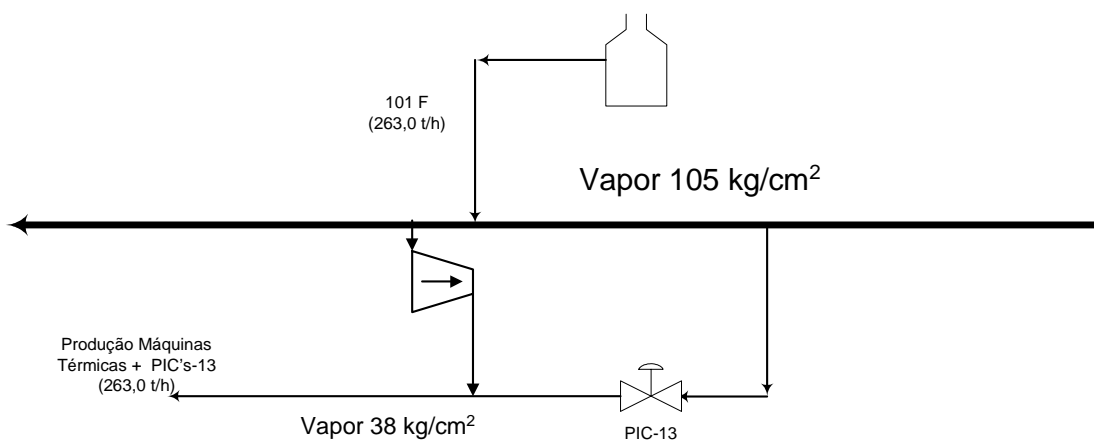


Figura II.4. Sistema de produção de vapor para atender a planta com utilidades quentes, utilização em máquinas e operações do processo

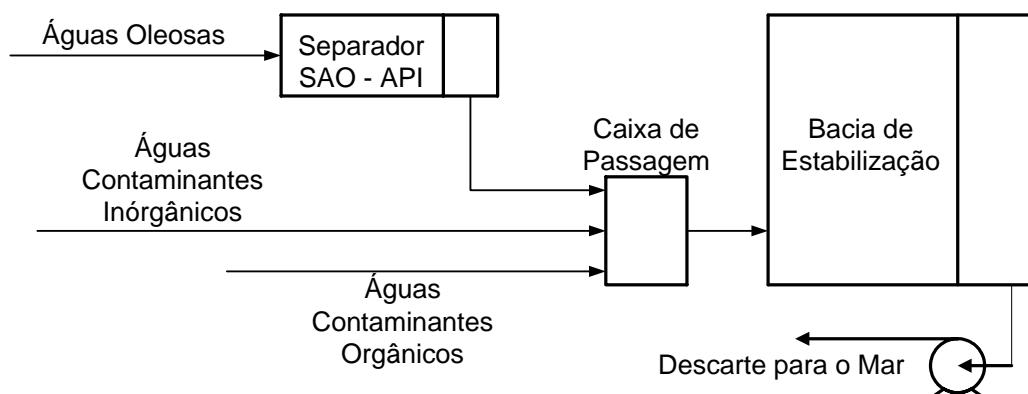


Figura II.5. Sistema de estabilização de efluentes para envio a corpos receptores ou para estações de tratamento de efluentes

APÊNDICE III- O Polipropileno

Os polímeros se distinguem entre si pelo grau de diferenciação, escala de produção e nível de consumo e, conseqüentemente, valor agregado. Assim, de uma maneira geral, os materiais poliméricos podem ser subdivididos em três grandes grupos: polímeros para usos gerais (*commodities*), polímeros para usos específicos (*quasi-commodities*) e polímeros de alto desempenho (especialidades). Polímeros tipo *commodities* são aqueles produzidos em grande escala, têm baixo valor agregado e são consumidos em grandes quantidades (Ex: polipropileno). Os chamados polímeros *quasi-commodities* são também produzidos em grande escala, porém em nível mais baixo do que as *commodities*. Contudo, *quasi-commodities* apresentam desempenhos diferenciados e propriedades que os fazem ser ideais em determinadas aplicações. Já os polímeros de especialidades são aqueles que apresentam alto desempenho em algum sentido específico e são produzidos em escalas de pequeno porte, com propriedades bem definidas e com alto valor agregado.

Desde a sua introdução em 1954, o polipropileno (PP) se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas da atualidade, sendo hoje a resina polimérica que apresenta o maior crescimento de participação no mercado. Por outro lado, o polipropileno hoje se coloca ao lado do ABS numa zona de transição entre os plásticos de grande consumo e os plásticos de engenharia. A produção nacional de polipropileno tem também uma importância estratégica, por ser um grande consumidor de propeno, gerado nas centrais petroquímicas que utilizam nafta como insumo básico.

O polipropileno obteve um crescimento fenomenal no mundo, tanto em termos de produção como de uso, ao longo da segunda metade do século 20. Dos anos sessenta até a crise de petróleo no início dos anos 1970, a taxa de crescimento era próxima de 25% anualmente. Durante o período de meados da década de 70 até o final da década de 90, a taxa de consumo aumentou anualmente a uma taxa entre 7% e 12%. Esta taxa alta de crescimento no consumo de PP requereu uma capacidade de produção que atendesse a demanda crescente. Apesar da capacidade instalada variar tipicamente entre 85 e 98% em períodos de pico, a maior parte do tempo havia um equilíbrio entre consumo e demanda.

Porém, durante a segunda metade dos anos 90, muitas companhias investiram no aumento da capacidade da indústria de poliolefinas.

O PP é um polímero extremamente versátil. Possui diversas qualidades, como excelente resistência química, boas propriedades mecânicas e baixo custo, que faz com que seja o polímero escolhido para várias aplicações, como pode ser visto na Tabela III.1.

Tabela III.1. Principais aplicações de polipropileno

S e t o r e s d e T r a n s f o r m a ç ã o			
EMBALAGENS	TÊXTIL	AUTOMOBILÍSTICO	CONSUMO DOMÉSTICO E OUTROS
<u>Ráfia</u> Sacaria	<u>Ráfia</u> Base p/ tapetes	<u>Ráfia</u> -	<u>Ráfia</u> Plasticultura
<u>Filmes</u> Embalagens para: -ind. alimentícia (convencional e biorientados) -confeções (convencional) -cigarros (biorientados)	<u>Filmes</u> não há	<u>Filmes</u> não há	<u>Filmes</u> não há
<u>Extrusão</u> Potes e copos p/ind. alimentícia Fitas de arquear	<u>Extrusão</u> não há	<u>Extrusão</u> Chapas termoformadas p/ consoles e painéis	<u>Extrusão</u> Monofilamentos Tubos e chapas
<u>Fibras</u> Embalagens para hortigranjeiros	<u>Fibras</u> Fibras cortadas e filamentos contínuos p/ artigos têxteis	<u>Fibras</u> Carpets e revestimento interno de laterais	<u>Fibras</u> não há
<u>Injeção</u> Potes e tampas p/ ind. alimentícia, farmacêutica e cosméticos Caixas p/ embalagens industriais	<u>Injeção</u> Carretéis e cones para embobinamento de fios Componentes p/ equipamentos	<u>Injeção</u> Componentes para interiores e exteriores Peças técnicas	<u>Injeção</u> Móveis, eletrodomésticos e utilidades domésticas Eletro-eletrônica Seringas
<u>Sopro</u> Potes e frascos p/ ind. alimentícia e farmacêutica Frascos p/ óleo motor	<u>Sopro</u> não há	<u>Sopro</u> não há	<u>Sopro</u> Utilidades domésticas

As principais características do polipropileno no tocante a sua alta aceitação e crescimento significativo são:

- alta rigidez, baixo peso específico (especialmente quando orientado) e resistência às altas temperaturas (ponto de fusão em torno de 170° C);

- propriedades mecânicas adequadas, quando reforçado, e suficientes para competir, em várias aplicações, com plásticos de engenharia que apresentam um maior custo;
- boas propriedades que possibilitam uma fácil moldagem por injeção; pode ser estirado e orientado, característica fundamental para produção de fibras e filmes orientados.

As desvantagens do polipropileno são, basicamente, a pouca resistência ao impacto em baixas temperaturas e a baixa resistência à oxidação. A primeira desvantagem pode ser minimizada através da mistura com polietileno de alta densidade (PEAD) ou copolímeros contendo eteno. Já a segunda desvantagem pode ser reduzida com o uso de novas tecnologias de transformação e formulação. A resina de polipropileno é convertida para os produtos finais basicamente por moldagem de injeção e pelo processo de extrusão.

O polipropileno é obtido através da polimerização do gás propeno (que é o monômero), utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta. A matéria-prima básica (monômero) é o propeno (ou propileno), que deve ter um alto nível de pureza (superior a 99,5% e isento de água, oxigênio, dióxido de carbono, hidrogênio, enxofre e acetileno, que podem envenenar os catalisadores empregados). As polimerizações de propeno com catalisadores Ziegler-Natta são bastante difíceis de serem conduzidas, devido à pureza requerida das matérias-primas. A atividade e o decaimento do catalisador dependem das relações molares entre catalisador, co-catalisador, doador de elétrons e concentração de hidrogênio. Assim, o propeno - grau polímero pode custar de US\$ 4 a 5/kg a mais em relação ao propeno - grau químico (ABIQUIM, 2005). Normalmente é usado um catalisador de $MgCl_2/TiCl_4$ altamente ativo, satisfatório para polimerização. O catalisador contém benzoato de etila (BE) como doador interno de elétrons e é usado conjuntamente com o p-etoxibenzoato de etila (PEEB) como doador externo de elétrons, além do trietilalumínio (TEA) como co-catalisador. Depois de um período na qual o catalisador é ativado pelo co-catalisador, o catalisador alcança seu máximo de atividade e, depois disso, segue o comportamento típico de decaimento de um catalisador Ziegler-Natta que se deteriora após um certo tempo.

A remoção do catalisador do produto e a separação do polímero atático são requeridas para obtenção de um produto adequado (MOORE, 1996). Com o desenvolvimento dos catalisadores de alta atividade, os processos foram simplificados. Os

principais processos de polimerização são os processos em solução, em suspensão em um solvente (*slurry*), em massa (*bulk*); e em fase gasosa, sendo este o de tecnologia mais moderna. Antes da década de 80, a polimerização em suspensão era o processo mais usado na produção de polipropileno. Uma variante importante deste é utilizado no processo *Spheripol* (Figura III.1) - o dominante atualmente. Porém, as tecnologias de produção de polipropileno constituem uma combinação da tecnologia de processo com a tecnologia de catalisador.

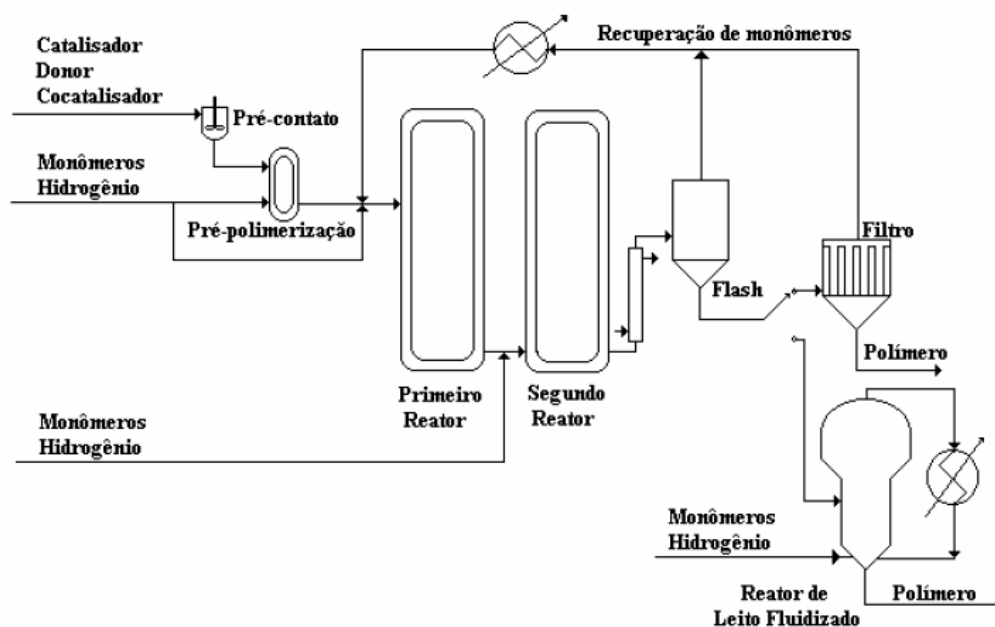


Figura III.1. Processo Spheripol de produção de de polipropileno

APÊNDICE IV- Modelo com uma amostragem

Quadro IV.1. Distribuição das variáveis por equação aplicada no algoritmo de identificação estrutural

Equação	Variáveis
$\frac{dPa}{dt} = m_e \cdot w_a - \left(\frac{Pa}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga}$	$t, w_a, Pa, m_e, Pe, m_{purga}$ $Pa_{(0)}, m_{e(0)}, Pe_{(0)}, m_{purga(0)}$
$\frac{dPe}{dt} = m_e \cdot (1 - w_a) - R_{pol} - \left(\frac{Pe}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga}$	$t, w_a, Pa, m_e, Pe, m_{purga}, R_{pol}$ $Pa_{(0)}, m_{e(0)}, Pe_{(0)}, R_{pol(0)}, m_{purga(0)}$
$\frac{dPol}{dt} = R_{pol} - m_{pol}$	t, Pol, m_{pol}, R_{pol} $Pol_{(0)}, R_{pol(0)}, m_{pol(0)}$
$R_{pol} = K_p \cdot \left(\frac{Cat \cdot Pe}{M} \right)$	R_{pol}, K_p, Cat, Pe, M
$R_{pol(0)} = K_p \cdot \left(\frac{Cat_{(0)} \cdot Pe_{(0)}}{M_{(0)}} \right)$	$R_{pol(0)}, K_p, Cat_{(0)}, Pe_{(0)}, M_{(0)}$
$\frac{dCat}{dt} = m_{Cat} - \left(\frac{Cat}{Pol} \right) \cdot m_{pol} - K_d \cdot Cat$	$t, Cat, Pol, m_{Cat}, m_{pol}, K_d$ $Cat_{(0)}, Pol_{(0)}, m_{Cat(0)}, m_{pol(0)}$
$\frac{dPEEB}{dt} = m_{PEEB} - \left(\frac{PEEB}{Pol} \right) \cdot m_{pol}$	$t, PEEB, Pol, m_{PEEB}, m_{pol}$ $PEEB_{(0)}, Pol_{(0)}, m_{PEEB(0)}, m_{pol(0)}$
$\frac{dTEA}{dt} = m_{TEA} - \alpha \cdot \left(\frac{TEA}{Pe + Pa} \right) \cdot m_{purga} - (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{TEA}{Pol} \right) \cdot m_{pol}$	$t, TEA, Pol, \alpha, Pa, m_{TEA}, Pe, m_{purga}, m_{pol}$ $Pa_{(0)}, TEA_{(0)}, Pol_{(0)}, m_{TEA(0)}, Pe_{(0)}, m_{purga(0)}, m_{pol(0)}$
$V = \left(\frac{Pa}{\rho_a} + \frac{Pe}{\rho_e} + \frac{Pol}{\rho_{pol}} \right)$	$V, Pa, Pe, Pol, \rho_a, \rho_e, \rho_{pol}$

Equação	Variáveis
$V_{(0)} - \left(\frac{Pa_{(0)}}{\rho_{a_{(0)}}} + \frac{Pe_{(0)}}{\rho_{e_{(0)}}} + \frac{Pol_{(0)}}{\rho_{pol_{(0)}}} \right) = 0$	$V_{(0)}, Pa_{(0)}, Pe_{(0)}, Pol_{(0)}, \rho_{a_{(0)}}, \rho_{e_{(0)}}, \rho_{pol_{(0)}}$
$V(L) = \begin{cases} V = 2.300 \cdot 10^4 + [(L - 16.5\%) \cdot 1.544 \cdot 10^3] \\ V = 9.088 \cdot 10^4 \cdot [1.060 \cdot 10^{-2} \cdot (L) + 2.870 \cdot 10^{-4} \cdot (L)^2] \end{cases}$	V, L
$V_{(0)} = V(L_{(0)})$	$V_{(0)}, L_{(0)}$
$\frac{d(XS)}{dt} = \frac{R_{pol}}{Pol} \cdot \left[XS^R + K_{xs} \cdot \left(\frac{TEA}{PEEB} - 1 \right) - XS \right]$	$t, XS, Pol, XS^R, TEA, R_{pol}, PEEB, K_{xs}$ $TEA_{(0)}, XS_{(0)}, Pol_{(0)}, R_{pol_{(0)}}, PEEB_{(0)}$
$\frac{dN}{dt} = \frac{R_{pol}}{M_n^I} - \frac{m_{pol}}{M_n^{ac}}$	$t, N, m_{pol}, R_{pol}, M_n^I, M_n^{ac}$ $N_{(0)}, R_{pol_{(0)}}, m_{pol_{(0)}}, M_{n_{(0)}}^I, M_{n_{(0)}}^{ac}$
$M_n^I = PMPe \cdot \frac{1}{\gamma + C \cdot \left(\frac{Pe}{Pa + Pe} \right) \cdot (PH_2)}$	$M_n^I, \gamma, C, Pa, Pe, PH_2$
$M_n^{ac} = \frac{Pol}{N}$	M_n^{ac}, Pol, N
$M_w^{ac} = PD \cdot M_n^{ac}$	M_w^{ac}, PD, M_n^{ac}
$M_{n_{(0)}}^I = PMPe \cdot \frac{1}{\gamma + C \cdot \left(\frac{Pe_{(0)}}{Pa_{(0)} + Pe_{(0)}} \right) \cdot (PH_2)_{(0)}}$	$M_{n_{(0)}}^I, \gamma, C, Pa_{(0)}, Pe_{(0)}, PH_{2(0)}$
$M_{n_{(0)}}^{ac} = \frac{Pol_{(0)}}{N_{(0)}}$	$M_{n_{(0)}}^{ac}, Pol_{(0)}, N_{(0)}$

Equação	Variáveis
$M_{w(0)}^{ac} = PD \cdot M_{n(0)}^{ac}$	$M_{w(0)}^{ac}, PD, M_{n(0)}^{ac}$
$MI = K_0 \cdot (M_w^{ac})^\lambda$	$MI, K_0, M_w^{ac}, \lambda$
$MI_{(0)} = K_0 \cdot (M_{w(0)}^{ac})^\lambda$	$MI_{(0)}, K_0, M_{w(0)}^{ac}, \lambda$
$Q_2 = m_e^A \cdot \lambda_e + m_e^A \cdot Cp_e \cdot (T - T_A) + m_e^B \cdot \lambda_e + m_e^B \cdot Cp_e \cdot (T - T_B)$	$Q_2, m_e^A, \lambda_e, Cp_e, T, T_A, m_e^B, T_B$
$Q_{2(0)} = m_{e(0)}^A \cdot \lambda_{e(0)} + m_{e(0)}^A \cdot Cp_{e(0)} \cdot (T_{(0)} - T_{A(0)}) + m_{e(0)}^B \cdot \lambda_{e(0)} + m_{e(0)}^B \cdot Cp_{e(0)} \cdot (T_{(0)} - T_{B(0)})$	$Q_{2(0)}, m_{e(0)}^A, \lambda_{e(0)}, Cp_{e(0)}, T_{(0)}, T_{A(0)}, m_{e(0)}^B, T_{B(0)}$
$\frac{dT}{dt} = \frac{m_e \cdot Cp_e \cdot (T_e^c - T) + m_{rec} \cdot Cp_e \cdot (T_e^{rec} - T) + (-\Delta H) \cdot R_{pol} - Q}{(Pa \cdot Cp_a + Pe \cdot Cp_e + Pol \cdot Cp_{pol})}$	$t, T, Pol, Pa, m_e, Pe, Cp_a, Cp_e, Cp_{pol}, T_e^c, T_e^{rec}, m_{rec}, \Delta H, R_{pol}, Q, Pa_{(0)}, T_{(0)}, Pol_{(0)}, m_{e(0)}, Pe_{(0)}, Cp_{a(0)}, Cp_{pol(0)}, Cp_{e(0)}, T_{e(0)}^c, T_{e(0)}^{rec}, m_{rec(0)}, R_{pol(0)}, Q_{(0)}$
$M = Pe + Pa + Pol$	M, Pe, Pa, Pol
$M_{(0)} = Pe_{(0)} + Pa_{(0)} + Pol_{(0)}$	$M_{(0)}, Pe_{(0)}, Pa_{(0)}, Pol_{(0)}$
$w_{pol} = \frac{Pol}{M}$	w_{pol}, Pol, M
$w_{pol(0)} = \frac{Pol_{(0)}}{M_{(0)}}$	$w_{pol(0)}, Pol_{(0)}, M_{(0)}$
$m_{lama} = \frac{m_{rec} + m_{purga}}{1 - w_{pol}}$	$m_{lama}, m_{rec}, m_{purga}, w_{pol}$
$m_{lama(0)} = \frac{m_{rec(0)} + m_{purga(0)}}{1 - w_{pol(0)}}$	$m_{lama(0)}, m_{rec(0)}, m_{purga(0)}, w_{pol(0)}$
$m_{pol} = m_{lama} \cdot w_{pol}$	$m_{pol}, m_{lama}, w_{pol}$

Equação	Variáveis
$m_{pol(0)} = m_{lama(0)} \cdot W_{pol(0)}$	$m_{pol(0)}, m_{lama(0)}, W_{pol(0)}$
$C_a = \frac{P_a}{P_a + P_e}$	C_a, P_a, P_e
$C_{a(0)} = \frac{P_{a(0)}}{P_{a(0)} + P_{e(0)}}$	$C_{a(0)}, P_{a(0)}, P_{e(0)}$
$PEEB_{(0)} = \frac{M_{(0)} - m_{PEEB}}{m_{lama}}$	$PEEB_{(0)}, M_{(0)}, m_{PEEB}, m_{lama}$
$T_w^s = \frac{Q_2 + m_w \cdot Cp_w \cdot T_w^e}{m_w \cdot Cp_w}$	$T_w^s, Q_2, m_w, Cp_w, T_w^e, m_w, Cp_w$
$T_{w(0)}^s = \frac{Q_{2(0)}(T_{(0)}) + m_{w(0)} \cdot Cp_{w(0)} \cdot T_{w(0)}^e}{m_{w(0)} \cdot Cp_{w(0)}}$	$T_{w(0)}^s, Q_{2(0)}, T_{(0)}, m_{w(0)}, Cp_{w(0)}, T_{w(0)}^e, m_{w(0)}, Cp_{w(0)}$
$\lambda_e = \lambda_e(T)$	λ_e, T
$\lambda_{a(0)} = \lambda_e(T_{(0)})$	$\lambda_{a(0)}, T_{(0)}$
$C_{p_e} = C_{p_e}(T)$	C_{p_e}, T
$C_{p_{e(0)}} = C_{p_e}(T_{(0)})$	$C_{p_{e(0)}}, T_{(0)}$
$C_{p_a} = C_{p_a}(T)$	C_{p_a}, T
$C_{p_{a(0)}} = C_{p_a}(T_{(0)})$	$C_{p_{a(0)}}, T_{(0)}$
$C_{p_{pol}} = C_{p_{pol}}(T)$	$C_{p_{pol}}, T$

Equação	Variáveis
$C_{p_{pol(0)}} = C_{p_{pol}}(T_{(0)})$	$C_{p_{pol(0)}}, T_{(0)}$
$C_{p_w} = C_{p_w}(T)$	C_{p_w}, T
$C_{p_{w(0)}} = C_{p_w}(T_{(0)})$	$C_{p_{w(0)}}, T_{(0)}$
$\rho_e = \rho_e(T)$	ρ_e, T
$\rho_{e(0)} = \rho_e(T_{(0)})$	$\rho_{e(0)}, T_{(0)}$
$\rho_a = \rho_a(T)$	ρ_a, T
$\rho_{a(0)} = \rho_a(T_{(0)})$	$\rho_{a(0)}, T_{(0)}$
$\rho_{pol} = \rho_{pol}(T)$	ρ_{pol}, T
$\rho_{pol(0)} = \rho_{pol}(T_{(0)})$	$\rho_{pol(0)}, T_{(0)}$

APÊNDICE V - Modelo com duas amostragens

Quadro V.1. Equações complementares da distribuição das variáveis por equação aplicada no algoritmo de identificação estrutural em dois instantes de tempo

	Equação *	Variáveis
3.100	$\frac{dPa}{dt} = m_e \cdot w_a - \left(\frac{Pa}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga}$	$t, t_2, w_a, Pa, m_e, Pe, m_{purga}$ $Pa_{(2)}, m_{e(2)}, Pe_{(2)}, m_{purga(2)}$
3.101	$\frac{dPe}{dt} = m_e \cdot (1 - w_a) - R_{pol} - \left(\frac{Pe}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga}$	$t, t_2, w_a, Pa, m_e, Pe, m_{purga}, R_{pol}$ $Pa_{(2)}, m_{e(2)}, Pe_{(2)}, R_{pol(2)}, m_{purga(2)}$
3.102	$\frac{dPol}{dt} = R_{pol} - m_{pol}$	$t, t_2, Pol, m_{pol}, R_{pol}$ $Pol_{(2)}, R_{pol(2)}, m_{pol(2)}$
3.103	$R_{pol(2)} = K_p \cdot \left(\frac{Cat_{(2)} \cdot Pe_{(2)}}{M_{(2)}} \right)$	$R_{pol(2)}, K_p, Cat_{(2)}, Pe_{(2)}, M_{(2)}$
3.104	$\frac{dCat}{dt} = m_{Cat} - \left(\frac{Cat}{Pol} \right) \cdot m_{pol} - K_d \cdot Cat$	$t, t_2, Cat, Pol, m_{Cat}, m_{pol}, K_d$ $Cat_{(2)}, Pol_{(2)}, m_{Cat(2)}, m_{pol(2)}$
3.105	$\frac{dPEEB}{dt} = m_{PEEB} - \left(\frac{PEEB}{Pol} \right) \cdot m_{pol}$	$t, t_2, PEEB, Pol, m_{PEEB}, m_{pol}$ $PEEB_{(2)}, Pol_{(2)}, m_{PEEB(2)}, m_{pol(2)}$
3.106	$\frac{dTEA}{dt} = m_{TEA} - \alpha \cdot \left(\frac{TEA}{Pe + Pa} \right) \cdot m_{purga} - (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{TEA}{Pol} \right) \cdot m_{pol}$	$t, t_2, TEA, Pol, \alpha, Pa, m_{TEA}, Pe, m_{purga},$ $m_{pol}, Pa_{(2)}, TEA_{(2)}, Pol_{(2)}, m_{TEA(2)}, Pe_{(2)},$ $m_{purga(2)}, m_{pol(2)}$
3.107	$V_{(2)} - \left(\frac{Pa_{(2)}}{\rho_{a(2)}} + \frac{Pe_{(2)}}{\rho_{e(2)}} + \frac{Pol_{(2)}}{\rho_{pol(2)}} \right) = 0$	$V_{(2)}, Pa_{(2)}, Pe_{(2)}, Pol_{(2)},$ $\rho_{a(2)}, \rho_{e(2)}, \rho_{pol(2)}$

* Adotou-se a seqüência da numeração de equações do Capítulo III para um melhor entendimento

	Equação	Variáveis
3.108	$V_{(2)} = V(L_{(2)})$	$V_{(2)}, L_{(2)}$
3.109	$\frac{d(XS)}{dt} = \frac{R_{pol}}{Pol} \cdot \left[XS^R + K_{xs} \cdot \left(\frac{TEA}{PEEB} - 1 \right) - XS \right]$	$t, t_2, XS, Pol, XS^R, TEA, R_{pol}, PEEB, K_{xs}, TEA_{(2)}, XS_{(2)}, Pol_{(2)}, R_{pol_{(2)}}, PEEB_{(2)}$
3.110	$\frac{dN}{dt} = \frac{R_{pol}}{M_n^I} - \frac{m_{pol}}{M_n^{ac}}$	$t, t_2, N, m_{pol}, R_{pol}, M_n^I, M_n^{ac}, N_{(2)}, R_{pol_{(2)}}, m_{pol_{(2)}}, M_{n_{(2)}}^I, M_{n_{(2)}}^{ac}$
3.111	$M_{n_{(2)}}^I = PMPe \cdot \frac{1}{\gamma + C \cdot \left(\frac{Pe_{(2)}}{Pa_{(2)} + Pe_{(2)}} \right)}$	$M_{n_{(2)}}^I, \gamma, C, Pa_{(2)}, Pe_{(2)}, PH_{2(2)}$
3.112	$M_{n_{(2)}}^{ac} = \frac{Pol_{(2)}}{N_{(2)}}$	$M_{n_{(2)}}^{ac}, Pol_{(2)}, N_{(2)}$
3.113	$M_{w_{(2)}}^{ac} = PD \cdot M_{n_{(2)}}^{ac}$	$M_{w_{(2)}}^{ac}, PD, M_{n_{(2)}}^{ac}$
3.114	$MI_{(2)} = K_0 \cdot (M_{w_{(2)}}^{ac})^\lambda$	$MI_{(2)}, K_0, M_{w_{(2)}}^{ac}, \lambda$
3.115	$Q_{2(2)} = m_{e_{(2)}}^A \cdot \lambda_{e_{(2)}} + m_{e_{(2)}}^A \cdot Cp_{e_{(2)}} \cdot (T_{(2)} - T_{A_{(2)}}) + m_{e_{(2)}}^B \cdot \lambda_{e_{(2)}} + m_{e_{(2)}}^B \cdot Cp_{e_{(2)}} \cdot (T_{(2)} - T_{B_{(2)}})$	$Q_{2(2)}, m_{e_{(2)}}^A, \lambda_{e_{(2)}}, Cp_{e_{(2)}}, T_{(2)}, T_{A_{(2)}}, m_{e_{(2)}}^B, T_{B_{(2)}}$
3.116	$\frac{dT}{dt} = \frac{m_e \cdot Cp_e \cdot (T_e^e - T) + m_{rec} \cdot Cp_e \cdot (T_e^{rec} - T) + (-\Delta H) \cdot R_{pol} - Q_2}{(Pa \cdot Cp_a + Pe \cdot Cp_e + Pol \cdot Cp_{pol})}$	$t, t_2, T, Pol, Pa, m_e, Pe, Cp_a, Cp_e, Cp_{pol}, T_e^e, T_e^{rec}, m_{rec}, \Delta H, R_{pol}, Q_2, Pa_{(2)}, T_{(2)}, Pol_{(2)}, m_{e_{(2)}}, Pe_{(2)}, Cp_{a_{(2)}}, Cp_{pol_{(2)}}, Cp_{e_{(2)}}, T_{e_{(2)}}^e, T_{e_{(2)}}^{rec}, m_{rec_{(2)}}, R_{pol_{(2)}}, Q_{2(2)}$
3.117	$M_{(2)} = Pe_{(2)} + Pa_{(2)} + Pol_{(2)}$	$M_{(2)}, Pe_{(2)}, Pa_{(2)}, Pol_{(2)}$

	Equação	Variáveis
3.118	$w_{pol(2)} = \frac{Pol_{(2)}}{M_{(2)}}$	$w_{pol(2)}, Pol_{(2)}, M_{(2)}$
3.119	$m_{lama(2)} = \frac{m_{rec(2)} + m_{purga(2)}}{1 - w_{pol(2)}}$	$m_{lama(2)}, m_{rec(2)}, m_{purga(2)}, w_{pol(2)}$
3.120	$m_{pol(2)} = m_{lama(2)} \cdot w_{pol(2)}$	$m_{pol(2)}, m_{lama(2)}, w_{pol(2)}$
3.121	$C_{a(2)} = \frac{P_{a(2)}}{P_{a(2)} + P_{e(2)}}$	$C_{a(2)}, P_{a(2)}, P_{e(2)}$
3.122	$PEEB_{(2)} = \frac{M_{(2)} - m_{PEEB(2)}}{m_{lama(2)}}$	$PEEB_{(2)}, M_{(2)}, m_{PEEB(2)}, m_{lama(2)}$
3.123	$T_{w(2)}^s = \frac{Q_{2(2)} + m_{w(2)} \cdot Cp_{w(2)} \cdot T_{w(2)}^e}{m_{w(2)} \cdot Cp_{w(2)}}$	$T_{w(2)}^s, Q_{2(2)}, m_{w(2)}, Cp_{w(2)}, T_{w(2)}^e$
3.124	$\lambda_{e(2)} = \lambda_e(T_{(2)})$	$\lambda_{e(2)}, T_{(2)}$
3.125	$C_{p_{e(2)}} = C_{p_e}(T_{(2)})$	$C_{p_{e(2)}}, T_{(2)}$
3.126	$C_{p_{a(2)}} = C_{p_a}(T_{(2)})$	$C_{p_{a(2)}}, T_{(2)}$
3.127	$C_{p_{pol(2)}} = C_{p_{pol}}(T_{(2)})$	$C_{p_{pol(2)}}, T_{(2)}$
3.128	$C_{p_{w(2)}} = C_{p_w}(T_{(2)})$	$C_{p_{w(2)}}, T_{(2)}$
3.129	$\rho_{e(2)} = \rho_e(T_{(2)})$	$\rho_{e(2)}, T_{(2)}$
3.130	$\rho_{a(2)} = \rho_a(T_{(2)})$	$\rho_{a(2)}, T_{(2)}$
3.131	$\rho_{pol(2)} = \rho_{pol}(T_{(2)})$	$\rho_{pol(2)}, T_{(2)}$

APÊNDICE VI: Tabela VI.2. Conjunto B de dados industriais (Fonte : SUZANO PETROQUIMICA)

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	L	M	N	O	P	Q	R	T	U	V	X	Y	Z
30.333	1.103	27029.17	27404.56	576.992	2.091	2.444	1.992	68795.86	71577.14	1243250	289.5	320.15	306.15	309.15	298.55	0.0924	26452.18	64.33	4.6222	7.9622	341.304	307.75
30.417	1.0948	27462.61	27587.02	577.086	2.132	2.442	1.998	68458.82	70375	1172604.13	289.477	320.15	307.15	310.15	298.55	0.0924	26885.52	65.21	4.6194	8.0294	340.96	308.2
30.5	1.0989	26968.75	27120.75	577.18	2.122	2.439	2.023	67327.71	69559.55	989027.771	289.456	320.15	308.15	310.15	298.55	0.0923	26391.57	66	4.6167	8.0967	340.572	309.275
30.583	1.1238	26366.76	26660.78	577.274	2.124	2.436	2.12	67482.61	68408.2	924837.83	289.463	320.15	309.15	310.15	298.45	0.0923	25789.48	66	4.6139	8.1639	340.72	309.95
30.667	1.1251	26585.92	26655.4	577.368	2.079	2.433	2.08	67210.17	70030.12	1177911.74	289.47	320.15	308.15	310.15	298.25	0.0922	26008.55	65.82	4.6111	8.2311	341.282	309.178
30.75	1.0956	27325.66	27207.99	577.462	2.128	2.43	1.962	67858.33	71925	1217301.39	289.478	320.15	306.15	308.15	298.25	0.0922	26748.19	66	4.6083	8.2983	341.307	307.308
30.833	1.0902	27386.26	27305.94	577.557	2.101	2.438	2.078	67777.02	70864.86	1098304.32	289.485	320.15	306.15	309.15	298.35	0.0921	26808.71	66.45	4.6056	8.3656	340.8	307.791
30.917	1.1101	26509.31	27305.5	577.651	2.094	2.395	1.965	67624.39	69190.58	936000	289.492	319.15	308.15	310.15	298.25	0.0921	25931.66	66	4.6028	8.4328	340.511	309.158
31	1.1203	25843.53	26790.64	577.745	2.072	2.374	2.021	66509.09	68657.14	836000	289.499	319.15	309.15	310.15	298.05	0.092	25265.78	66.09	4.6	8.5	340.652	310.166
31.083	1.1257	26086.96	26550	577.839	2.016	2.365	1.905	67073.08	68632.33	949787.231	289.506	319.15	308.15	310.15	298.05	0.092	25509.12	66	4.5875	8.5361	341.25	309.85
31.167	1.0964	27500	26723.48	577.933	2.047	2.361	2.26	68200	71008.83	1084531.86	289.513	319.15	307.15	309.15	298.05	0.0919	26922.07	66	4.575	8.5722	341.571	308.45
31.25	1.0874	27620.62	26711.89	578.027	2.044	2.367	1.784	68530.56	69945.83	1070529.42	289.52	319.15	307.15	309.15	298.15	0.0919	27042.59	67	4.5625	8.6083	341.327	308.45
31.333	1.0843	27373.49	26760.73	578.121	2.057	2.367	2.015	67980	68265.21	889000	289.528	319.15	309.15	310.15	298.25	0.0918	26795.37	65.75	4.55	8.6444	340.679	310.131
31.417	1.0963	26900	26357.03	578.216	2.048	2.362	2.05	66697.59	67554.96	840583.313	289.535	319.15	310.15	310.15	298.25	0.0918	26321.78	67	4.5375	8.6806	340.813	310.937
31.5	1.1139	26425.53	26466.2	578.31	2.053	2.37	2.092	67733.33	68400	922864.868	289.542	319.15	309.15	309.15	298.15	0.0917	25847.22	67	4.525	8.7167	341.29	309.978
31.583	1.0845	26900	26275.82	578.404	2.063	2.37	1.99	68264.08	69524.59	1051000	289.549	319.15	307.15	308.15	298.15	0.0917	26321.6	65.17	4.5125	8.7528	341.528	308.85
31.667	1.0848	27682.98	26636.58	578.498	2.06	2.361	2.21	68366.36	70373.92	1132978.76	289.556	319.15	307.15	309.15	298.25	0.0916	27104.48	66	4.5	8.7889	341.486	308.65
31.75	1.0803	27507.83	26677.38	578.592	2.053	2.354	2.033	67633.33	69547.82	934041.687	289.563	319.15	308.15	310.15	298.35	0.0916	26929.24	66	4.4875	8.825	340.882	309.281
31.833	1.0813	26413.84	26478.18	578.686	2.042	2.348	2.035	66978.26	67692.06	812621.643	289.57	319.15	309.15	310.15	298.45	0.0916	25835.15	65.96	4.475	8.8611	340.706	310.447
31.917	1.0959	26336.89	26161.21	578.78	2.03	2.342	1.96	66432.43	68747.37	959666.687	289.578	319.15	309.15	310.15	298.35	0.0915	25758.11	65.25	4.4625	8.8972	341.147	310.314
32	1.0816	27075.83	26061.57	578.874	2.048	2.329	1.857	66783.33	69318.49	954488.098	289.585	319.15	307.733	310.15	298.35	0.0915	26496.96	66.42	4.45	8.9333	341.304	310.15

APÊNDICE VII

program principal

```
use texto
implicit none
type (VARYING_STRING) carac
character*10 bb(7),aa(10)
real*8 valor
integer i,j,lc,cont
logical flag

open(5,file='entra.txt',blank='zero',status='old')
cont = 0
do j=1,7
  read(5,'(A10)') bb(j)
  carac = trim(adjustl(bb(j)))
  lc = size(carac%chars)
  if (lc==0) cycle
  flag = .true.
  do i=1,lc
    select case (carac%chars(i))
      case ('0':'9',' ','.', 'E', 'e', '+', '-')
        flag = .true.
      case (' ')
        flag = .false.
      case default
        flag = .false.
    end select
    if (flag==.false.) exit
  enddo
  if (flag==.true.) then
    cont = cont + 1
    aa(cont) = bb(j)
!   if (aa(cont) == ' ') aa(cont) = '0'
    read(aa(cont),*) valor
    write(*,*) cont,valor
  endif
enddo

end program
```