



**COPPE/UFRJ**

RECONCILIAÇÃO ROBUSTA DE DADOS PARA MONITORAMENTO EM  
TEMPO REAL

Diego Martinez Prata

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Enrique Luis Lima

José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Junho de 2009

RECONCILIAÇÃO ROBUSTA DE DADOS PARA MONITORAMENTO EM  
TEMPO REAL

Diego Martinez Prata

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) 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 Jr., D.Sc.

---

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

---

Prof. Marcelo Embiruçu de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2009

Prata, Diego Martinez

Reconciliação Robusta de Dados para Monitoramento em Tempo Real/ Diego Martinez Prata. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XXIII, 233.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Enrique Luis Lima

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 185-217.

1. Reconciliação de Dados. 2. Estimação de Parâmetros. 3. Estatística Robusta. 4. Erros Grosseiros. 5. Dados Industriais Reais. I. Lima, Enrique Luis *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

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

## RECONCILIAÇÃO ROBUSTA DE DADOS PARA MONITORAMENTO EM TEMPO REAL

Diego Martinez Prata

Junho/2009

Orientadores: Enrique Luis Lima

José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Este trabalho apresenta um procedimento para resolver de maneira robusta o problema de reconciliação de dados dinâmica e não linear com estimação simultânea de parâmetros e detecção de múltiplos erros grosseiros. O trabalho baseia-se no método de otimização do enxame de partículas e na estatística robusta. O desempenho do método proposto é avaliado em tempo real e em linha, implementando-o no sistema de aquisição de dados de um processo industrial de polimerização. Um modelo fenomenológico deste processo real, baseado em balanços de massa e energia, foi desenvolvido. O problema de otimização dinâmica resultante foi resolvido seqüencialmente em janelas de tempo móveis, adaptando os parâmetros e estados do processo. Com a eliminação do efeito negativo dos erros grosseiros nas medidas, obtiveram-se estimativas confiáveis para as variáveis, parâmetros e estados não medidos do processo, confirmados por análises de laboratório. Como resultado torna-se possível o monitoramento mais preciso para as tarefas de decisão. Assim, é possível melhorar as estratégias de otimização e controle, agregando valor ao processo.

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

## ROBUST DATA RECONCILIATION FOR REAL TIME MONITORING

Diego Martinez Prata

June/2009

Advisors: Enrique Luis Lima

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

This work presents a robust procedure for solving the nonlinear dynamic data reconciliation problem with simultaneous parameter estimation and multiple gross error detection. The work is based on the particle swarm optimization method and the robust statistics. The performance of the proposed method is evaluated in real time and in line, after implementation in the data acquisition system of an actual industrial polymerization process. A phenomenological process model, based on mass and energy balances, was developed and implemented. The resulting dynamic optimization problem was solved sequentially using the moving time window approach, with adaptation of model parameters and process states. After the elimination of the negative effect of the gross errors reliable estimates could be obtained for variables, parameters and unmeasured process states, which were confirmed by laboratory analyses. As a result, process monitoring becomes more accurate for decision making it becomes possible to improve optimization tasks and control strategies, adding value to the process.

*Dedico a Deus, melhor amigo,  
E a Falange Celeste toda orientação!  
Ungindo-me em fé e proteção,  
Sublime misericórdia para comigo.*

*Em memória da minha amada avó, Lya Reis Prata.*

*Aos meus pais, Carlos Rogério Reis Prata e  
Josefa Eugênia Martinez Prata, e ao meu  
querido irmão Gabriel Martinez Prata.  
Em especial, à minha princesinha, minha  
sobrinha, Hellen Cristine Camargo Prata.  
Pelo amor que nos une e nos vivifica a cada  
dia!*

## AGRADECIMENTOS

Ao meu avô Carlos Prata pelo amor, amizade, incentivo, por tudo e por tanto!

Aos meus avós maternos Esteban (*in memoriam*) e Josefa (*in memoriam*).

À minha madrinha, Maria Luz, pelo amor, amizade, conselhos e incentivo.

Às minhas tias: Roxane, Maria de Los Angeles (*in memoriam*), Edith e Sandra.

Aos meus tios Alexandre e Marta, e aos meus priminhos Ricardo e Pablo.

Aos meus tios Carlinhos e Marly pelo amor, amizade e incentivo.

A todos os demais familiares, pelo amor, amizade, carinho e incentivo.

Aos grandes amigos: Os irmãos André e Igor Biond, Rodrigo Souza e Carlos Eduardo (*Dudu*), e respectivas famílias, pois as considero minhas famílias também!

Aos grandes amigos de Resende: Orlando, Deivisson, Lucas, Francisco, Felipe, Hugo, Bruno, Raul, os irmãos Jonas e Diogo e, Tom (*in memoriam*).

Às minhas amigas: Carina, Débora, Fabiana, Germanna, Vívica, Lívia, Érica Poliana, Nanny, e à minha cunhada Marcella Prata.

Em especial à linda donzela Sabrina Cruz, pelo amor, carinho e incentivo!

Aos Professores Orozimbo, Osvaldo, Waldek, Geada e Horácio (*in memoriam*).

Aos Professores da graduação em Engenharia de Produção: Sérgio Machado, Eduardo Bessa, Alexandre e Elaine Tôrres, e Ana Paula Tôrres, pelos ensinamentos, formação, incentivo, conselhos e amizade.

A todos os colegas, funcionários e professores do PEQ/COPPE/UFRJ, em particular o pessoal do LMSCP, especialmente os grandes amigos Marcio Schwaab e Heloísa Sanches e os professores Evaristo Biscaia Jr. e Príamo Melo, pelos ensinamentos, incentivo, conselhos e amizade.

Ao meu orientador Enrique Luis Lima, pela oportunidade, amizade, conselhos e principalmente por corrigir-me todas as falhas, fazendo-me crescer a cada dia, como Ser humano e como engenheiro!

Ao meu orientador José Carlos Pinto, pela oportunidade, amizade, conselhos e por fazer-me acreditar em mim mesmo diante dos desafios. Pelo otimismo, auxílio e por permitir-me compartilhar de seus conhecimentos e excepcional capacidade de trabalho!

A CAPES, FAPERJ e CHEMTECH pelo apoio financeiro.

Ao grupo Quattor pela oportunidade concedida.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A todos, o meu muito obrigado!

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Motivação</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Objetivos</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Estrutura</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO 2: RETIFICAÇÃO DE DADOS</b>	<b>9</b>
<b>2.1. O Problema de Retificação de Dados</b>	<b>10</b>
<b>2.2. Categorização da Matriz de Covariância</b>	<b>18</b>
<b>2.3. Classificação de Variáveis</b>	<b>24</b>
<b>2.4. Detecção de Erros Grosseiros</b>	<b>29</b>
<b>2.5. Reconciliação de Dados e sua Abrangência</b>	<b>46</b>
<b>2.5.1. Reconciliação de Dados Estacionária</b>	<b>46</b>
<b>2.5.2. Reconciliação de Dados Dinâmica</b>	<b>50</b>
<b>2.5.3. Reconciliação de Dados e Estimação Simultânea de Parâmetros</b>	<b>57</b>
<b>2.5.4. Reconciliação de Dados Experimentais</b>	<b>60</b>
<b>2.5.5. Reconciliação de Dados em Bioprocessos</b>	<b>61</b>
<b>2.5.6. Reconciliação de Dados em Sistemas Industriais Reais</b>	<b>62</b>
<b>2.5.7. Reconciliação de Dados em Sistemas de Polimerização</b>	<b>69</b>
<b>2.5.8. Reconciliação de Dados em outras Aplicações Reais</b>	<b>74</b>
<b>2.5.9. Reconciliação de Dados em Sistemas de Processamento de Minério</b>	<b>74</b>
<b>2.5.10. Reconciliação de Dados para Fins de Controle e Otimização</b>	<b>75</b>
<b>2.6. Soluções para o Problema de Reconciliação de Dados</b>	<b>77</b>
<b>2.6.1. Solução do Problema Estacionário Linearmente Restrito</b>	<b>77</b>
<b>2.6.2. Solução do Problema Estacionário não Linearmente Restrito</b>	<b>80</b>

2.6.3. Solução do Problema Dinâmico de Reconciliação de Dados	81
2.6.3.1. Janela Móvel ( <i>Horizonte Móvel</i> )	81
2.6.3.2. Solução do Problema Dinâmico Não Linearmente Restrito	83
2.7. Reconciliação Robusta de Dados	88
2.7.1. Reconciliação Robusta de Dados Estacionária	88
2.7.2. Reconciliação Robusta de Dados Dinâmica	89
2.8. Reconciliação de Dados com base nos Métodos não Determinísticos de Otimização	90
2.8.1. O Método Não Determinístico do Enxame de Partículas	92
2.9. Análise Crítica	94
<b>CAPÍTULO 3: ESTATÍSTICA ROBUSTA</b>	<b>96</b>
3.1. Contexto	96
3.2. Estimadores-M	99
3.3. Obtendo Diferentes Critérios para Detecção de Valores Espúrios	122
3.3.1. Critério de Fariss e Law	123
3.3.2. Critério X84	123
3.3.3. Critério baseado na Função de Influência	124
3.4. Comentários Gerais	126
<b>CAPÍTULO 4: O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO</b>	<b>127</b>
4.1. Motivação	128
4.2. O Processo	130
4.3. O Modelo	135
4.3.1. Hipóteses simplificadoras	135
4.3.2. Equações do Modelo	136

4.4. Caracterização das Variâncias dos Erros de Medida	145
<b>CAPÍTULO 5: MONITORAMENTO EM TEMPO REAL</b>	<b>147</b>
5.1. O sistema de Aquisição de Dados	147
5.2. Solução do Problema	150
5.3. Estratégia para Detecção de Erros Grosseiros	152
<b>CAPÍTULO 6: RESULTADOS</b>	<b>157</b>
6.1. Resultados Preliminares	157
6.2. Resultados Comparativos entre Estimadores-M	159
6.3. Resultados em Tempo Real	165
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>181</b>
7.1. Conclusões Gerais	181
7.2. Contribuição desta Tese de Doutorado	183
7.3. Sugestões	184
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>185</b>
<b>APÊNDICE – Artigo aceito no periódico <i>Chemical Engineering Science</i></b>	<b>218</b>

## NOMENCLATURA

<b>Símbolos</b>	<b>Descrição [Unidade]</b>
$C$	Parâmetro do modelo para $M_n^I$ [ $\text{atm}^{-1}$ ]
$C_a$	Fração mássica de propano na corrente de reciclo [kg/kg]
$Cat$	Massa de catalisador no reator [kg]
$Cp_a$	Capacidade calorífica do propano [kcal/kg·K]
$Cp_e$	Capacidade calorífica do propeno [kcal/kg·K]
$Cp_{pol}$	Capacidade calorífica do polímero [kcal/kg·K]
$Cp_w$	Capacidade calorífica da água [kcal/kg·K]
$K_0$	Parâmetro do modelo para $MI$ [ $\text{g} \cdot 10 \text{ min}^{-1} / (\text{kg}/\text{kgmol})^\lambda$ ]
$K_d$	Constante de desativação do sítio catalítico [ $\text{h}^{-1}$ ]
$K_p$	Constante cinética de reação [ $\text{kg}^2/(\text{kg}^2 \cdot \text{h})$ ]
$L$	Nível do reator [%]
$M$	Massa de lama no reator [kg]
$m_{cat}$	Vazão de alimentação de catalisador [kg/h]
$m_e$	Vazão de alimentação propeno fresco (contaminado por propano) [kg/h]
$m_{eA}$	Vazão de refluxo de propeno no condensador de topo A [kg/h]
$m_{eB}$	Vazão de refluxo de propeno no condensador de topo B [kg/h]
$MI$	Índice de Fluidez [ $\text{g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ ]
$m_{lama}$	Vazão de retirada de lama do reator [kg/h]
$M_n^{ac}$	Massa molar média em número acumulado [kg/kgmol]
$M_n^I$	Massa molar média em número instantâneo [kg/kgmol]
$m_{PEEB}$	Vazão de alimentação de $PEEB$ [kg/h]
$m_{perox}$	Vazão de alimentação de peróxido na extrusora [kg/h]
$m_{pol}$	Vazão de polipropileno produzido [kg/h]
$m_{purga}$	Vazão de purga [kg/h]
$m_{rec}$	Vazão de reciclo [kg/h]
$m_{TEA}$	Vazão de alimentação $TEA$ [kg/h]
$m_w$	Vazão de alimentação de água nos tocadores de calor de topo [kg/h]
$M_w^{ac}$	Massa molar média em massa [kg/kgmol]
$N$	Número de moles de polímero [kgmol]
$Pa$	Massa de propano no reator [kg]

<b><i>PD</i></b>	Polidispersão [adimensional]
<b><i>Pe</i></b>	Massa de propeno no reator [kg]
<b><i>PEEB</i></b>	Massa de <i>PEEB</i> no reator [kg]
<b><i>PH<sub>2</sub></i></b>	Pressão parcial de hidrogênio no reator [atm]
<b><i>PMPe</i></b>	Peso molecular do propeno (monômero) [kg/kgmol]
<b><i>Pol</i></b>	Massa de polímero no reator [kg]
<b><i>Q<sub>e</sub></i></b>	Calor de troca térmica nos condensadores [K/h]
<b><i>R<sub>pol</sub></i></b>	Taxa de formação de polímero [kg/h]
<b><i>t</i></b>	Tempo [h]
<b><i>T</i></b>	Temperatura do reator [K]
<b><i>T<sub>eA</sub></i></b>	Temperatura na corrente de refluxo de propeno do condensador de topo A [K]
<b><i>TEA</i></b>	Massa de <i>TEA</i> no reator [kg]
<b><i>T<sub>eB</sub></i></b>	Temperatura na corrente de refluxo de propeno do condensador de topo B [K]
<b><i>T<sub>ee</sub></i></b>	Temperatura na corrente de alimentação de propeno [K]
<b><i>T<sub>errec</sub></i></b>	Temperatura na corrente de recirculação de propeno [K]
<b><i>T<sub>we</sub></i></b>	Temperatura na corrente de entrada de água nos condensadores de topo [K]
<b><i>T<sub>ws</sub></i></b>	Temperatura na corrente de saída de água nos condensadores de topo [K]
<b><i>V</i></b>	Volume do reator [L]
<b><i>w<sub>a</sub></i></b>	Fração mássica de propano na corrente de propeno [kg/kg]
<b><i>w<sub>pol</sub></i></b>	Fração mássica de polímero na corrente de lama [kg/kg]
<b><i>XS</i></b>	Fração de extraíveis em xileno
<b><math>\Delta H</math></b>	Calor de reação [kcal/kg]
<b><math>\alpha</math></b>	Fator de recirculação de <i>TEA</i> [adimensional]
<b><math>\beta</math></b>	Parâmetro do modelo para <i>MI</i> [g·10 min <sup>-1</sup> ]
<b><math>\gamma</math></b>	Parâmetro do modelo para <i>M<sub>n</sub><sup>I</sup></i> [adimensional]
<b><math>\lambda</math></b>	Parâmetro do modelo para <i>MI</i> [adimensional]
<b><math>\lambda_e</math></b>	Calor latente de vaporização do propeno [kcal/kg]
<b><math>\rho_a</math></b>	Densidade do propano [kg/L]
<b><math>\rho_e</math></b>	Densidade do propeno [kg/L]
<b><math>\rho_{pol}</math></b>	Densidade do polímero [kg/L]

<b>Siglas</b>	<b>Descrição (descrição original)</b>
<b>AIC</b>	: Critério de Informação Akaike ( <i>Akaike Information Criterion</i> )
<b>CGLR</b>	: Razão Probabilística Generalizada Coletiva ( <i>Coletive Generalized Likelihood Ratios</i> )
<b>CKF</b>	: Filtro de Kalman Restrito ( <i>Constrained Kalman Filter</i> )
<b>CSTR</b>	: Reator Tanque Continuamente Agitado ( <i>Continuous Stirred Tank Reactor</i> )
<b>DEG</b>	: Detecção de Erros Grosseiros
<b>DMEG</b>	: Detecção de Múltiplos Erros Grosseiros
<b>DGT</b>	: Teste Global Dinâmico ( <i>Dynamic Global Test</i> )
<b>DIST</b>	: Distância Mínima entre Medidas ( <i>Minimum Distance Between Measurements</i> )
<b>DMIT</b>	: Teste de Medida Dinâmico e Integral ( <i>Dynamic Integral Measurement Test</i> )
<b>DMT</b>	: Teste de Medida Dinâmico ( <i>Dynamic Measurement Test</i> )
<b>EKF</b>	: Filtro de Kalman Estendido ( <i>Extended Kalman Filter</i> )
<b>EMT</b>	: Teste de Medida Estendido ( <i>Extended Measurement Test</i> )
<b>GLR</b>	: Razão Probabilística Generalizada ( <i>Generalized Likelihood Ratios</i> )
<b>GT</b>	: Teste Global ( <i>Global Test</i> )
<b>IMT</b>	: Teste de Medida Iterativo ( <i>Iterative Measurement Test</i> )
<b>KF</b>	: Filtro de Kalman ( <i>Kalman Filter</i> )
<b>MILP</b>	: Programação Linear Inteira Mista ( <i>Mixed-Integer Linear Programming</i> )
<b>MIMT</b>	: Teste de Medida Iterativo Modificado ( <i>Modified Iterative Measurement Test</i> )
<b>MMD</b>	: Distância Média Mínima ( <i>Mean Minimum Distance</i> )
<b>MP</b>	: Potência Máxima ( <i>Maximum Power</i> )
<b>MQP</b>	: Mínimos Quadrados Ponderados ( <i>Weighted Least Squares</i> )
<b>MSEGE</b>	: Estimacão Simultânea dos Erros Grosseiros Modificado ( <i>Modified Simultaneous Estimation of Gross Errors</i> )
<b>MT</b>	: Teste de Medida ( <i>Measurement Test</i> )
<b>MVA</b>	: Mínimos Valores Absolutos
<b>NDDR</b>	: Reconciliação de Dados Dinâmica e Não linear (Nonlinear Dynamic Data Reconciliation)
<b>NLP</b>	: Programação Não Linear ( <i>Nonlinear Programming</i> )
<b>NT</b>	: Teste Nodal ( <i>Nodal Test</i> )
<b>NV</b>	: Número de variáveis
<b>PCA</b>	: Análise dos Componentes Principais ( <i>Principal Component Analysis</i> )
<b>RBS</b>	: Esquema de Balanço Reduzido ( <i>Reduced Balance Scheme</i> )
<b>RDESP</b>	: Reconciliação de Dados e Estimacão Simultânea de Parâmetros
<b>SHLE</b>	: Estimador Baseado em Linearização Sucessiva do Horizonte ( <i>Sucessive Linearized Horizon-Based Estimator</i> )
<b>SQP</b>	: Programação Quadrática Sequencial ( <i>Sequential Quadratic Program</i> )
<b>UBET</b>	: Técnica de Estimacão não Desviada ( <i>Unbiased Estimation Technique</i> )

# CAPÍTULO 1:

# INTRODUÇÃO

---

*“O prazer do trabalho aperfeiçoa a obra.”*

Aristóteles

O amplo, fácil e rápido acesso à informação, em tempo real, tem se transformado num ativo que habilita uma empresa a competir em um mercado globalizado cada vez mais exigente e dinâmico. A crescente importância da preocupação com a qualidade do produto final 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. Assim, faz-se necessário um sistema capaz de integrar as distintas funções de tomada de decisão com as diversas fontes de dados, levando a informação chave, em tempo real, a todos aqueles que participam deste processo decisório. Para isto, é essencial que este sistema transmita a informação também de forma precisa.

O monitoramento rigoroso das variáveis que descrevem o comportamento de um processo é a primeira condição para garantir uma produção ótima. Medidas de processo são normalmente tomadas para implementação de procedimentos de controle e para avaliação do desempenho do mesmo. Com os atuais avanços nas técnicas digitais de instrumentação, o aumento na capacidade de armazenamento e a melhoria no desempenho dos meios computacionais atuais, centenas ou milhares de variáveis de processo são simultaneamente medidas e registradas em volumosos meios de armazenamento. Através dos sistemas digitais de controle distribuído (SDCD), estes dados abundantes podem então ser disponibilizados e facilmente acessados. Isto tem provido às indústrias poderosas ferramentas para o monitoramento contínuo em tempo real do comportamento do processo, para desenvolvimento de modelos robustos e também para fins de otimização e controle em tempo real da operação. Portanto, as

---

Capítulo dedicado aos futuros reconciliadores. Desejo-lhes passos mais largos que os meus.

plantas industriais modernas podem ter acesso a conjuntos muito ricos e detalhados de dados, permitindo o aprofundamento do conhecimento sobre o processo, seu melhor gerenciamento e aperfeiçoamento das rotinas de produção.

Entretanto, como os dados são obtidos sempre através de instrumentos físicos e rotinas de medição que apresentam precisão finita, os dados estão naturalmente corrompidos por erros (aleatórios ou grosseiros). A este fato somam-se as naturais variabilidades da operação do processo, causadas por perturbações não controladas das muitas variáveis de operação. Desta maneira, não se espera que conjuntos de dados reais medidos obedeçam de forma exata às leis de conservação (balanços de massa, energia e momento), nem a outras restrições físicas impostas ao sistema, seja em escala laboratorial ou industrial. Portanto, para que os dados medidos resultem em informações precisas e retratem o processo de forma fidedigna, recuperando a preciosa informação nestes contida, o procedimento de retificação de dados é necessário.

O procedimento mais usado durante a retificação é a reconciliação de dados (RD), onde valores medidos são ajustados de forma que o conjunto reconciliado obedeça às leis de conservação e demais restrições físicas impostas ao sistema. Para que esta finalidade seja atingida, dois outros procedimentos são geralmente usados durante o processo de retificação: a classificação das variáveis e a detecção de erros grosseiros (DEG); no caso mais geral, detecção de múltiplos erros grosseiros (DMEG). O primeiro determina se há informação suficiente disponível para a reconciliação das variáveis e se variáveis não medidas podem ser obtidas através das restrições do processo e demais variáveis medidas. O segundo procura por valores medidos que não seguem a distribuição estatística admitida para o conjunto de dados, uma vez que eles invalidam a base estatística (clássica) considerada. Erros grosseiros causam estimativas pobres ou desviadas, podendo levar, por exemplo, a ações de controle equivocadas (e desnecessárias). Por isto, erros grosseiros devem ser detectados, para que sejam removidos e substituídos adequadamente ou que tenham sua influência negativa sobre as estimativas minimizada (ou até mesmo eliminada). Segundo a literatura técnico-científica, a utilização de funções oriundas da estatística robusta (HUBER, 1981) – os estimadores-M (que são generalizações da função de Máxima-Verossimilhança, por isto a letra M) – mostrou-se como estratégia promissora para realizar o procedimento de detecção de não um único, mas de múltiplos erros grosseiros simultaneamente com a RD.

Entretanto, para que estas etapas possam ser realizadas de maneira satisfatória, a categorização da matriz de covariância (apenas variância, quando os erros de medida não são correlacionados) também é necessária. A matriz de variância-covariância pondera coerentemente as distintas grandezas das muitas variáveis envolvidas no procedimento de retificação de dados, evitando-se ajustes tendenciosos.

## 1.1. Motivação

O procedimento de RD pode oferecer muitas vantagens para operações de unidades industriais. Por exemplo, permite obter estimativas consistentes e confiáveis para as muitas variáveis e parâmetros do processo. Permite também inferir em tempo real o atual estado do sistema e as propriedades finais do produto de interesse, que muitas vezes só podem ser medidas através de demoradas análises em laboratório. Isto é particularmente verdade para os processos de polimerização, onde os modelos matemáticos desempenham um papel importante, tanto para predição das propriedades finais de resina quanto para o acompanhamento da atividade do catalisador.

Processos industriais de polimerização são sistemas particularmente desafiadores, por sua dimensão, inerente complexidade e existência de não linearidades (RAY e VILLA, 2000; VACHHANI *et al.*, 2005), além da existência de muitos e desconhecidos parâmetros, que caracterizam sua cinética e a físico-química (EMBIRUÇU *et al.*, 2000). A relação entre propriedades finais de resina, processabilidade e as propriedades morfológicas representa um dos principais desafios na área de modelagem e controle destes processos (PENLIDIS, 1994), onde os modelos que fazem esta tarefa são de natureza empírica (KIPARISSIDES, 1996), como pode ser observado em LATADO *et al.* (2001).

A reconciliação de dados e estimação simultânea de parâmetros (RDESP), usando modelos dinâmicos como restrição não linear, ainda não é amplamente reportada na literatura, especialmente no caso dos processos de polimerização (ARORA e BIEGLER, 2004). Este é um fator relevante, pois estes processos são inerentemente dinâmicos, sendo submetidos a freqüentes mudanças na especificação do produto e conseqüentemente das condições de operação, que permitem o aumento do número de

*grades* da planta industrial. Deste modo, existem muitos incentivos para a implementação prática de modelos dinâmicos para monitoramento, otimização e controle nestes processos.

Entretanto, não é recomendado usar resultados experimentais e industriais sem uma análise detalhada da qualidade intrínseca dos mesmos. Métodos capazes de diagnosticar e avaliar a qualidade dos dados disponíveis em tempo real são, indubitavelmente, de grande interesse. A DEG melhora a confiança e qualidade dos dados, evitando a propagação da informação errônea nos dados processados e incorreta estimação dos parâmetros do processo. Isto é especialmente verdadeiro no caso de análise de dados cinéticos, quando parâmetros de modelos não lineares têm que ser obtidos diretamente dos resultados experimentais (FILLON *et al.*, 1996). Por exemplo, a identificação em linha da atividade de catalisadores em plantas industriais de polimerização também se enquadra neste contexto (PRATA *et al.*, 2006). Desta forma, a implementação de procedimentos para lidar com o efeito indesejável dos erros grosseiros, tanto sobre a reconciliação das variáveis quanto para a estimação dos parâmetros do modelo, é de fundamental importância para o monitoramento em tempo real de processos industriais.

A RD pode possibilitar a melhoria do plano de medição, a redução do número de análises de laboratório, a redução da frequência de calibração dos sensores e a remoção de erros das medidas, tornando o cenário da planta mais limpo e o monitoramento mais preciso para a tomada de decisão (LAWRENCE, 1989). Desta forma, é possível melhorar as estratégias de controle e otimização das condições de operação, assegurando que as mesmas permaneçam dentro dos limites e padrões aceitáveis de segurança, manutenção, impacto ambiental, economia (e aumento de rentabilidade) e qualidade. Como descrito, o procedimento de RD indubitavelmente agrega valor ao processo. Para que estas diversas aplicações e benefícios se tornem úteis e viáveis, no entanto, é muito importante ressaltar que modelos matemáticos confiáveis do processo devem estar disponíveis e implementados.

Baseado na discussão prévia, conclui-se que o procedimento de RD pode ser muito útil em ambientes industriais. Entretanto, o número de trabalhos que relatam o uso desses procedimentos na área industrial ainda é muito pequeno.

O fato de existirem poucos trabalhos relatados sobre a implementação de rotinas de RD na área industrial talvez seja em parte devido às restrições de confidencialidade praticadas pelas indústrias. No entanto, a complexidade matemática de modelos de

processos industriais, que requerem a estimação de muitos parâmetros e estados não medidos, certamente inibe o desenvolvimento pleno na área.

Quase sempre as publicações existentes tratam de exemplos artificiais, em que um modelo, geralmente de pequeno porte, é utilizado para gerar os dados de planta simulados. Certas características dos algoritmos numéricos são então enfatizadas, de forma que não é possível dizer inequivocamente que os procedimentos de RD poderiam ser de fato utilizados satisfatoriamente em ambientes industriais.

A produção de poliolefinas é um negócio multibilionário, que já em 1996 era responsável pela produção de mais de 80 milhões de toneladas de resinas poliméricas, movimentando aproximadamente 50 bilhões de dólares no mundo por ano (MOORE e LARSON, 1996). CHUM e SWOGGER (2008) em recente estudo mostram que a capacidade de produção de poliolefinas (considerando apenas polietileno e polipropileno) foi de 140 milhões de toneladas, com estimativa de 160 milhões de toneladas no ano de 2010, para atender a crescente demanda. Por isso, é surpreendente a existência de pouquíssimas publicações sobre o uso e implementação de estratégias de monitoramento baseadas em RD em processos de polimerização de olefinas, utilizando dados reais. Uma possível explicação para isto é a competição acirrada entre os fabricantes de resina neste setor.

Apesar de uma busca exaustiva da literatura técnico-científica ter sido realizada, não foi encontrado relato de implementação industrial real que:

- Envolver sistema de aquisição de dados em linha e pacote computacional capaz de lidar com modelos de processo dinâmicos e com restrições não lineares;
- Reconciliem dados e estimem parâmetros e estados não medidos (adaptando o modelo às condições operacionais);
- Detectem múltiplos erros grosseiros;
- Operem em tempo real, para possíveis fins de controle e otimização.

É neste contexto que a presente tese, de caráter inovador, se insere.

É importante ressaltar que os procedimentos de RD foram usados pela primeira vez como ferramenta de monitoramento de processo por KUHEN e DAVIDSON (1961), que identificaram os benefícios resultantes do uso de medidas reconciliadas de processo para satisfazer os balanços de massa e energia. Um dos trabalhos pioneiros no Brasil nesta área foi desenvolvido por RODRIGUEZ (1989). Os procedimentos de RD

não são exclusivos da engenharia de processos químicos e atualmente são usados em diversas áreas. Por exemplo, VAN DER HEIJDEN *et al.* (1993a e 1993b) aplicaram esses procedimentos em um processo de fermentação, obtendo como resultado prático o aumento de conversão. SINGH *et al.* (2001) aplicaram o procedimento básico de RD para monitorar uma planta de processamento de minério. SUNDE e BERG (2003) fizeram o mesmo para o circuito de águas de uma planta nuclear. MATYUS *et al.* (2003) também aplicaram o procedimento de RD em um conjunto de dados reais de fluxos de resíduos urbanos e JACOB e PARIS (2003) fizeram o mesmo para dados reais de uma unidade de papel e celulose. Todos reportaram a viabilidade do procedimento de RD na categorização consistente dos sistemas estudados. Mais recentemente, DE ANDRADE LIMA (2006) apresentou o primeiro estudo de RD em plantas industriais de extração de ouro. Este amplo espectro de aplicações mostra que, em termos gerais, a literatura relativa ao uso e desenvolvimento de estratégias de RD pode ser considerada muito vasta. Um bom conjunto de técnicas disponíveis para RD é apresentado nos livros por MAH (1990), MADRON (1992), VERVEKA e MADRON (1997) e mais recentemente em BAGAJEWICZ (2000a), ROMAGNOLI e SÁNCHEZ (2000) e NARASIMHAN e JORDACHE (2000). Uma visão geral sobre retificação de dados e especificamente RD pode ser encontrada no único trabalho de revisão encontrado na literatura, apresentado CROWE (1996a).

## **1.2. Objetivos**

O objetivo principal desta tese foi desenvolver uma estratégia de reconciliação robusta de dados com estimação simultânea de parâmetros e detecção de múltiplos erros grosseiros, para fins de monitoramento em tempo real das propriedades finais de resina e da produção de polipropileno em massa via catálise Ziegler-Natta, em um reator tanque continuamente agitado com purga e reciclo. A obtenção precisa destas informações em tempo real pode permitir uma operação mais eficiente e agrega valor ao processo, já que análises de laboratório podem demandar tempo considerável e comprometer o controle preciso da operação. Para isto, um modelo fenomenológico deste processo real, baseado em balanços de massa e energia, foi desenvolvido.

Por meio de conjuntos de medidas industriais reais, obtidas em linha usando uma estrutura de aquisição de dados também desenvolvida, mostrou-se que foi possível determinar em tempo real os parâmetros que caracterizam a operação da planta industrial: produção de polipropileno, composição do meio e propriedades finais de resina.

O efeito negativo dos erros grosseiros foi eliminado usando uma estratégia baseada no estimador-M robusto de Welsch (DENNIS e WELSCH, 1976), evitando estimativas desviadas e procedimentos iterativos. Entretanto, este estimador possui forma não convexa, sendo necessário um método global de otimização.

O problema de otimização dinâmica resultante do procedimento de RDESP foi resolvido pela estratégia seqüencial, em janelas de tempo móveis, adaptando continuamente os parâmetros e estados do processo. Para tanto, foi utilizado um método híbrido que combina o método não determinístico do enxame de partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995), de caráter global, com o método determinístico de Newton, com cálculo de derivada de segunda ordem. O método do enxame de partículas obteve desempenho superior, quando comparado a outros métodos heurísticos de otimização, para o problema de estimação de parâmetros cinéticos em modelos não lineares (SCHWAAB, 2005; SCHWAAB *et al.*, 2008). Os códigos utilizados foram desenvolvidos no PEQ/COPPE/UFRJ.

### **1.3. Estrutura**

Esta tese está organizada da maneira descrita a seguir.

Capítulo 2: é realizada uma revisão bibliográfica sobre o problema geral de retificação de dados. São abordados: a caracterização da matriz de covariância dos erros de medida, a classificação de variáveis, a detecção de erros grosseiros e as estratégias e alternativas para detecção de múltiplos erros grosseiros, bem como o procedimento de reconciliação de dados para sistemas operando em estado estacionário ou dinamicamente, incluindo a estimação simultânea de parâmetros. São também apresentados exemplos de aplicações reais do procedimento de reconciliação de dados. É dada ênfase aos modelos de processo constituídos por balanços de massa e energia,

com enfoque preferencial em problemas dinâmicos com restrições não-lineares voltados para problemas industriais e de polimerização. Complementarmente foi acrescentado alguma bibliografia em processos de áreas correlatas e de destaque na literatura, bioprocessos e processamento de minério.

Capítulo 3: é realizada uma breve introdução da estatística robusta, onde são apresentadas resumidamente várias classes de estimadores. Em particular, é apresentada a formulação geral do problema de reconciliação de dados e estimação de parâmetros com base nos estimadores-M, que são generalizações da função de Máxima-Verossimilhança, oriundos da estatística robusta. É dada ênfase aos critérios alternativos para detecção de valores espúrios.

Capítulo 4: é apresentado o processo industrial de polimerização analisado e também a formulação matemática do modelo fenomenológico deste processo, com suas hipóteses simplificadoras. São apresentadas ainda as informações relevantes das medidas disponíveis no processo, como a matriz de variância e a caracterização das variáveis, parâmetros e estados que o constituem.

Capítulo 5: é ilustrada a estrutura de aquisição de dados em linha e o método de solução com base na estrutura desenvolvida.

Capítulo 6: são apresentados e comentados os resultados obtidos.

Capítulo 7: são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Esta tese foi desenvolvida no LMSCP – Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos – do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Este trabalho se insere nas linhas genéricas de estimação de parâmetros e de análise de sistemas de polimerização. Este trabalho contou com o apoio técnico e financeiro do grupo Quattor.

## CAPÍTULO 2 :

# RETIFICAÇÃO DE DADOS

---

*“Uma vez que todas as nossas medidas e observações são nada mais que aproximações da verdade, o mesmo deve ser verdade para todos os cálculos baseados nelas, e o maior objetivo de todos os cálculos feitos sobre um fenômeno concreto deve ser aproximar-se, tão próximo quanto viável, da verdade. Mas isto pode ser realizado de nenhuma outra forma que não por uma combinação adequada de mais observações que o estritamente necessário para a determinação das quantidades desconhecidas...”*

Gauss, C. F. *Theory of Motion of Heavenly Bodies Moving About the Sun in Conic Sections*,  
New York, Dover, 1963.

O principal objetivo deste capítulo é apresentar um panorama sobre o procedimento de retificação de dados. O procedimento é constituído basicamente por três etapas principais: a classificação de variáveis, a detecção e identificação de erros grosseiros e a reconciliação de dados propriamente dita (com ou sem estimação de parâmetros). São discutidos os avanços obtidos em aplicações a processos industriais, desde o pioneiro trabalho de KUEHN e DAVIDSON (1961) até os dias atuais. É discutida a necessidade da categorização da matriz de covariância dos erros de medida, a importância da classificação das variáveis e da eliminação dos efeitos dos erros de medição, principalmente os erros grosseiros. Enfoca-se principalmente a literatura referente às aplicações com dados industriais reais e as aplicações que envolvem processos de polimerização. A reconciliação de dados com estimação simultânea de parâmetros (RDESP) e a detecção de erros grosseiros (DEG), ou de âmbito mais geral, múltiplos erros grosseiros (DMEG), são também abordadas, uma vez que é de suma importância a utilização conjunta dos dois procedimentos para o monitoramento de processos industriais em tempo real a partir de modelos fenomenológicos.

---

Capítulo dedicado ao grande mestre em retificação de dados, Professor Cameron Crowe.

## 2.1. O Problema de Retificação de Dados

Medidas de processo seguras, precisas e rapidamente acessíveis são cruciais para o desenvolvimento de operações industriais. Normalmente, o acompanhamento da produção, o gerenciamento da qualidade e a implementação de estratégias para aumento das receitas estão baseados em modelos de processo (fenomenológico ou empírico) e em procedimentos de reconciliação de dados, de estimação de parâmetros, de otimização e de controle. Estes procedimentos dependem fundamentalmente da qualidade da informação contida nos dados coletados diretamente da planta ou resultantes de análises de laboratório. Estes dados quantificam certas variáveis do processo, como vazões, concentrações, temperaturas, níveis, pressões, e propriedades finais de interesse dos produtos.

Infelizmente, como os dados são obtidos sempre através de instrumentos físicos e rotinas de medição que apresentam precisão finita, os mesmos estão naturalmente corrompidos por erros (aleatórios ou grosseiros). Estes erros são causados por diversas fontes, como falhas mecânicas, mau funcionamento de componentes físicos, má calibração, flutuações súbitas de energia e até mesmo deterioração (corrosão) e incrustação nos instrumentos. Este problema é agravado pela variabilidade natural das variáveis de operação, causada por perturbações não controladas das variáveis do processo. Dessa maneira, as preciosas informações contidas nos dados estão sempre corrompidas, em menor ou maior grau. Por isto, não se espera que conjuntos de dados reais medidos obedeçam às leis de conservação (balanços de massa, energia e momento) nem às demais restrições físicas impostas ao sistema, seja em escala industrial ou laboratorial. Desta forma, o procedimento de retificação de dados tem se tornado muito importante, recuperando as preciosas informações contidas nestas variáveis.

Os erros que afetam os dados medidos podem ser divididos em duas classes principais: erros aleatórios pequenos e erros grosseiros. **Erros aleatórios pequenos** são aqueles que resultam da impossibilidade dos sensores reproduzirem os resultados exatamente. A reconciliação, nesse caso, pode ser baseada na consideração de que estes erros são independentes, normalmente distribuídos, com variância conhecida e média nula. **Erros grosseiros** são aqueles originários de eventos não aleatórios, tendo pouca ou nenhuma ligação com o valor medido. Podem estar relacionados às medidas (por

exemplo, mau funcionamento de instrumentos) ou ao processo (por exemplo, vazamentos). Erros grosseiros invalidam a base estatística clássica dos métodos tradicionais de reconciliação de dados e prejudicam a análise sistemática dos dados.

Segundo CHEN e ROMAGNOLI (1998), os erros grosseiros podem ser ainda divididos em outras duas subclasses: os desvios sistemáticos, também chamados permanentes (“**bias**”), e os valores espúrios (“**outliers**”). **Desvios sistemáticos** são valores consistentemente mais altos ou mais baixos das medidas em relação aos valores reais. O valor médio do erro neste caso não é nulo. Estes erros podem derivar da instalação ou calibração incorreta dos instrumentos de medida (LIEBMAN *et al.*, 1992, McBRAYER e EDGAR, 1995). **Valores espúrios** são medidas obtidas a partir de algum comportamento anormal, resultante de distúrbios não medidos. Um valor espúrio é uma medida que não segue qualquer distribuição estatística representativa do conjunto dos dados (ROUSSEUW e ZOMEREN, 1990; CHEN e ROMAGNOLI, 1998). Estes erros são também descritos no idioma inglês como: “wild”, “straggler”, “sport”, “maverick”, “anomalous”, “discordant”, “aberrant” (ANSCOMBE, 1960), “contaminants”, “surprising values”, “dirty data” (BECKMAN e COOK, 1983) e “spike” (NARASIMHAN e JORDACHE, 2000).

O procedimento de RD pode ser definido como a estimativa das variáveis medidas do processo, a fim de minimizar o erro de medição através do uso de redundâncias funcionais, do tipo temporal ou espacial (LIEBMAN *et al.*, 1992). Matematicamente, as estimativas ótimas (ou medidas reconciliadas) podem ser definidas como os resultados da minimização de certa função objetivo (quase sempre o estimador de mínimos quadrados ponderados, resultante da aplicação do método da máxima verossimilhança, para erros normalmente distribuídos), sujeita a certas restrições (lineares ou não lineares). Embora habitual, a hipótese da normalidade da distribuição dos erros não é necessária para formulação do procedimento de RD (BAGAJEWICZ, 1996; CROWE, 1996b; ÖZYURT e PIKE, 2004).

As técnicas de RD mais comumente utilizadas admitem sempre que o processo está em condições de estado estacionário e que as restrições de processo são lineares (MAH, 1990). Assim, para que estas técnicas possam ser aplicadas, é necessário garantir que os dados de processo sejam obtidos em condições de estado estacionário, o que limita muito o escopo do problema (CAO e RHINEHART, 1995; BHAT e SARAF, 2004). Nenhuma dessas duas hipóteses é de fato necessária para que seja realizada a RD. As restrições podem ser não lineares (KNEPPER e GORMAN, 1980; KELLY, 2004a e

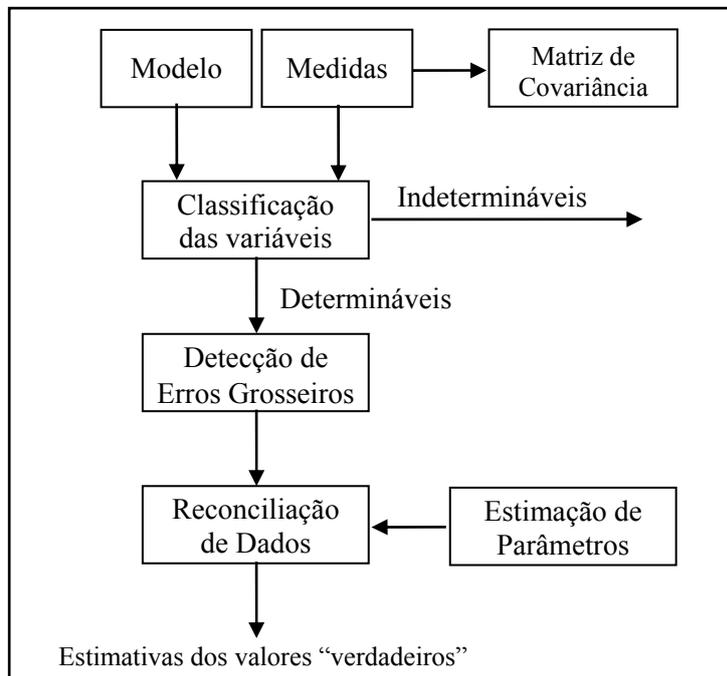
2004b), dinâmicas (DAROUCHE e ZASADZINSKY, 1991, BAGAJEWICZ e JIANG, 1997) e simultaneamente dinâmicas e não lineares (LIEBMAN *et al.*, 1992; ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996; PRATA *et al.*, 2006; PRATA *et al.*, 2008d). Nestes casos, o problema de RD pode ser formulado como um problema tradicional de estimação de parâmetros e ser resolvido por procedimentos numérico padrões, como programação quadrática sucessiva (TJOA e BIEGLER, 1991a) e algoritmos de *Quasi-Newton* (BRITT e LUECKE, 1973).

Como o problema de RD pode ser formulado como um procedimento tradicional de estimação de parâmetros, não é surpresa observar que muitos autores sugerem que ambos estados e parâmetros sejam estimados simultaneamente (MacDONALD e HOWAT, 1988; ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996; McBRAYER *et al.*, 1998). Deste modo, importantes parâmetros, como constantes cinéticas e coeficientes de troca térmica, podem ser obtidos durante o procedimento de RD. A RDESP também permite que modelos fundamentais mais detalhados, que dependem de parâmetros desconhecidos, possam ser usados como restrições.

O entendimento dos dados de processo pode ser melhorado usando-se redundâncias funcionais, baseadas no fato de que alguma informação sobre o processo vincula os dados (balanços de massa e energia, por exemplo). O vínculo funcional entre as variáveis do processo é o modelo matemático do mesmo. As medidas são **redundantes espacialmente** se existem mais dados do que os necessários para definir completamente o modelo do processo em qualquer tempo. As medidas são **redundantes temporalmente** se existem dados passados que podem ser usados para reconstruir o futuro com o modelo do processo. Modelos dinâmicos de processo podem ser descritos por um conjunto de equações diferenciais ou por equações algébrico-diferenciais, que introduzem redundâncias espacial e temporal no sistema (LIEBMAN *et al.*, 1992; McBRAYER e EDGAR, 1995).

Outro aspecto importante no procedimento de reconciliação de dados é a possibilidade de que o conjunto de medidas seja incompleto. Nesse caso, as variáveis não medidas devem ser estimadas. Esta estimativa das variáveis não medidas é conhecida, em inglês, como **“coaptation”** (MAH *et al.*, 1976). Infelizmente, isto só é possível em um conjunto de dados onde ocorra redundância. Um subconjunto de dados que não apresente redundância é não-determinável. Neste caso, nem todas as variáveis podem ser identificadas e uma reconciliação completa de dados é impossível. Esses conceitos são definidos de forma mais precisa a seguir.

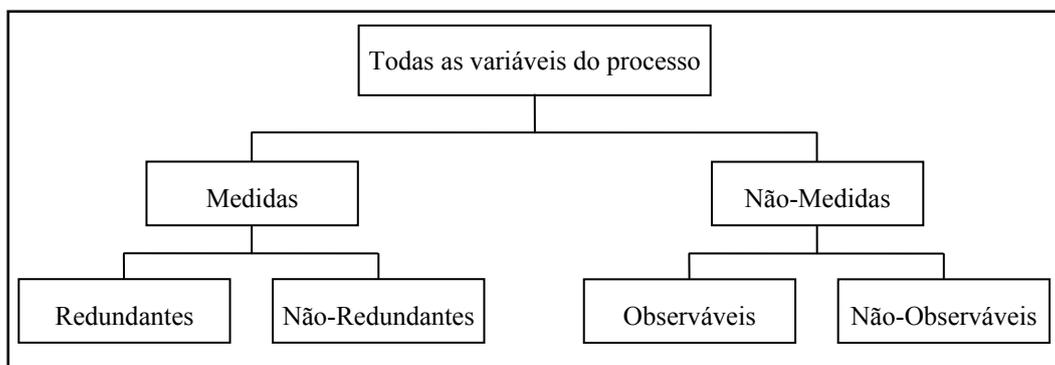
Uma estrutura simplificada do procedimento usado para retificação de dados de processo é ilustrada na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Estrutura básica para retificação de dados.

Embora não seja considerada uma etapa, a categorização da matriz de covariância é essencial no procedimento de retificação de dados, uma vez que as variáveis envolvidas possuem distintas grandezas. Esta matriz ajusta coerentemente o peso dado as variáveis na função objetivo, evitando-se ajustes tendenciosos.

A primeira etapa corresponde à etapa de classificação das variáveis (Figura 2.2). Determina-se nesta etapa se existe informação disponível suficiente para a reconciliação das variáveis medidas. As variáveis são então classificadas como variáveis redundantes ou não redundantes e como variáveis observáveis ou não observáveis (indetermináveis).



**Figura 2.2:** Classificação das variáveis (Fonte: MEYER *et al.*, 1993).

Variáveis redundantes são aquelas que transformam um subconjunto das equações do modelo em um sistema de equações super-determinado (mais equações do que variáveis desconhecidas). Uma variável medida é dita redundante quando, mesmo após a sua exclusão (considerando a mesma uma variável não medida), o sistema ainda continua observável. As demais variáveis do processo são não redundantes. Só é possível reconciliar conjuntos de medidas redundantes; caso contrário, o modelo sempre pode ser utilizado para prover um conjunto consistente de variáveis que satisfazem às restrições impostas pelas equações. Variáveis observáveis são aquelas que podem ser calculadas inequivocamente pelo modelo, a partir do conjunto de medidas disponíveis. Quando isto não é possível, as variáveis são ditas não observáveis (indetermináveis).

A segunda etapa do procedimento consiste na detecção dos erros grosseiros. Esta etapa pode representada tradicionalmente pelas seguintes tarefas (BAGAJEWICZ, 2000b):

- Detectar a existência dos erros grosseiros;
- Identificar a localização dos erros grosseiros;
- Identificar o tipo de erro grosseiro;
- Determinar o tamanho do erro grosseiro.

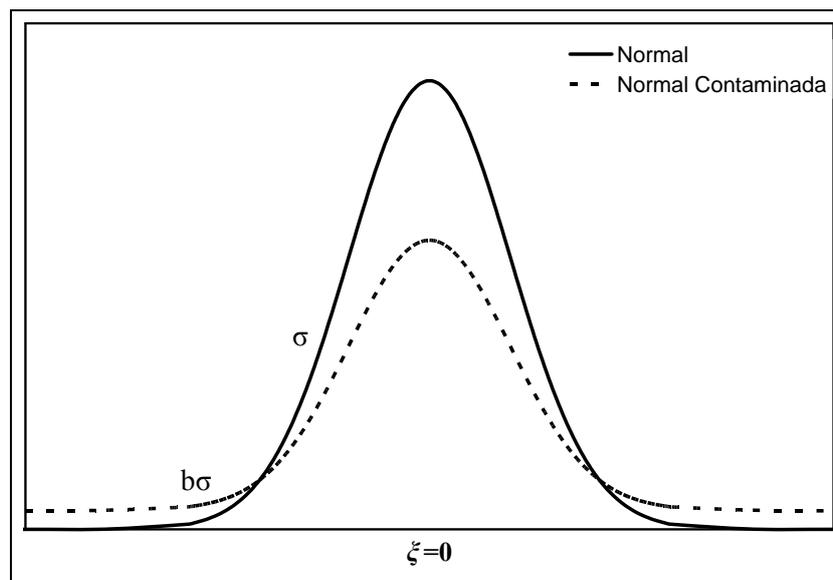
Após a realização destas tarefas, duas ações são possíveis ou desejadas:

- Eliminar as medidas que contenham erros grosseiros, ou;
- Corrigir a medida ou o modelo e aplicar o procedimento novamente.

A DEG pode ser realizada sequencialmente ou simultaneamente com a RD. Como uma das suposições tradicionalmente consideradas durante a etapa de RD é a de que os erros são normalmente distribuídos e com média nula, a existência de um erro grosseiro viola severamente esta suposição. Estratégias seriais para DEG são tipicamente baseadas em testes estatísticos de hipóteses. Estes métodos foram analisados por MAH (1990) e recentemente em NARASIMHAN e JORDACHE (2000).

Uma alternativa promissora para realizar a RD e DEG simultaneamente foi apresentada por TJOA e BIEGLER (1991b). A proposta está baseada na formulação de uma distribuição de erros que segue uma distribuição Normal Contaminada ou Combinada (Figura 2.3), ao invés tradicional distribuição Normal, usualmente admitida. Esta distribuição é formada por duas curvas de distribuição Normal e é também

conhecida como curva Normal bi-variada. Na Figura 2.3 estão representadas a curva de distribuição Normal, que possui desvio-padrão igual a  $\sigma$ , e a curva com distribuição Normal Contaminada, que possui desvio padrão  $b\sigma$  (com  $b>1$ ). Os autores provaram que qualquer valor espúrio presente nas medidas podia ser substituído por valores reconciliados, sem necessitar de esquemas iterativos. Na literatura é comum o uso da palavra “erro grosseiro”, mesmo quando em sua grande maioria são discutidos critérios apenas de detecção de valores espúrios.



**Figura 2.3:** Comparação entre as distribuições Normal ( $\sigma$ ) e Normal Contaminada ( $b\sigma$ ),  
(Fonte: TJOA e BIEGLER, 1991b).

JOHNSTON e KRAMER (1995) analisaram a necessidade de definir de forma apropriada as distribuições de erro, visando obter um melhor desempenho dos estimadores na presença de erros grosseiros. Foi então introduzida a noção de estimadores robustos (resultantes da aplicação do método de máxima verossimilhança para distribuição de probabilidade robusta) para a definição da função objetivo do problema de RD. Estimadores robustos são insensíveis a divergências de hipóteses ideais (basicamente a de distribuição Normal com média nula e livre de erros grosseiros) e tendem a ignorar valores atípicos.

Um dos critérios para mensurar a robustez de um estimador é a função de influência (primeira derivada da função objetivo em relação ao resíduo padronizado, que corresponde a diferença ponderada, pelo desvio-padrão correspondente, entre o valor medido e o valor previsto pelo modelo de processo), onde a mesma deve ser limitada. O estimador de mínimos quadrados ponderados (MQP) não é robusto, pois sua

função de influência é ilimitada com o aumento da magnitude dos erros grosseiros (quase sempre mensurada em múltiplos do desvio-padrão) e um único erro grosseiro pode provocar grande alteração nos resultados obtidos. O estimador baseado na Normal Contaminada não é totalmente robusto, mas sim quase-robusto, pois sua função de influência também é ilimitada para erros grosseiros de magnitude elevada (veja Figura 2.4). Diferentes tipos de estimadores robustos já foram reportados (ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996; CHEN *et al.*, 1998b; ARORA e BIEGLER, 2001; ÖZYURT e PIKE, 2004; WONGRAT *et al.*, 2005; PRATA *et al.*, 2008a; PRATA *et al.*, 2008b). Estes estudos têm demonstrado o enorme potencial prático da estatística robusta (HUBER, 1981) em executar simultaneamente a RD e DEG. Fundamentalmente, o que se requer de um estimador robusto é que ele seja capaz de filtrar a influência de erros grosseiros, minimizando a influência dos mesmos sobre o resultado final da regressão. Esta característica está intimamente ligada à forma da sua função de influência.

Comparações entre diversos estimadores robustos, na presença de erros grosseiros, foram apresentadas por ÖZYURT e PIKE (2004) e PRATA *et al.* (2008a), para sistemas operando em estado estacionário e dinâmico, respectivamente. A função influência de alguns estimadores é ilustrada na Figura 2.4. Observa-se na Figura 2.4 que o estimador de Welsch possui sua função de influência decrescente com o aumento da magnitude do erro grosseiro, tornando-o insensível aos mesmos.

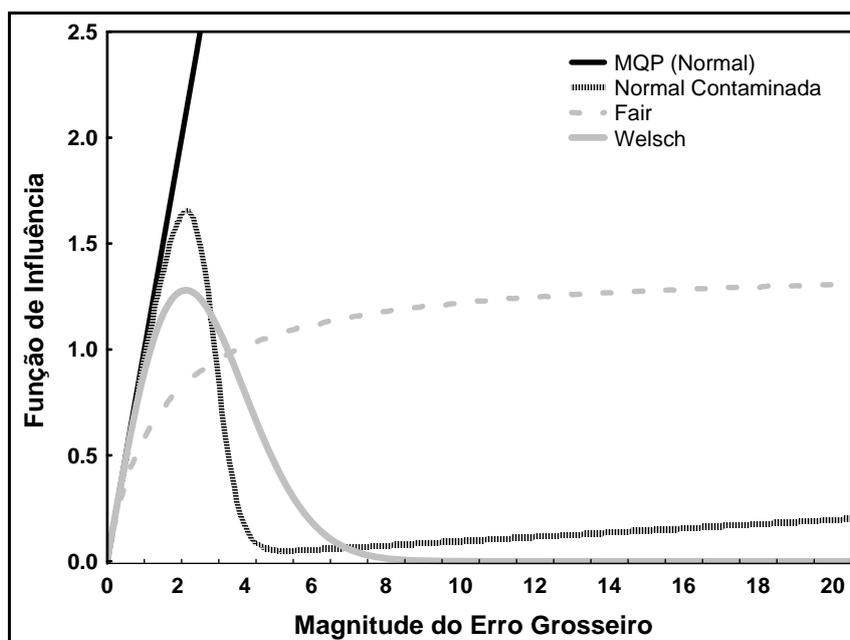


Figura 2.4: Influência relativa dos erros de medida sobre diferentes estimadores.

A terceira e última etapa da retificação de dados, que objetiva melhorar o conhecimento obtido a partir dos dados medidos do processo, é o procedimento de reconciliação de dados (ou o procedimento de RDSEP, no caso mais geral).

A despeito do procedimento usado neste trabalho, cogita-se com muita frequência a respeito da importância dos problemas de categorização da matriz de covariância, classificação de variáveis e de detecção de erros grosseiros. Muitos pesquisadores despendem considerável atenção nestas etapas importantes para realizar procedimento de RD. Por isto, é interessante apresentar os problemas de categorização da matriz de covariância, classificação de variáveis e de detecção de erros grosseiros para que seja possível estabelecer o quadro geral da metodologia de retificação de dados a ser implementada em um ambiente real de produção.

Por todos os fatores e aspectos apresentados neste texto, o problema de reconciliação de dados pode ser definido formalmente como:

Procedimento de estimação dos “verdadeiros” valores das variáveis medidas (corrompidas por erros), de modo a satisfazer os balanços de massa, energia e outras restrições impostas ao sistema, enquanto minimiza algum critério (usualmente de mínimos quadrados ponderados) que pondere os desvios observados entre os valores medidos e preditos. Sempre que possível, o procedimento deve também fornecer os valores das variáveis não medidas, estados e parâmetros físicos do problema, preferencialmente em tempo real.

A principal diferença entre o procedimento de RD e outros procedimentos de filtragem, como por exemplo o filtro exponencial e a média móvel, é que a RD faz uso explícito das restrições do modelo de processo, obtendo estimativas das variáveis de processo através de ajustes para que as restrições sejam satisfeitas. As técnicas usuais de filtragem não fazem uso de modelos explícitos de processo (NARASIMHAN e JORDACHE, 2000). O modelo matemático que constitui as restrições é freqüentemente composto por duas partes (ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000). A primeira parte é a **funcional** e geralmente descreve as propriedades determinísticas do processo. A segunda parte é **estocástica** e geralmente descrevem as propriedades não determinísticas ou probabilísticas das variáveis envolvidas no processo, particularmente aquelas que representam as medidas das variáveis (ou seja, sua dispersão, caracterizada pela matriz de covariância-variância). Deve-se acrescentar a parte estocástica, a distribuição probabilística dos erros de medida que descrevem as variáveis consideradas.

Na literatura, embora não muito comum, existe confusão entre as palavras retificação e reconciliação (tratadas muitas vezes como sinônimas). A retificação de dados deve ser vista como um conceito mais amplo (HIMMELBLAU, 1978).

## **2.2. Categorização da Matriz de Covariância**

A grande maioria das técnicas para procedimentos de RD é baseada nas hipóteses de que os erros de medida são variáveis aleatórias que obedecem a uma determinada distribuição estatística e que é conhecida a matriz de covariância dos erros de medida. Entretanto, muito pouco é dito sobre a disponibilidade desta importante informação. Na maioria das situações práticas esta matriz é desconhecida ou conhecida apenas aproximadamente (KELLER *et al.*, 1992; ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000). Além disto, a matriz de covariância pode variar quando o processo está em diferentes condições operacionais. Isto é, para um mesmo dispositivo de medição, a variância de erro de medida pode ser diferente segundo a faixa analisada (MORAD *et al.*, 1999; ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000). Isto significa que, mesmo que a matriz de covariância seja conhecida, a mesma deve ser constantemente avaliada e validada.

O cálculo da matriz de covariância dos erros de medida é um requerimento essencial no procedimento de RD (MORAD *et al.*, 1999), uma vez que as variáveis envolvidas possuem distintas grandezas e são obtidas através de dispositivos de medição com diferentes graus de precisão. O inverso desta matriz pondera coerentemente o peso dado às variáveis na função objetivo, evitando-se ajustes tendenciosos. Já que a variância mede a dispersão em torno da média, as quantidades que têm maiores variâncias terão diminuídas suas contribuições no ajuste total, estando consequentemente sujeitas aos maiores ajustes.

A forma desta matriz de covariância depende se os erros de medida são correlacionados ou se os mesmos são considerados independentes. Para erros correlacionados, a matriz torna-se cheia; quando se admite que os erros são independentes, a matriz de covariância torna-se diagonal. Assumindo esta forma diagonal, a matriz é chamada de matriz de variâncias. Em textos da literatura de

estatística robusta esta matriz também é conhecida como matriz de dispersão (do idioma inglês “scatter matrix”).

Em processos industriais reais esta informação dificilmente está disponível. Métodos para a estimação da matriz de covariância/variância podem ser divididos em: diretos e indiretos.

Métodos diretos para cálculo desta matriz utilizam covariâncias/variâncias amostradas e calculadas em uma janela (horizonte) de tempo. Admite-se que o processo está realmente em estado estacionário com variância constante, durante os períodos de amostragens considerados (ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000; NARASIMHAN e JORDACHE, 2000). Seja  $\mathbf{z}_i$  um vetor de medidas feitas para uma variável (i) ao longo do horizonte de tamanho n ( $z_{i1}, z_{i2}, \dots, z_{in}$ ), e  $\mathbf{z}_j$  um outro vetor de medidas para uma variável (j), igualmente amostrada ( $z_{j1}, z_{j2}, \dots, z_{jn}$ ). Então a média, variância e covariância podem ser estimadas por:

$$\text{Média:} \quad \bar{z} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n z_k \quad (2.1)$$

$$\text{Variância:} \quad \text{Var}(\mathbf{z}) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (z_k - \bar{z})^2 \quad (2.2)$$

$$\text{Covariância:} \quad \text{Cov}(\mathbf{z}_i, \mathbf{z}_j) = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{k=1}^n (z_{ki} - \bar{z}_i) \cdot (z_{kj} - \bar{z}_j) \quad (2.3)$$

Entretanto, a hipótese de estado estacionário não é sempre válida em operações de processos reais, uma vez que os mesmos estão continuamente sujeitos a mudanças de condições operacionais de um estado estacionário para outro (MORAD *et al.*, 1999). Na presença de tais variações, o método direto obterá estimativas incorretas para ambos, média e matriz de covariância.

Métodos indiretos tentam diminuir esta desvantagem, incorporando informação adicional do processo, como balanços de massa (MORAD *et al.*, 1999). Neste caso, as variâncias são obtidas a partir de desvios em relação a uma trajetória de referência. Entretanto, nenhum dos exemplos já estudados na literatura com aplicações do método indireto (ALMASY e MAH, 1984; DAROUCH *et al.*, 1989; KELLER *et al.*, 1992; CHEN *et al.*, 1997) aborda um problema dinâmico. Todos os exemplos estudados são

sistemas simples, em estado estacionário e com restrições lineares, nos quais suas variáveis não sofrem nenhuma perturbação.

Para processos operando em estado estacionário, os pioneiros ALMASY e MAH (1984) desenvolveram um método indireto para estimar a matriz de covariância dos erros de medida usando os resíduos calculados através dos dados de processo. Eles propuseram a minimização do somatório dos quadrados dos elementos situados fora da diagonal principal da matriz de covariâncias, sujeito a satisfação de propriedades estatísticas das restrições dos resíduos. Entretanto, este método gera uma solução analítica que é sensível a medidas correlacionadas (KELLER *et al.*, 1992).

DAROUCH *et al.* (1989) propuseram um método indireto para a estimação da matriz de variância baseados no estimador de máxima verossimilhança, na restrição de balanço de massa e também nas propriedades estatísticas das restrições dos resíduos. O algoritmo acopla dois problemas; o da estimativa das variâncias e o da RD. Eles resolveram o problema de otimização não linear resultante e obtiveram um algoritmo iterativo para a solução dos problemas de estimativa das variâncias e da RD em estado estacionário. Entretanto, o procedimento de RD é dificultado por problemas de convergência e de implementação computacional (CHEN *et al.*, 1997).

As desvantagens dos métodos anteriormente propostos motivaram KELLER *et al.* (1992) a estender o método de DAROUCH *et al.* (1989), desenvolvendo um novo método indireto para a estimativa da matriz de covariância, não sendo a mesma obrigatoriamente diagonal. O método de KELLER *et al.* (1992) é mais completo e resulta em um algoritmo de solução analítica, também baseado em um estimador de máxima verossimilhança, nas restrições de balanço de massa e nas propriedades estatísticas dos resíduos. Os autores, baseados em resultados de simulação, sugerem o uso de seu algoritmo para aplicações práticas, o que só é possível se as restrições do sistema forem lineares.

Os métodos indiretos necessitam de informação adicional do processo e são limitados a restrições lineares. Estes métodos ainda não foram estendidos para lidar com restrições não lineares (NARASIMHAN e JORDACHE, 2000). Introduções destas restrições resultariam em um grande desafio computacional (MORAD *et al.*, 1999).

As abordagens anteriores são sensíveis à presença de erros grosseiros, que conseqüentemente causam incorreta estimação da matriz de covariância/ variância. Deste modo, uma nova abordagem foi proposta por CHEN *et al.* (1997) e chamada de método robusto indireto. Esta se baseia em um estimador-M robusto (originalmente

proposto por HUBER, 1964 e 1981) para a estimativa não influenciada das variâncias, mesmo na presença de erros grosseiros. Neste método, para cada medida de uma determinada variável, dependendo da sua distância da mediana entre os valores observados, são atribuídos pesos entre 0 e 1. A observação mais próxima da mediana recebe o valor 1 e a mais afastada 0. Assim, o efeito dos erros grosseiros é minimizado. A formulação é válida para processos com restrições lineares.

MORAD *et al.* (1999) propuseram um novo método robusto direto para cálculo da matriz de covariância dos erros de medida. O método proposto trata diferentemente as variáveis medidas do processo e utiliza-se, assim como seu antecessor CHEN *et al.* (1997), um estimador-M robusto com um esquema iterativo para rejeitar erros grosseiros e ajustar os valores medidos para desvios do estado estacionário, sem a necessidade de incorporar informações das propriedades dos resíduos. Este novo método foi testado e comparado aos métodos de KELLER *et al.* (1992) e CHEN *et al.* (1997), permitindo obter melhores resultados. Entretanto, o exemplo analisado é de pequeno porte, está em estado estacionário e é linearmente restrito. Aspectos relacionados com problemas dinâmicos e com restrições não lineares não foram comentados.

Tanto o método de CHEN *et al.* (1997) quanto o método de MORAD *et al.* (1999) inicializam os cálculos dos elementos da diagonal da matriz de covariância utilizando o quadrado do estimador-L robusto (REY, 1983) MADn (mediana do valor absoluto do desvio em relação à mediana), descrito como,

$$\sigma \approx MADn(\mathbf{z}) = 1,4826 \cdot \underset{k=1,\dots,n}{\text{mediana}} \left[ |z_k - \text{mediana}(\mathbf{z})| \right] \quad (2.4a)$$

onde  $\sigma$  é o desvio-padrão da variável  $\mathbf{z}$  em um horizonte de tamanho  $n$ .

A MADn é muito usada na literatura de estatística robusta (HUBER, 1981; REY, 1983; HAMPEL *et al.*, 1986), sendo utilizada primeiramente por HAMPEL (1974), que atribui o primeiro uso a GAUSS (ROUSSEEUW e CROUX, 1993). O fator 1,4826 é necessário para fazer o estimador consistente com a distribuição Normal. HUBER (1981, pág. 107) conclui que a MADn emergiu como um estimador simples, mas útil, do desvio-padrão para os estimadores-M robustos. Entretanto, a MADn possui eficiência relativa em relação à distribuição normal de 37%, o que significa que, quando for utilizada em dados normalmente distribuídos, produzirá resultados piores do que os

obtidos por meio da variância (quadrado do desvio-padrão) amostrada (MARONNA *et al.*, 2006), descrita anteriormente na Equação (2.2).

Eficiência relativa se refere à qualidade do ajuste realizado com um estimador, quando os erros realmente seguem uma outra distribuição, chamada de referência. Quase sempre, a referência utilizada é a distribuição Normal.

Outros estimadores foram propostos como alternativas à MADn. O estimador  $T_n$  (ROUSSEEUW e CROUX, 1992) e os estimadores  $S_n$  e  $Q_n$  (ROUSSEEUW e CROUX, 1993) possuem eficiência relativa de 52%, 58% e 82% em relação à distribuição Normal, respectivamente. Os dois últimos são definidos como,

$$\sigma \approx S_n(\mathbf{z}) = 1,1926 \cdot \underset{k=1,\dots,n}{\text{mediana}} \left[ \underset{l=1,\dots,n}{\text{mediana}} (|z_k - z_l|) \right] \quad (2.5a)$$

$$\sigma \approx Q_n(\mathbf{z}) = 2,2219 \cdot \left[ 1^\circ \text{quartil das distâncias} (|z_k - z_l|; k < l) \right] \quad (2.6a)$$

Os fatores de 1,1926 e 2,2219 são necessários para fazer os estimadores  $S_n$  e  $Q_n$  consistentes com a distribuição Normal, respectivamente.

Segundo CROUX e ROUSSEEUW (1992) para um horizonte amostral de tamanho finito, as Equações (2.4a), (2.5a) e (2.6a) devem ser modificadas para,

$$\sigma \approx MAD_n(\mathbf{z}) = f_{cm} \cdot 1,4826 \cdot \underset{k=1,\dots,n}{\text{mediana}} \left[ |z_k - \underset{l=1,\dots,n}{\text{mediana}}(\mathbf{z})| \right] \quad (2.4b)$$

$$\sigma \approx S_n(\mathbf{z}) = f_{cs} \cdot 1,1926 \cdot \underset{k=1,\dots,n}{\text{mediana}} \left[ \underset{l=1,\dots,n}{\text{mediana}} (|z_k - z_l|) \right] \quad (2.5b)$$

$$\sigma \approx Q_n(\mathbf{z}) = f_{cq} \cdot 2,2219 \cdot \left[ 1^\circ \text{quartil das distâncias} (|z_k - z_l|; k < l) \right] \quad (2.6b)$$

onde  $f_{cm}$ ,  $f_{cs}$  e  $f_{cq}$  são os fatores de correção para MADn,  $S_n$  e  $Q_n$ , respectivamente. Todos dependem do tamanho do horizonte  $n$ . Para  $n < 10$  os valores dos fatores de correção  $f_{cm}$ ,  $f_{cs}$  e  $f_{cq}$  são ilustrados nas Tabelas 2.1, 2.2 e 2.3. Para outros valores, de  $n$ , os fatores podem ser calculados com as Equações (2.7), (2.8) e (2.9), respectivamente.

**Tabela 2.1:** Valores para o fator de correção  $f_{cm}$  para MADn.

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$f_{cm}$	1,196	1,495	1,363	1,206	1,200	1,140	1,129	1,107

$$f_{cm} = \frac{n}{n-0,8}, \text{ para } n > 9 \quad (2.7)$$

**Tabela 2.2:** Valores para o fator de correção  $f_{cs}$  para Sn.

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$f_{cs}$	0,743	1,851	0,954	1,351	0,993	1,198	1,005	1,131

$$f_{cs} = \begin{cases} \frac{n}{n-0,8} & , \text{ para } n > 9 \text{ e ímpar} \\ 1 & , \text{ para } n > 9 \text{ e par} \end{cases} \quad (2.8)$$

**Tabela 2.3:** Valores para o fator de correção  $f_{cq}$  para Qn.

n	2	3	4	5	6	7	8	9
$f_{cq}$	0,399	0,994	0,512	0,844	0,611	0,857	0,669	0,872

$$f_{cq} = \begin{cases} \frac{n}{n+1,4} & , \text{ para } n > 9 \text{ e ímpar} \\ \frac{n}{n+3,8} & , \text{ para } n > 9 \text{ e par} \end{cases} \quad (2.9)$$

Recentemente, uma nova proposta para estimação da matriz de covariância foi proposta por NARASIMHAN e SHAH (2008) utilizando a análise dos componentes principais. Entretanto, a mesma só é válida para sistemas que operam em estado estacionário, com restrições lineares.

Acredita-se que a utilização de estimadores-L em cada janela móvel possa ser útil em problemas de RD dinâmicos, embora este novo conceito ainda não tenha sido analisado na literatura. A proposta de NARASIMHAN e SHAH (2008) pode levar ao desenvolvimento de novas metodologias em combinação com os estimadores-L, para poder lidar com erros grosseiros.

### 2.3. Classificação de Variáveis

Devido à complexidade dos processos o enorme volume de dados disponíveis em plantas industriais automatizadas modernas, algoritmos de classificação são utilizados com muita frequência (ROMAGNOLI E SÁNCHEZ, 2000). A decomposição do processo através desta técnica aparece como etapa obrigatória a ser realizada durante o procedimento de retificação de dados (HODOUIN *et al.*, 1991). A etapa de classificação é usada principalmente para checar a dimensão do problema e prever a priori as possíveis dificuldades, os recursos e a melhor estratégia para solução do problema de RD. O entendimento da estrutura topológica do processo é extremamente importante para o projeto de unidades e para a reestruturação interna dos processos (OLIVEIRA JÚNIOR, 2006).

Em qualquer processo industrial as variáveis estão relacionadas umas com as outras. Por questões de custo, conveniência e viabilidade técnica, nem todas as variáveis do processo são medidas. Contudo, durante a classificação de variáveis é determinada a observabilidade e redundância do sistema, que são atributos desejáveis para as variáveis do processo. Desta forma, é possível prever se algumas dessas variáveis não medidas e parâmetros podem ser obtidos a partir das outras medidas disponíveis, usando para isso os modelos do processo.

Como visto na Figura 2.1 e discutido na seção anterior, as variáveis podem ser classificadas como medidas e não medidas. Variáveis medidas podem ser redundantes ou não redundantes, enquanto as variáveis não medidas podem ser observáveis ou não-observáveis. As diferentes possibilidades dependem da estrutura do processo e da localização dos instrumentos de medição.

Definições precisas para observabilidade e redundância podem ser encontradas em STANLEY e MAH (1981a) e CROWE (1989a). Segundo STANLEY e MAH (1981a), uma variável é redundante se, e somente se, a observabilidade do sistema não for alterada por sua exclusão. Uma variável é não redundante se esta for imprescindível para a observação do sistema. Uma variável é observável se, e somente se, pode ser obtida através de outras variáveis medidas do processo e de suas restrições. Uma variável é indeterminável ou não observável se não houver possibilidade de obtê-la através de outras medidas do processo e de suas restrições.

A eficácia da RD depende significativamente da correta classificação das variáveis e da precisão dos instrumentos de medição usados para mensurar as variáveis medidas. Recentemente o problema tem assumido grande importância, tanto para fins de alocação ótima dos conjuntos de dispositivos de medição quanto para fins de minimização do custo de medição (ALI e NARASIMHAN, 1993; ALI e NARASIMHAN, 1995; BAGAJEWICZ, 1997; BAGAJEWICZ e SÁNCHEZ, 1999a; BAGAJEWICZ e SÁNCHEZ, 1999b; BAGAJEWICZ e SÁNCHEZ, 2000a; BAGAJEWICZ e SÁNCHEZ, 2000b; BENQLILOU *et al.*, 2004), permitindo, por exemplo, a eliminação de dispositivos desnecessários (NARASIMHAN e JORDACHE, 2000).

Há um grande incentivo econômico para que seja realizada uma classificação de variáveis robusta e abrangente, que possibilite um monitoramento eficaz do processo, principalmente em relação às variáveis que inferem (medem) propriedades finais, de difícil mensuração e intimamente ligadas à demanda do mercado. Uma vez estabelecido que a observabilidade do sistema é deficiente, torna-se necessária a instalação de instrumentação extra, acarretando aumento de custos. Além disso, a inadequada seleção de instrumentos pode resultar na não observabilidade de importantes variáveis de processo, prejudicando a análise dos dados de operação.

Existem duas abordagens principais para lidar com problema de classificação de variáveis. Uma abordagem está baseada na teoria dos grafos. Grafo é a representação de um processo qualquer por meio de arcos e nós. Em um processo químico, os nós são geralmente as unidades, enquanto os arcos representam as correntes, que podem abranger fluxos de massa e/ou energia. A outra abordagem é baseada em técnicas de ordenamento de matrizes. Basicamente estas matrizes dividem-se em Matriz de Incidência e Matriz de Ocorrência. A primeira é mais utilizada quando o sistema é constituído de correntes puras, contendo apenas um componente, onde cada linha desta matriz representa uma unidade de processo e cada coluna representa uma variável do sistema, embora possa ser estendida a sistemas bilineares (CROWE *et al.*, 1983). A segunda (ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000, página 35) possibilita uma maior flexibilidade para estudo do processo, pois permite a utilização de equações de balanço de massa e energia (sistemas não lineares, incluindo sistemas bilineares, os balanços são ditos bilineares quando existe um produto entre duas variáveis, como, por exemplo, concentração e vazão), podendo ser adaptada a sistemas dinâmicos (OLIVEIRA JÚNIOR, 2006). Nesta matriz as linhas representam as restrições matemáticas do

processo e as colunas representam as variáveis (incluindo as variáveis não medidas e os parâmetros). Um bom detalhamento destas duas abordagens pode ser encontrado nos livros de MAH (1990) e VERVEKA E MADRON (1997).

Vários autores têm publicado algoritmos para classificação de variáveis (STANLEY e MAH, 1981b; CROWE *et al.*, 1983; MAH, 1990; OLIVEIRA JÚNIOR, 2006). Entretanto, a primeira idéia de classificação de variáveis foi apresentada por VACLAVÉCK (1969), com a finalidade de reduzir o tamanho do problema de RD em modelos lineares. A redução do problema era executada com a eliminação das variáveis não-medidas com o auxílio das restrições. O modelo final era constituído por um conjunto reduzido de equações (esquema de balanço reduzido RBS\*), contendo somente variáveis medidas. Esta abordagem foi estendida por VACLAVÉCK e LOUCKA (1976) para processos multicomponentes, mantendo a suposição de que todos os fluxos mássicos em cada uma das correntes do processo eram completamente medidos ou completamente não medidos. Uma aproximação semelhante foi feita por MAH *et al.* (1976), que apresentaram um algoritmo de partição para separar variáveis medidas e não medidas, de forma a obter os valores não medidos a partir das variáveis medidas e do modelo do processo, constituído apenas por balanços de massa. Posteriormente, o procedimento de classificação das variáveis foi aperfeiçoado, para determinar quais variáveis não medidas podem ser estimadas e quais variáveis medidas poderiam ser utilizadas no procedimento de RD (STANLEY e MAH, 1981b). O procedimento está baseado na representação topológica do processo, desenvolvida por STANLEY e MAH (1977). KRETISOVALIS e MAH (1987) estenderam estes resultados para problemas multicomponentes e posteriormente KRETISOVALIS e MAH (1988a, 1988b) generalizaram a metodologia, incluindo balanços de energia e reações químicas descritos por modelos bilineares. Uma abordagem derivada do método proposto por KRETISOVALIS e MAH (1987) foi introduzida por MEYER *et al.* (1993) para sistemas bilineares, permitindo que todas as reações químicas e separadores fossem tratados.

HODOUIN e EVERELL (1980) analisaram redundância e observabilidade de processos em estado estacionário e com restrições não lineares baseados em métodos de linearização.

ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS (1980) desenvolveram um procedimento que permite a classificação das variáveis medidas e não medidas do

---

\* Todas as siglas serão mantidas conforme original em inglês e referenciadas na nomenclatura (exceto DEG, DMEG, NV, RDESP e SDGD).

processo e a reconciliação das medidas disponíveis, independentemente da linearidade ou não das equações de balanço. Esta estrutura é baseada na aplicação de um algoritmo de designação que também usa uma representação topológica das variáveis do modelo do processo. Esta idéia foi modificada para levar em conta situações especiais e a implementação computacional (PLADAT) foi realizada por SÁNCHEZ *et al.* (1992).

Uma nova estratégia de classificação foi proposta por CROWE *et al.* (1983). Estes autores apresentaram um método para eliminação direta de quantidades não medidas em restrições lineares, chamado método da Matriz de Projeção. Este método é muito utilizado para análise de problemas lineares e foi posteriormente estendido por CROWE (1986 e 1989a) para sistemas bilineares, usando um algoritmo iterativo de linearização sucessiva. CROWE aplicou regras teóricas e desenvolveu algoritmos para classificar vazões e concentrações em balanços de massa em RD. O procedimento permite a inclusão de reações químicas, divisores de corrente e fluxos de energia.

DAROUACH *et al.* (1986) propuseram a decomposição da matriz de incidência, levando em consideração a observabilidade de todas as variáveis do processo. O estudo foi posteriormente estendido para sistemas bilineares por RAGOT *et al.* (1990).

Uma decomposição equivalente à Matriz de Projeção (CROWE *et al.*, 1983; CROWE 1986) foi desenvolvida por SÁNCHEZ e ROMAGNOLI (1996). Usando uma transformação ortogonal (decomposição Q-R), estes autores propuseram uma técnica de construção da matriz de projeção para o problema de RD em sistemas lineares e bilineares. Os autores mostraram que o novo algoritmo é mais eficiente do que a abordagem proposta originalmente por CROWE *et al.* (1983). Um dos principais problemas desta técnica é a computação extensiva para a decomposição Q-R, especialmente para processos de grande porte.

Diferentemente dos trabalhos anteriores, SIMPSON *et al.* (1991) propuseram uma nova abordagem para resolver o problema de RD com modelos bilineares. Ao invés de obter um conjunto reduzido de restrições, envolvendo somente variáveis medidas, eles propuseram um procedimento para eliminação completa das restrições. Isto pode ser feito dividindo-se o conjunto de variáveis em subconjuntos de variáveis dependentes e independentes, como normalmente feito em problemas de otimização não linear restrita. As restrições são utilizadas para obter relações explícitas entre as variáveis dependentes e independentes, as quais são utilizadas para eliminar todas as variáveis dependentes da função objetivo. Obtém-se um problema reduzido, não restrito,

no espaço das variáveis independentes, que pode ser resolvido com o uso de técnicas convencionais de minimização.

Outro procedimento alternativo de classificação de variáveis foi proposto por MADRON e VERVEKA (1992), que usaram com êxito o método de eliminação de Gauss-Jordan para classificar as variáveis em sistemas lineares, sendo proposta uma representação topológica do problema de reconciliação.

Nenhum dos trabalhos anteriores utilizou dados industriais reais. MARQUES (2006) propôs um novo algoritmo de classificação de variáveis para sistemas em estado estacionário, independente da natureza de suas restrições, capaz de dar suporte à identificação e localização de sensores em fluxogramas de processo. O código foi satisfatoriamente utilizado para caracterizar e identificar o balanço hídrico de uma unidade industrial de amônia, propriedade da FAFEN, localizada em Laranjeiras-SE, Brasil. Mostram-se as vantagens econômicas da análise de processo proposta, sendo possível otimizar a quantidade de sensores e a localização dos sensores na instalação, obtendo-se as medidas que viabilizam a RD e a identificação das perdas hídricas na unidade.

Os trabalhos anteriores trataram exclusivamente de sistemas em estado estacionário. Um estudo de classificação de variáveis para sistemas dinâmicos foi abordado por ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996), que propuseram o uso de métodos algébricos lineares para matrizes esparsas e introduziram o conceito de redundância coletiva. O método se baseia na linearização e discretização do modelo dinâmico não-linear original.

Recentemente, OLIVEIRA JÚNIOR (2006) desenvolveu um novo código para classificação de variáveis em problemas dinâmicos com restrições não lineares, abrangendo sistemas algébrico-diferenciais de índice 1. O código utiliza-se de conceitos de engenharia de projetos e estratégias de solução baseadas no Método de Euler para cálculo das derivadas. O método está baseado na matriz de ocorrência e foi testado satisfatoriamente em dois exemplos industriais. O primeiro exemplo estudado foi o sistema hídrico industrial, anteriormente estudado por MARQUES (2006). A análise apresentou conformidade com a análise prévia, usando procedimentos de classificação distintos, o que validou o algoritmo proposto. O segundo exemplo estudado foi uma unidade industrial de produção de polipropileno em massa via catálise Ziegler-Natta, constituída por um reator tipo CSTR com reciclo e purga de propriedade do grupo Quattor (ex-Suzano Petroquímica-SA), localizado em Duque de Caxias-RJ, Brasil. O

modelo fenomenológico analisado é representado por um sistema algébrico-diferencial de índice 1, abrangendo balanços de massa e energia, e foi previamente desenvolvido por PRATA *et al.* (2006). Mostrou-se, através do algoritmo de classificação, a necessidade da utilização de uma equação adicional para a estimativa inicial da massa de co-catalisador existente no reator, o que permite fazer com que o sistema seja totalmente determinável.

## 2.4. Detecção de Erros Grosseiros

É natural admitir que os erros de medidas sejam aleatórios, normalmente distribuídos, não correlacionados, com média nula e variância conhecida. Esta é uma maneira muito simples e direta para tratar o problema de RD (ABU-EL-ZEET *et al.*, 2002a). Entretanto, erros grosseiros (valores espúrios e desvios sistemáticos ou permanentes) estão muitas vezes presentes nos dados e, em geral, não seguem esta hipótese ideal da estatística clássica.

Um importante grupo de aplicações em procedimentos de retificação de dados está baseado na detecção de erros grosseiros (ÖZYURT e PIKE, 2004). Isto deve ser feito para não invalidar a base estatística clássica admitida para as variáveis envolvidas e para que não sejam obtidas estimativas errôneas para as variáveis e parâmetros. Assim, a RD e a simultânea detecção de erros grosseiros têm emergido como um procedimento chave para a otimização em tempo real e para as aplicações de controle.

Embora pareça um procedimento moderno para fins de aplicações atuais, os comentários de BOSCOVICH e BERNOULLI datados de 1757 e 1777, respectivamente, são as primeiras referências sobre valores espúrios (erros grosseiros). Estes comentários indicam que a prática de detectar e rejeitar observações atípicas eram comuns naquela época – século XVIII (BARNETT e LEWIS, 1994, página 27; SHEVLYAKOV e VILCHEVSKI, 2001, página 6).

A DEG é de fundamental importância para adequação e construção do modelo para interpretação dos dados, pois uma entrada pobre geralmente leva à resposta não consistente do modelo. Parece que o primeiro método de detecção de valores espúrios com base em um critério estatístico foi realizado por PEIRCE (1852).

O método mais comum usado para detecção de valores espúrios é o teste estatístico de hipótese, o qual requer a seleção de uma estatística para o teste com uma distribuição conhecida (ou assumida). Um valor espúrio é declarado (ou seja, detectado) se o teste estatístico calculado excede o valor crítico, o qual é selecionado de uma tabela de valores para a distribuição assumida, dado um nível de confiança. Alguns exemplos são: assumindo distribuição Normal (MAH et al., 1976), distribuição Uniforme (MATHIESEN, 1974), distribuição Chi-Quadrado  $-\chi^2$  (MADRON *et al.*, 1977), distribuição Não-Central (ALMASY e UHRIN, 1993).

Quanto à detecção de erros grosseiros, dois tipos de erros podem ocorrer durante a aplicação do algoritmo (BAGAJEWICZ, 2000b; NARASIMHAN e JORDACHE, 2000):

- **Erro tipo I:** Um erro grosseiro é detectado, quando na verdade não existe;
- **Erro tipo II:** Um erro grosseiro existe, entretanto não é detectado.

O primeiro gera, de fato, uma falsa detecção, e pode prejudicar a precisão da análise se a remoção resulta na redução do grau de redundância. O segundo gera, de fato, uma falsa impressão de que o sistema está livre de erros grosseiros; entretanto, seu efeito negativo sobre as estimativas (consideradas consistentes) permanece corrompendo os resultados e conclusões.

ALMASY e UHRIN (1993) discutiram vários aspectos relacionados a erros grosseiros e listaram várias possíveis fontes dos mesmos em medidas de processo, tais como:

- Mau funcionamento dos instrumentos (falta de manutenção, calibração e etc.);
- Existência de desvios sistemáticos nas medições;
- Vazamentos em correntes de processos;
- Modelo inadequado (o problema é a restrição do modelo, e não a medida, resultando em falso erro grosseiro);
- Processos operando fora do estado estacionário (admite-se estado estacionário, quando o processo opera em regime transiente).

Os três primeiros tipos de erros são erros grosseiros, enquanto os outros dois decorrem de interpretação equivocada dos dados e não são erros de verdade. Os autores consideram a hipótese de que os erros grosseiros não são em geral aleatórios, embora em uma longa escala de tempo possam apresentar caráter aparentemente aleatório.

Muitos métodos tradicionais, como o Teste Global, GT, (REILLY e CARPANI, 1963; RIPPS, 1965); o Teste de Medida, MT, (MAH e TAMHANE, 1982; CROWE *et al.*, 1983); o Teste Nodal, NT, (REILLY e CARPANI, 1963; MAH *et al.*, 1976); o Teste de Razão Probabilística Generalizada, GLR, (NARASIMHAN e MAH, 1987); o Teste de Potência Máxima, MP, (ALMASY e SZTANO, 1975; CROWE, 1992); o teste de Bonferroni (ROLLINS e DAVIS, 1992); e o Teste baseado na análise dos componentes principais, PCA, (TONG e CROWE, 1995), entre tantos outros, foram desenvolvidos para lidar com o problema da provável existência de erros grosseiros nos dados medidos. Combinações entre os métodos também foram propostas (YANG *et al.*, 1995; WANG *et al.*, 2004; MEI *et al.*, 2006).

O problema de DEG foi continuamente estudado e aplicado a um único erro grosseiro (valor espúrio). Entretanto, se existe mais de um erro grosseiro, DMEG, uma estratégia para detectá-los é necessária. Basicamente três estratégias clássicas podem ser utilizadas para lidar com DMEG (NARASIMHAN E JORDACHE, 2000):

- Eliminação serial;
- Compensação serial;
- Compensação simultânea ou coletiva.

Na estratégia da eliminação serial os erros grosseiros são detectados sequencialmente, um por um. Após a remoção dos erros em cada passo de busca, o procedimento de RD é realizado novamente, até que nenhum erro grosseiro seja mais encontrado. Mesmo objetivando usar as medidas remanescentes para estimar os valores das medidas eliminadas, o sistema pode resultar não-observável, tornado esta meta impossível. CROWE (1988; 1989b) mostrou que a eliminação sequencial da medida mais suspeita a cada passo pode não conduzir necessariamente aos verdadeiros erros grosseiros. Destaca-se o trabalho de SERTH e HEENAN (1986).

Por outro lado, no método da compensação serial os erros grosseiros também são detectados sequencialmente, um por um. Uma vez identificadas as magnitudes dos erros as medidas são corrigidas (compensadas), ao invés de eliminadas, continuando até que nenhum erro grosseiro seja mais encontrado. Isto mantém a redundância do procedimento, mas os resultados são dependentes da precisão da estimativa da magnitude dos erros grosseiros (ROLLINS e DAVIS, 1992). Destacam-se os trabalhos de NARASIMHAN e MAH (1987) para sistemas operando em estado estacionário e de NARASIMHAN e MAH (1988) para sistemas em *pseudo* estado estacionário (variações

em torno de um ponto nominal). A estratégia de compensação serial mostrou um número considerável de predições ruins, especialmente quando o número de erros grosseiros nos dados é grande ou quando a magnitude destes erros grosseiros é demasiadamente grande (ROLLINS e DAVIS, 1992; KELLER *et al.*, 1994). Para contornar esta limitação, a estratégia de compensação serial foi modificada por KELLER *et al.* (1994). Na estratégia de compensação serial modificada, somente as medidas detectadas como erros grosseiros nas iterações prévias são consideradas corretas nas próximas iterações, onde os novos erros grosseiros são detectados sem as prévias compensações.

Finalmente, a estratégia simultânea busca detectar todos os erros grosseiros presentes nos dados simultaneamente ou em uma única iteração. Destacam-se os trabalhos de KIM *et al.*, (1997), RENGANATHAN e NARASIMHAN (1999) e SÁNCHEZ *et al.* (1999), aplicados a sistemas em estado estacionário, e o trabalho de BAGAJEWICZ e JIANG (1998), que ampliaram este horizonte para sistemas dinâmicos com restrições lineares, sendo o mesmo também aplicável a sistemas operando em estado estacionário.

A abordagem de análise dos componentes principais também foi utilizada em conjunto com os métodos tradicionais, anteriormente descritos, mas isto não melhorou significativamente o desempenho da DMEG (JIANG *et al.*, 1999).

As estratégias de DMEG mencionadas são baseadas na hipótese de que os erros de medida são normalmente distribuídos, no caso em que mínimos quadrados ponderados (MQP) é o estimador de máxima verossimilhança. Como um erro grosseiro viola severamente esta hipótese ideal, um esquema iterativo é necessário durante o procedimento de DMEG, aumentando o esforço computacional e em muitos casos inviabilizando aplicações em tempo real.

Estas estratégias foram amplamente utilizadas para sistemas operando em estado estacionário ou quase estacionário. Entretanto, os processos industriais reais estão frequentemente sujeitos a mudanças das condições operacionais para atender especificações de mercado, principalmente as indústrias de produção de polímeros (PRATA *et al.*, 2006). Desta forma, DMEG para sistemas dinâmicos, e especialmente os constituídos de restrições não lineares, recebem mais atenção na conjuntura atual (ÖZYURT e PIKE, 2004).

Para lidar com o problema de DMEG em sistemas dinâmicos com restrições não lineares, as abordagens alternativas de redes neuronais (VACHHANI *et al.*, 2001),

estatística robusta, estimadores-M (ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996) e a análise de agrupamentos no idioma inglês “clusters” (CHEN e ROMAGNOLI, 1998) têm mostrado perspectivas promissoras, sendo satisfatoriamente aplicadas em diferentes problemas segundo a literatura técnico-científica. Estas abordagens alternativas independem da natureza do problema e de suas restrições e evitam procedimentos iterativos computacionalmente proibitivos para aplicações em tempo real. As duas últimas abordagens foram as mais aplicadas segundo confirmam as Tabelas 2.4 e 2.5. Discussões sobre fundamentos e aplicações da estatística robusta serão apresentadas no Capítulo 3.

**Tabela 2.4:** Exemplos de estimadores robustos aplicados para simultânea RD e DMEG.

<b>Autor (Ano)</b>	<b>Sistema*</b>	<b>Estimador-M</b>
TJOA e BIEGLER (1991b)	S-E	Normal Contaminada
JOHNSTON e KRAMER (1995)	S-E	Normal Contaminada e Lorenziana
ZHANG <i>et al.</i> (1995)	R-E	Normal Contaminada
ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996)	S-D	Normal Contaminada e Fair
CHEN <i>et al.</i> (1998b)	R-E	Fair e Lorenziana
BOUROUIS <i>et al.</i> (1998)	R-E	Normal Contaminada
ARORA e BIEGLER (2001)	S-E/D	Fair e Hampel
ÖZYURT e PIKE (2004)	S/R-E	Normal Contaminada, Cauchy, Fair, Hampel, Logística e Lorenziana.
RAGOT <i>et al.</i> (2005)	S-E	Normal Contaminada
WONGRAT <i>et al.</i> (2005)	S-E	Hampel
ZHOU <i>et al.</i> (2006)	S-E	Huber
FABER <i>et al.</i> (2006)	R-E	Li <i>et al.</i> (2000)
FABER <i>et al.</i> (2007)	R-E	Li <i>et al.</i> (2000)
SCHLADT e HU (2007)	R-E	Normal Contaminada
ALHAJ-DIBO <i>et al.</i> (2008)	S-E	Normal Contaminada
LID e SKOGESTAD (2008a)	S-E	Normal Contaminada
LID e SKOGESTAD (2008b)	R-E	Normal Contaminada
PRATA <i>et al.</i> (2008a)	S-D	Normal Contaminada, Andrews, Bisquare, Cauchy, Fair, Hampel, Huber, Logística, Lorenziana, Talwar e Welsch.
PRATA <i>et al.</i> (2008b)	R-D	Welsch

\* **S** – Dados simulados; **R** – Dados reais; **E** – Estado estacionário e **D** – Dinâmico.

**Tabela 2.5:** Exemplos de análise de *clusters* aplicados para simultânea RD e DMEG.

Autor (Ano)	Sistema*	Dimensão do Problema
CHEN e ROMAGNOLI (1998)	S-D	4 variáveis em 2 equações dinâmicas
ABU-EL-ZEET <i>et al.</i> (2002a)	S-D	4 variáveis em 2 equações dinâmicas
BHUSHAN e ROMAGNOLI (2006)	R-E	9 variáveis (estado estacionário)
PRATA <i>et al.</i> (2008c)	R-D	22 variáveis em 8 equações dinâmicas

\* **S** – Dados simulados; **R** – Dados reais; **E** – Estado estacionário e **D** – Dinâmico.

REILLY e CARPANI (1963) e RIPPS (1965) foram os pioneiros a publicar análises para detecção de erros grosseiros em engenharia de processos. Muitos outros autores, desde então, realizaram considerável esforço para o desenvolvimento de métodos de DEG. A maioria das técnicas combina critérios de estimação de parâmetros e critérios de inferência estatística para identificar erros grosseiros entre os dados de processo, como analisados por MAH (1990).

Um tipo especial de erro grosseiro é comumente designado de desvio sistemático ou permanente, do idioma inglês “*bias*” (CHEN e ROMAGNOLI, 1998). Este tipo de erro usualmente ocorre quando os dispositivos de medidas provêm consistentemente valores errôneos muito altos ou muito baixos e podem ser causados por calibração incorreta dos dispositivos de medição (ABU-EL-ZEET *et al.*, 2002a). Poucos pesquisadores têm se importado com o problema de identificação de desvios sistemáticos e a maior parte deles abordaram processos em estado estacionário (McBRAYER *et al.*, 1995).

Um bom conjunto de técnicas para DEG, principalmente para sistemas operando em estado estacionário, pode ser encontrado em NARASIMHAN e JORDACHE (2000) e ROMAGNOLI e SÁNCHEZ (2000).

O primeiro trabalho sobre DEG voltado para processos industriais foi reportado por REILLY e CARPANI (1963). Os autores formularam um teste coletivo do tipo Chi-Quadrado, envolvendo todos os dados medidos e amostrados. Este teste foi chamado de Teste Global (GT). Outros autores também sugeriram o GT tipo Chi-Quadrado, construído a partir das discrepâncias observadas nas restrições (RIPSS, 1965; ALMASY e SZATNO, 1975; MADRON *et al.*, 1977 – vide TAMHANE e MAH, 1985, página 413). O GT está baseado no fato de que uma função objetivo quadrática é distribuída como uma variável Chi-Quadrado, se as medidas são normalmente distribuídas em torno dos seus valores verdadeiros. A magnitude da função objetivo pode então ser

comparada ao valor Chi-Quadrado tabelado para um determinado nível de confiança e para o número de graus de liberdade do problema de estimação. Se o valor da função objetivo é maior que o valor de Chi-Quadrado tabelado, então erros grosseiros estão provavelmente presentes nos dados. O GT não pode determinar, contudo, onde está o erro grosseiro ou quantos existem (BAGAJEWICZ, 2000b). Outros autores também propuseram o chamado Teste Nodal (NT), ou teste de restrição, para restrições lineares e bilineares. O NT também foi apresentado de forma independente por MAH *et al.* (1976) anos mais tarde. Define-se o grau de variação da restrição, dividindo-se o resíduo de cada restrição pelo desvio padrão correspondente àquele resíduo. Sob a suposição de que as medidas são normalmente distribuídas, este valor pode ser comparado ao valor esperado por uma distribuição normal, considerando-se o número de graus de liberdade do problema.

Baseando-se na técnica de Chi-Quadrado, RIPPS (1965) analisou a eficiência da DMEG em um sistema com duas vazões de entrada e de saída. Os autores propuseram a estratégia da eliminação serial, onde os erros grosseiros detectados são eliminados de cada vez, até que não existam mais erros grosseiros. No entanto, o método é eficiente apenas quando os erros grosseiros estão associados às medidas dos instrumentos e quando todas as variáveis (incluindo os estados) são conhecidas (MAH, 1990). O procedimento de eliminação serial de erros grosseiros foi estendido por NOGITA (1972) para o caso de restrições lineares sem covariância entre as medidas. Uma função teste estatística simples foi então definida e proposta para todo o processo, apesar de muito criticada por MAH *et al.* (1976), por causa das óbvias limitações de aplicação em um ambiente real de produção, onde as variáveis encontram-se fortemente correlacionadas.

ALMASY e SZTANO (1975) analisaram diferentes problemas de RD e propuseram diferentes testes coletivos para DEG. Dentre estes, destaca-se o GT e o teste coletivo conhecido como teste *Hottelling's* ou  $T^2$  (equivalente a um Teste-F de Fisher) para restrições lineares, em que todas as variáveis são medidas, admitindo ainda a distribuição Normal dos erros das medidas. Foi também proposto o teste estatístico da Potência Máxima (MP), para sistemas lineares. O teste busca detectar o erro grosseiro em uma medida, quando somente um erro grosseiro está presente no conjunto de medidas e as variâncias de medição são conhecidas *a priori*. O MP foi analisado por TAMHANE (1982). CROWE (1992) utilizou testes diretamente nas restrições originais, estendendo o teste MP para sistemas bilineares. O teste foi analisado com sucesso em dois exemplos: a síntese de amônia e o processo de flotação de metais pesados.

Baseados na eliminação serial de uma ou mais observações suspeitas presentes no conjunto de medidas, ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS (1981) apresentaram um método para detectar e retificar erros grosseiros. Isto pode ser útil para a detecção e identificação de múltiplos erros grosseiros, como descrito por NARASIMHAN e MAH (1987).

MAH e TAMHANE (1982) e CROWE *et al.* (1983) propuseram independentemente o Teste de Medida (MT) para DEG, admitindo-se a distribuição Normal dos erros das medidas. O teste está baseado no ajuste de uma medida padronizada (valor medido dividido pelo desvio padrão do erro associado a cada variável) a um modelo linear do processo. Foram feitas apenas análises estacionárias do problema de reconciliação.

JORDACHE *et al.* (1985) avaliaram extensivamente o desempenho do MT para DEG em dados de processo. TAMHANE e MAH (1985) apresentaram uma pequena revisão sobre os testes GT, NT, MT e MP e comentaram a respeito da combinação entre os testes MT e NT (combinados anos mais tarde na versão MT-NT realizada por YANG *et al.*, 1995, e WANG *et al.*, 2004, e na versão NT-MT realizada por MEI *et al.*, 2006).

O conceito de credibilidade de medida foi introduzido por MADRON (1985), associando para cada medida um erro grosseiro máximo admissível. Qualquer erro grosseiro detectado que exceda esse máximo valor admissível pode ser considerado como não aceitável. HARIKUMAR e NARASIMHAN (1993) também formularam testes para erros grosseiros na presença de limites de credibilidade nas medidas.

SERTH e HEENAN (1986) propuseram sete testes diferentes para identificar erros grosseiros. Três destes testes estão baseados no teste de medida, enquanto os outros quatro testes restantes estão baseados no teste de restrição. Foram desenvolvidos o Teste de Medida Iterativo (IMT) e o Teste de Medida Iterativo Modificado (MIMT), que consistem na eliminação em série das medidas mais suspeitas, com imposição de limites de credibilidade às variáveis ajustadas. SERTH *et al.* (1987) estenderam o uso do teste MIMT para sistemas não linearmente restritos.

ROSENBERG *et al.* (1987) propuseram dois métodos diferentes para DEG: o Teste de Medida Dinâmico (DMT) e o Teste de Medida Estendido (EMT). Em ambos os métodos, propõem-se que a reconciliação de dados seja aplicada primeiramente e que o conjunto de medidas suspeitas seja obtido *a posteriori*, aplicando o MT (MAH e TAMHANE, 1982; CROWE *et al.*, 1983) nos resíduos. O EMT é muito parecido com o teste de eliminação seqüencial GT. A principal diferença entre os dois métodos é a

maneira de construir e adaptar o conjunto inicial de candidatos a erros grosseiros. No EMT isto é feito através da checagem do teste MT em relação à violação dos limites das variáveis. O DMT utiliza uma abordagem diferente para construir o conjunto inicial de candidatos a erros grosseiros. Um subconjunto deste conjunto suspeito é eliminado e a RD é executada novamente. Se o novo conjunto de resíduos passa no teste MT e as estimativas de todas as variáveis não violam os limites de credibilidade, então se conclui que o subconjunto de medidas eliminadas contém erros grosseiros. Caso contrário, outro subconjunto é escolhido e o procedimento é repetido uma vez mais. Uma desvantagem destes métodos é que eles conduzem a situações onde pode não ser possível calcular todas as variáveis, quando medidas importantes do ponto de vista topológico são removidas do conjunto de dados.

Diferentemente das estratégias de eliminação serial, NARASIMHAN e MAH (1987) desenvolveram o método da Razão Probabilística Generalizada (GLR) para detectar erros grosseiros, baseados na estratégia de compensação serial em que várias medidas suspeitas são consideradas simultaneamente. Eles aplicaram este método para processos em estado estacionário. Este teste é equivalente ao teste MP, uma vez que o valor do teste GLR é o quadrado do valor do teste MP (CROWE, 1988; CROWE 1989b). Este teste possui a capacidade de identificar diretamente a localização do erro grosseiro. Este estudo foi posteriormente estendido a sistemas dinâmicos por NARASIMHAN e MAH (1988). Entretanto, os procedimentos propostos são aplicados a condições de *pseudo* estado estacionário e não parecem aplicáveis a estados transientes (um período de mudança de um estado estacionário para outro estado estacionário). Baseando-se no teste GLR, KELLER *et al.* (1994) propuseram a aplicação sucessiva do teste, com compensação simultânea (coletiva) para todos os candidatos a erros grosseiros a cada passo. Este teste é conhecido como Teste da Razão Probabilística Generalizada Coletiva, CGLR (JIANG *et al.*, 1999). Entretanto, na forma proposta, esta abordagem só pode ser aplicada a processos em estado estacionário com restrições lineares.

YAMAMURA *et al.* (1988) usaram o Critério de Informação Akaike (AIC) para definir a função objetivo na reconciliação de dados. Este critério difere do critério convencional de mínimos quadrados ponderados, em função da adição explícita do número de erros grosseiros. Assim, a penalidade é imposta também ao número de erros grosseiros identificados. Este critério divide as variáveis medidas em dois conjuntos: com erros aleatórios pequenos e com erros grosseiros. Assim, o número de estados de

faltas é  $2^n$ , onde  $n$  é o número de medidas. Os erros grosseiros são identificados, comparando-se os valores do critério para todas as possíveis combinações do número de erros grosseiros. A combinação com o valor mínimo do AIC é declarada o mais provável estado de faltas, e os números de erros aleatórios e grosseiros é creditado no cálculo da função objetivo. Embora tenha sido aplicado a um processo em estado estacionário, esta abordagem pode ser utilizada em problemas dinâmicos, pois independe da formulação do processo e também da formulação da função objetivo. A técnica foi aplicada a uma refinaria descrita por 22 correntes de processo em estado estacionário. Os autores reportaram que o número de subproblemas ( $2^{22}=4194304$ ) necessitou de intenso esforço computacional. Este fato tornaria inviável a utilização desta técnica em problemas maiores em tempo real.

ROLLINS e ROELFS (1992) estabeleceram testes estatísticos para DEG para sistemas bilineares.

Um teste a dois estágios foi proposto por KAO *et al.* (1992). No primeiro estágio são utilizados os limites de uma carta de controle de qualidade, para detectar a presença de erros grosseiros. No segundo estágio é aplicado o método GLR para identificar e estimar as magnitudes dos erros grosseiros. O método é aplicado em tempo discreto, em sistemas dinâmicos lineares que operam em torno de um estado estacionário nominal, com erros de medição normalmente distribuídos.

TONG e CROWE (1995; 1996) propuseram um teste de detecção de erros grosseiros baseado em Análise dos Componentes Principais (PCA). PCA é uma ferramenta efetiva para análise de dados com múltiplos valores espúrios e para identificação de vazamentos. Nesta técnica, um conjunto de variáveis correlacionadas é transformado em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, os Componentes Principais. O NT pode então ser aplicado sobre o novo conjunto de dados. A técnica também requer a análise preliminar de um conjunto de dados, para construção dos componentes principais. Seguindo esta mesma linha, os trabalhos de DUNIA *et al.* (1996), JIA *et al.* (1998), JIANG *et al.* (1999) e AMAND *et al.* (2001) combinaram os métodos de PCA e técnicas de reconciliação de dados para detectarem falhas (as que podem ser classificadas como erros grosseiros) e monitorar plantas industriais. Os métodos de detecção de falhas desenvolvidos por eles parecem promissores, pois reduzem o número de variáveis necessário para monitorar o processo, diminuindo o esforço computacional. Vale frisar que o método não exige conhecimento das distribuições de probabilidade associadas às medidas das variáveis originais. Entretanto,

estudos com PCA para DEG e DMEG limitaram-se a analisar problemas em estado estacionário. O uso da técnica de PCA envolve intenso esforço computacional para o cálculo dos *autovetores* e *autovalores*, que em processos de maior porte pode ser prejudicial para aplicações em tempo real (DEVANATHAN *et al.*, 2000).

KIM *et al.* (1997) propuseram uma estratégia de compensação serial baseada no Teste de Medida Iterativo Modificado (MIMT) e técnicas de programação não linear (NLP) para DMEG. Reportaram que o desempenho do MIMT era significativamente melhorado quando técnicas de NLP eram usadas. Um processo constituído por um reator CSTR adiabático em estado estacionário com restrições não lineares, que possuía 6 variáveis e 3 restrições, foi usado como exemplo. A vantagem da técnica de NLP sobre a linearização sucessiva usada por SERTH e HEENAN (1986) é que as restrições não lineares e os limites de credibilidade das variáveis podem ser automaticamente incorporados na solução ótima. Foi constatado que técnicas baseadas em linearizações sucessivas não tratam de forma eficiente um grande número de erros para sistemas fortemente não lineares. Entretanto, RENGANATHAN e NARASIMHAN (1999) apontam que o método de KIM *et al.* (1997) utiliza linearização da restrição durante o teste para erro grosseiro em sistemas não lineares. Para estes sistemas, os autores apresentaram uma estratégia de compensação serial onde as restrições não precisam ser linearizadas. O método proposto é combinado com outros métodos de detecção e estudos comparativos mostraram que o mesmo foi superior aos testes baseados na linearização das restrições para sistemas significativamente lineares. Entretanto, o desempenho foi equivalente para sistemas bilineares.

Um método combinado para uso prático, chamado MT-NT, que corresponde à utilização conjunta dos métodos MT e NT e que aproveita as vantagens de ambos, com menor custo computacional, foi proposto por YANG *et al.* (1995) para DMEG. Este método também evita os enormes problemas de busca combinatorial criados pelo NT e pela estratégia da Eliminação Serial, quando mais de um erro grosseiro existe em um grande conjunto de dados do processo. Os exemplos analisados foram sistemas em estado estacionário. O método foi reformulado recentemente por WANG *et al.* (2004), utilizando a estratégia de Compensação Serial para DMEG, evitando os problemas de possível não observabilidade causados pela estratégia de Eliminação Serial. Entretanto, MEI *et al.* (2006) sugerem o uso do método combinado de NT-MT, utilizando também a estratégia de Compensação Serial.

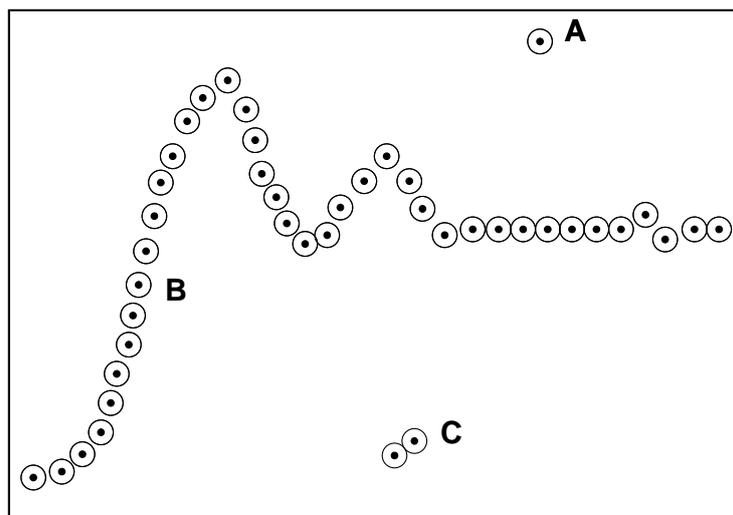
Uma abordagem integrada para detectar múltiplos valores espúrios e reconciliar dados foi proposta por CHEN *et al.* (1998a). Nesta abordagem é utilizada uma transformação não linear do conjunto de dados para eliminar ou reduzir a influência dos valores espúrios sobre o desempenho do procedimento de reconciliação. A identificação dos valores espúrios é realizada através de gráficos  $Q-Q$ , originariamente proposto por WILK e GNANADESIKAN (1968), como meio de examinar a distribuição das medidas. Uma das vantagens dessa abordagem integrada é que a distribuição normal dos erros não é necessariamente requerida para a implementação. Maiores detalhes desta técnica podem ser encontrados em ROMAGNOLI e SÁNCHEZ (2000).

SÁNCHEZ *et al.* (1999) propuseram um método baseado na compensação coletiva para simultaneamente detectar múltiplos erros grosseiros e estimar sua magnitude. Este método utiliza uma estratégia recursiva e combinatorial e é conhecido como Simultânea Estimação de Erros Grosseiros Modificado (MSEGE). O esquema de busca recursiva é realizado primeiramente para isolar o candidato a erro grosseiro. E em seguida, é feita uma simultânea identificação e estimação da magnitude dos erros grosseiros com auxílio do modelo do processo. Entretanto, o método só é válido para sistemas operando em estado estacionário com restrições lineares.

Considerável avanço para DEG em sistemas dinâmicos, diferentemente da proposta de NARASIMHAN e MAH (1988), válida para sistemas dinâmicos operando em condições de *pseudo* estado estacionário, foi realizada por BAGAJEWICZ e JIANG (1997). Os autores propuseram um método para detectar erros grosseiros em sistemas dinâmicos e lineares, o Teste de Medida Dinâmico Integral (DIMIT). Primeiramente, o sistema de equações diferenciais do modelo é reescrito em uma forma canônica, para separar as variáveis medidas das não medidas. Então uma representação polinomial no tempo é proposta. A RD é realizada através do ajuste dos coeficientes deste polinômio, usando o modelo e os dados do processo. Esta abordagem só é útil, no entanto, quando um único valor espúrio está presente. BAGAJEWICZ e JIANG (1998) estenderam a abordagem anterior para identificar múltiplos valores espúrios simultaneamente; entretanto, a nova abordagem só é válida se as restrições forem lineares.

Uma abordagem alternativa para simultaneamente realizar a reconciliação dinâmica de dados e detectar valores espúrios, independentemente de suas restrições, foi proposta por CHEN e ROMAGNOLI (1998). O método está baseado em análise de agrupamentos. Sabendo-se que um valor espúrio é um ponto que não segue a distribuição estatística do conjunto de dados no qual está inserido, é possível distingui-

lo do restante dos dados através da análise de agrupamento, que divide o conjunto de dados em diferentes grupos. Dados dentro de um mesmo grupo são mais similares uns aos outros do que outros dados em diferentes grupos. Quando o processo está em condição dinâmica, um tipo de agrupamento mais alongado (**B**, na Figura 2.5) pode ser observado como a resposta natural do processo. Agrupamentos mais isolados (**A** e **C**, na Figura 2.5) representam candidatos a valores espúrios. A abordagem de janela móvel é usada para capturar o comportamento mais recente do processo. De fato, o tamanho da janela é um parâmetro de ajuste do processo. Se a janela for muito grande, a identificação dos erros se tornará lenta; e se for muito pequena, valores espúrios poderão ser não detectados. O critério para identificação de um agrupamento é a distância média mínima (MMD ou  $r_M$ ), que corresponde à distância média de uma medida ao seu vizinho mais próximo. O critério para identificação de um valor espúrio é a distância mínima entre medidas (DIST), que corresponde à distância mínima existente entre uma medida e qualquer outra medida da janela móvel. Assim, um peso ( $W_i$ ) é estabelecido e acoplado à função objetivo do tipo soma de quadrados ponderados. O peso é modificado conforme a classificação da medida, como valor espúrio ou não, de acordo com um critério baseado em  $r_M$  e DIST. Desta maneira, a influência dos valores espúrios pode ser eliminada e um resultado mais robusto pode ser esperado. O estudo de caso foi realizado no sistema dinâmico e não linear proposto por LIEBMAN *et al.* (1992). O algoritmo demonstrou bom resultado.



**Figura 2.5:** Exemplo de agrupamentos (Fonte: CHEN e ROMAGNOLI, 1998).

Recentemente, outra proposta para reconciliação de dados dinâmicos que independe das restrições foi proposta por KONG *et al.* (2004). Estes autores introduziram o conceito de *identificabilidade de erro grosseiro*, que pode ser usado para determinar se o erro grosseiro contido no sistema pode ser identificado. Esta abordagem baseia-se em técnicas de estimação de parâmetros. Os autores utilizaram os sistemas dinâmicos e não lineares analisados por LIEBMAN *et al.* (1992) e por ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996), para avaliar a nova técnica proposta, considerando em ambos que as condições iniciais e os parâmetros eram conhecidos. Os resultados mostraram que a técnica foi eficaz para detecção de múltiplos erros grosseiros e que resultados mais precisos podem ser obtidos, se não existirem variáveis não medidas no sistema.

Para detectar medidas com desvio sistemático e vazamentos de correntes de processo, ROLLINS e DAVIS (1992) propuseram a Técnica de Estimação Não Desviada (UBET). Esta técnica é restrita à hipótese de estado estacionário e a restrições lineares. O objetivo básico do UBET é encontrar estimativas não polarizadas para todas as medidas disponíveis do processo, quando erros grosseiros estão presentes nas medidas. Primeiramente é conduzido o GT. Em seguida, o UBET é usado para detectar o número e a localização de erros grosseiros por tentativa e erro, com auxílio de dois testes estatísticos (Teste-F e o Teste Bonferroni). ROLLINS e DAVIS (1993) estenderam a abordagem anterior para o caso em que as variâncias e covariâncias das medidas são desconhecidas.

McBRAYER e EDGAR (1995) desenvolveram um método para detecção e estimativa de desvios sistemáticos em processos dinâmicos e não lineares. A técnica utiliza o método desenvolvido por LIEBMAN *et al.* (1992) para reconciliação de dados dinâmicos com restrições não lineares. Os desvios sistemáticos são estimados como um parâmetro livre, introduzido arbitrariamente para descrever as medidas disponíveis.

DEVANATHAN *et al.* (2000) propuseram uma nova metodologia para detectar desvios sistemáticos, quando técnica de UBET pode falhar. A técnica é válida para sistemas em pseudo estado estacionário, com restrições lineares. Recentemente ROLLINS *et al.* (2002) apresentaram um novo método para detectar a existência de desvios sistemáticos nas variáveis medidas em processos dinâmicos com restrições lineares. O método foi chamado Teste Global Dinâmico (DGT) e não demanda custo computacional intensivo, sendo aplicável mesmo quando múltiplos desvios sistemáticos estão presentes nas variáveis medidas.

Uma abordagem alternativa, para identificação e detecção de desvios sistemáticos e valores espúrios em sistemas dinâmicos, independentemente das suas restrições, foi apresentada por ABU-EL-ZEET *et al.* (2002a). Os autores utilizaram uma versão modificada da análise de agrupamentos, desenvolvidas por CHEN e ROMAGNOLI (1998). A definição de DIST foi modificada para descrever a distância de uma medida para a média de todas as demais medidas presentes na mesma janela. A abordagem proposta por McBRAYER e EDGAR (1995) foi utilizada para detectar desvios permanentes. Uma vez detectada a existência de desvio sistemático, o mesmo era estimado como um parâmetro livre. O estudo de caso simulou um processo dinâmico constituído de dois tanques CSTR conectados em série. Uma técnica de programação não-linear foi usada para resolver o problema de otimização dinâmica.

Uma outra abordagem alternativa para detecção de erros grosseiros, tanto para sistemas em estado estacionário quanto para sistemas dinâmicos que independem das suas restrições, é a aplicação de redes neuronais artificiais. GUPTA e NARASIMHAN (1993), TERRY e HIMMELBLAU (1993), ALDRICH e DEVENDER, 1993; SÁNCHEZ *et al.* (1996) e VACHHANI *et al.* (2001) reportam estudos que demonstram a promissora e efetiva aplicabilidade de redes neuronais para a DMEG. Estas técnicas pressupõem a classificação prévia de um conjunto de dados como contendo ou não erros grosseiros e o subsequente treinamento da rede. Portanto, técnicas tradicionais de DEG precisam ser usadas numa fase preliminar do procedimento. As redes reduzem, no entanto, o esforço de classificação dos erros num ambiente de coleta de dados em tempo real.

Como destaque das abordagens alternativas, encontra-se a utilização de funções derivadas da estatística robusta (HUBER, 1964; HUBER, 1981). Esta abordagem, assim como as abordagens de análise de agrupamentos e redes neuronais, independe da formulação do problema (estado estacionário ou dinâmico) e de suas restrições (linear ou não linear). A técnica consiste em substituir o tradicional estimador de mínimos quadrados ponderados – MQP – (função objetivo resultante da hipótese de que os erros de medição seguem uma distribuição Normal) por estimadores-M (generalizações de um estimador de máxima verossimilhança) para obter um melhor desempenho, especialmente na presença de erros grosseiros (JOHNSTON e KRAMER, 1995).

TJOA e BIEGLER (1991b) foram pioneiros na substituição da distribuição Normal por uma outra distribuição, para fins de RD em problemas que apresentam restrições não lineares. Os autores usaram uma distribuição que leva em conta tanto os

erros aleatórios pequenos quanto os erros grosseiros. Esta distribuição é normalmente chamada de Normal Contaminada, introduzida originalmente por JEFFREYS (1932), sendo formada por duas curvas de distribuição Normal. A distribuição Normal Contaminada resulta no estimador-M mais utilizado na literatura (Tabela 2.5). Estudos de simulação recentes realizados por RAGOT *et al.* (2005), ALHAJ-DIBO *et al.* (2008) e LID e SKOGESTAD (2008b) mostram sua viabilidade e aplicabilidade.

Similarmente, JOHNSTON e KRAMER (1995) designaram uma distribuição robusta chamada Lorenziana para simultaneamente realizar a RD e a minimização dos efeitos dos erros grosseiros.

Para sistemas dinâmicos, ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996) propuseram o uso de um estimador-M robusto para simultaneamente realizar o procedimento de RD e detectar erros grosseiros. Os autores propuseram o uso do estimador Fair, originalmente proposto por FAIR (1974), e compararam o desempenho com aqueles obtidos com o tradicional estimador de MQP e com o estimador Normal Contaminada. Os autores consideram que as equações algébrico-diferenciais que descrevem os modelos dinâmicos podem ser discretizadas através do método padrão de Runge-Kutta implícito, como feito em seu trabalho anterior (ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1995). Analisaram então dois sistemas dinâmicos, ambos operando em torno do estado estacionário. As técnicas de detecção de erros foram então aplicadas ao sistema discreto de equações. Melhores resultados foram obtidos para o estimador Fair.

Nenhum dos trabalhos prévios avaliou a utilização de estimadores robustos para a estimação de parâmetros na presença de erros grosseiros. Assim, ARORA e BIEGLER (2001) propuseram o uso de um estimador robusto para DMEG e RDSEP. Estes estimadores impõem menor peso em resíduos grandes, correspondentes aos valores espúrios. Isto resulta em parâmetros estimados e variáveis reconciliadas menos polarizadas e influenciadas por erros de medida. A abordagem dinâmica foi implementada com sucesso no mesmo exemplo adotado por ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996) para um processo constituído por dois tanques conectados. Os estimadores-M robustos considerados foram Fair e Hampel, sendo o último originalmente proposto por ANDREWS *et al.* (1972). O estimador de Hampel obteve os melhores resultados. Entretanto, o estimador-M de Hampel possui forma não convexa, sendo necessária uma boa inicialização do problema de otimização, quando um método de otimização não global for utilizado. Como recomendado por HUBER (1981), os autores inicializaram o problema de otimização com um estimador-M convexo, neste

caso o estimador de Fair. O estimador de Hampel também possui termos não diferenciáveis (derivada segunda descontínua), o que resulta em falta de estabilidade numérica, sendo necessária uma função de suavização para lidar com esta desvantagem, requerendo também uma formulação um pouco mais complexa (ARORA e BIEGLER, 2001). Para contornar estas dificuldades (descontinuidade e não convexidade) WONGRAT *et al.* (2005) utilizaram o método de otimização não determinístico do algoritmo genético (GOLDBERG, 1989) para minimizar os efeitos dos erros grosseiros sobre um sistema estacionário com restrições não lineares, utilizando o estimador-M robusto de Hampel. VACHHANI *et al.* (2001) também relataram que outro método não-determinístico, como o Recozimento Simulado, do idioma inglês “Simulated Annealing” (METROPOLIS *et al.*, 1953) poderia ser utilizado para lidar com as dificuldades encontradas em RD com restrições não lineares. Devem-se acrescentar os métodos não determinísticos de otimização da Busca Tabu, do idioma inglês “Tabu Search”, da Colônia de Formigas, do idioma inglês “Ant Colony” (DORIGO *et al.*, 1996; DORIGO e GAMBARDELLA, 1997; BONABEAU *et al.*, 2000) e o método do Enxame de Partículas, do idioma inglês “Particle Swarm” (KENNEDY e EBERHART, 1995; SCHWAAB *et al.*, 2008). Este último foi utilizado por PRATA *et al.* (2008a) e de um modo híbrido por PRATA *et al.* (2008b) para realizar a RD em sistemas dinâmicos com restrições não lineares.

ÖZYURT e PIKE (2004) compararam diferentes estimadores-M e ressaltam a importância e efetividade dos procedimentos simultâneos de RD e DEG (DMEG) para aplicações em tempo real. Estes procedimentos dependem dos resultados de um estimador estatístico robusto para reduzir ou eliminar o efeito dos erros grosseiros sobre os resultados finais. Foram estudados diferentes estimadores-M (Normal Contaminada, Cauchy, Fair, Lorenziana, Logística e Hampel) e comparados os seus desempenhos em cinco casos diferentes apresentados na literatura e em dois outros casos de processos industriais. Todos os exemplos representavam sistemas em estado estacionário. Os autores concluíram que os estimadores-M Cauchy e Hampel apresentaram melhores desempenhos para RD e DEG (DMEG). Até então, nenhuma comparação foi feita a respeito do desempenho destes estimadores em sistemas dinâmicos. Este estudo foi realizado quatro anos mais tarde por PRATA *et al.* (2008a), que compararam o desempenho dos estimadores ilustrados em ÖZYURT e PIKE (2004) e acrescentaram os estimadores de Andrews, Bisquare (Tukey), Huber, Talwar e Welsch, em um sistema dinâmico com restrições não lineares, apresentado em LIEBMAN *et al.* (1992). O

estimador-M de Welsch (DENNIS e WELSCH, 1976) apresentou o melhor desempenho global. O critério de comparação entre os estimadores-M utilizado por PRATA *et al.* (2008a) foi o critério de redução total do erro - só é válido para exemplos de simulação - proposto originalmente por SERTH *et al.* (1987).

Recentemente outra nova idéia que busca desempenho ótimo da RD na presença de erros grosseiros foi proposta por WANG e ROMAGNOLI (2003). Os autores propuseram uma estrutura probabilística robusta iterativa baseada da distribuição T generalizada (originalmente proposta por BUTLER *et al.*, 1990). Esta distribuição T generalizada inclui um conjunto de distribuições como casos especiais, tais como as distribuições Normal, Laplaciana e Cauchy, as quais são obtidas por estimação a partir do conjunto de dados. Isto resulta em um estimador robusto e eficiente, quando o erro de medida dos dados segue um destes casos especiais. Os autores utilizaram uma rede de trocadores de calor em estado estacionário e com restrições não lineares para avaliar o desempenho do método proposto. Como desvantagem, pode haver aumento de custo computacional e pode ser difícil de implementar em aplicações em tempo real.

## **2.5. Reconciliação de Dados e sua Abrangência**

Uma vez entendidas as etapas de classificação de variáveis e detecção de erros grosseiros, bem como a importância da caracterização dos erros de medida das variáveis é importante avaliar o procedimento de reconciliação de dados. Isto inclui suas variantes em sistemas estacionários ou dinâmicos, com restrições lineares ou não lineares, e sua aplicação conjunta com o problema de estimação de parâmetros. É dada ênfase a suas aplicações em dados experimentais e industriais e em sistemas de polimerização.

### **2.5.1. Reconciliação de Dados Estacionária**

KUEHN e DAVIDSON (1961) foram os pioneiros a publicar em processos de interesse de engenharia química o procedimento clássico de RD, formulado para processos em estado estacionário. Esse procedimento consiste na solução de um problema de otimização, que minimiza uma função objetivo do tipo soma de quadrados

ponderados das diferenças entre valores medidos e estimados para todas as variáveis do processo, quando todas são consideradas medidas. Equações de balanços de massa e energia foram incluídas como restrições lineares para assegurar que as estimativas fossem consistentes. O problema foi resolvido analiticamente usando *Multiplicadores de Lagrange*. O trabalho ressalta a importância do desenvolvimento de modelos matemáticos de processo para a otimização e controle. Entretanto, quando os problemas são descritos por restrições não lineares e/ou restrições de desigualdade, a solução analítica pode não existir. KNEPPER e GORMAN (1980) sugeriram que a solução deste problema fosse então obtida através de uma abordagem de linearizações sucessivas.

HLAVÁČEK (1977) estudou o comportamento de plantas em estado estacionário e em estado dinâmico, focado no monitoramento de processos. O autor equacionou o problema do ajuste dos balanços de massa e energia para sistemas mono e multicomponentes, apontando cinco possíveis caminhos para a resolução do problema proposto, utilizando como exemplo uma planta de ácido sulfúrico:

1. Substituição algébrica direta de variáveis das equações restritivas (balanços de material e energético) na função objetivo (função a ser minimizada);  
Este método tem como grande vantagem, segundo o autor, a drástica redução do tempo computacional. A principal desvantagem é o árduo algebrismo envolvido na definição da função objetivo, que praticamente inviabiliza qualquer generalização obtida a partir de um problema particular.
2. Minimização através de multiplicadores de Lagrange;  
Este é o método utilizado pela maioria dos pesquisadores para analisar processos em estado estacionário; contudo, não há qualquer justificativa mais fundamental para a escolha deste método em detrimento de outros, em particular quando procedimentos numéricos são utilizados.
3. Solução direta por programação não linear;  
Esta solução é a mais recomendada pelo autor, principalmente para casos onde são conhecidas informações a respeito de todas as correntes do processo. Esta solução, contudo, não é recomendada nos casos em que existam correntes completamente desconhecidas.
4. Minimização através de programação linear;

Este procedimento pode ser aplicado nos casos em que os erros inerentes à medição das variáveis de processo não estão normalmente distribuídos.

5. Emprego do critério “minimax” de Chebyshev;

Deve-se tomar cuidado com o uso deste critério quando os dados medidos são escassos. O critério *minimax* trabalha com os “piores” pontos do conjunto de dados. Portanto, ele deve ser utilizado apenas para dados com igual percentagem de erro. Por outro lado, um exame dos valores ajustados pode permitir a identificação de erros grosseiros nos dados.

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

Estudos de RD em reatores químicos operando em estado estacionário foram reportados por SHEEL e CROWE (1969) e BECKMAN (1982).

Através de estudos de simulação, STEPHENSON e SHEWCHUCK (1986) abordaram a possibilidade do uso do programa MASSBALL para reconciliar dados de processo em estado estacionário. O programa está baseado na abordagem orientada para equações, num ambiente modular.

Um novo método para RD para processos operando em estado estacionário e não linearmente restritos foi proposto por PAI e FISHER (1988). Os autores desenvolveram um método iterativo que utiliza a Matriz de Projeção de CROWE *et al.* (1983) para separar as variáveis medidas das não medidas, e o combinaram a um esquema *Quase-Newton* com o método de *Gauss-Newton*. Utilizou-se uma atualização do tipo *Broyden* para substituir os valores anteriores das derivadas, evitando o cálculo do gradiente da função objetivo. Entretanto, assim como mostrado por KNEPPER e GORMAN (1980), o método não considerou limites nas variáveis.

RODRIGUEZ (1989) foi um dos pioneiros a aplicar o procedimento de RD na área de engenharia de processos químicos no Brasil. O algoritmo desenvolvido foi direcionado para a reconciliação de dados em correntes de plantas químicas e de tratamento de minérios, propondo a divisão de um problema não linear (mais especificamente bilinear) em dois problemas lineares. O algoritmo foi testado em 4 exemplos da literatura. Os resultados obtidos demonstram desempenho semelhante aos obtidos nos exemplos originais.

VERVEKA (1992) também apresentou um método aproximado para resolver o problema de RD com restrições não lineares, baseando-se em uma seqüência de soluções linearizadas, ao invés de usar multiplicadores de Lagrange. Somente o cálculo da matriz Jacobiana é necessário em cada passo. Este método também não apresentou limite nas variáveis.

FILLON *et al.* (1995) e (1996) propuseram um algoritmo para RD em reatores em batelada, onde todas as medidas são tratadas simultaneamente durante o período total do experimento. O exemplo ilustrativo considerado foi o da oxidação do propano em fase líquida, usando dados simulados. Foi enfatizada a DEG, sendo comparados alguns métodos da literatura. O método GLR foi o mais eficiente.

Um importante progresso no desempenho de RD com restrições não lineares foi realizado por LIEBMAN e EDGAR (1988). Os autores demonstraram as vantagens da utilização das técnicas de programação não linear sobre os tradicionais métodos para RD em sistemas operando em estado estacionário. A inclusão de limites nas variáveis permitiu um melhor tratamento das restrições não lineares. As técnicas de programação não linear também foram utilizadas por RAMAMURTHI e BEQUETTE (1990), para resolver problema de RD com restrições não lineares na presença de variáveis não medidas. Os autores mostraram que a abordagem de linearização sucessiva não pode lidar com restrições não lineares eficientemente, resultando em resultados desviados, para sistemas significativamente não lineares.

A aplicação de redes neurais para realizar a RD em estado estacionário foi proposta por DU *et al.* (1997) em um processo de flotação simulado, com uma corrente de entrada e duas de saída. A principal característica é que a função objetivo incluía explicitamente os balanços de massa e energia, ao invés do tradicional uso da função de quadrados ponderados e das restrições do processo.

SCHRAA e CROWE (1998) apresentaram uma abordagem para o problema de RD em estado estacionário com restrições não lineares. Na abordagem proposta, tanto a função objetivo quanto as restrições impostas ao sistema são colocadas numa forma não restrita, usando Multiplicadores de Lagrange. O problema foi resolvido por métodos de otimização não restrita, baseada em derivadas analíticas.

Uma outra abordagem iterativa para resolver o problema de RD com restrições não lineares foi apresentada por KELLY (1988), melhorando a estabilidade numérica. Mostrou-se que a abordagem proposta é viável e constitui uma alternativa numérica eficiente para a o método de Matriz de Projeção (CROWE *et al.*, 1983; CROWE, 1988)

quando variáveis não medidas e parâmetros não são todos observáveis e as restrições do modelo não são todas independentes. Sua eficácia foi comprovada frente a três exemplos anteriormente estudados na literatura. Entretanto, esta abordagem não permite restrições de desigualdade. Mais recentemente, KELLY (2004b) descreveu uma formulação relevante para resolver o problema de RD com restrições não lineares. Esta formulação usa o método descrito por KELLY (2004a) para calcular analiticamente a matriz Jacobiana. Foram propostas duas abordagens para inicialização das variáveis não medidas que permitem encontrar a solução mais rapidamente. Os resultados foram idênticos aos encontrados por SCHRAA e CROWE (1998) no mesmo exemplo de estudo.

### **2.5.2. Reconciliação de Dados Dinâmica**

Processos químicos estão freqüentemente sujeitos a mudanças de suas variáveis operacionais (manipuladas) por muitos motivos, como por exemplo, uma transição de “*grade*” numa planta de polimerização. Desta forma, respostas dinâmicas aparecem como conseqüência da perturbação no sistema e a condição de estado permanente (estacionário) deixa de ser válida. Mesmo que não sejam realizadas grandes perturbações das variáveis operacionais, outros fatores podem influenciar o estado estacionário, como a entrada não medida de inibidor ou de alguma outra impureza.

Sistemas dinâmicos são representados por conjuntos de equações diferenciais que descrevem a dependência das variáveis de processo no tempo. De uma maneira mais geral, sistemas dinâmicos são representados por conjuntos de equações algébrico-diferenciais, com restrições não lineares e muitas vezes com parâmetros e condições iniciais desconhecidas. Modelos dinâmicos indubitavelmente representam os processos reais de uma melhor maneira do que modelos estacionários (BAGAJEWICZ e JIANG, 1997). Assim, uma nova classe de problemas de reconciliação de dados, pode ser definida, requerendo novas técnicas para sua solução.

GERTLER e ALMASY (1973) foram pioneiros no estudo da reconciliação de dados em sistemas lineares dinâmicos. Estudaram modelos dinâmicos de balanço material representado por equações de estado contínuas ou por uma representação entrada-saída. Para esta representação, GERTLER (1979) demonstrou que a solução teórica ótima pode ser muito complicada, tornando praticamente impossível a obtenção

de uma solução geral fechada. Por isso, uma aproximação sub-ótima foi apresentada para a solução deste problema.

O Filtro de Kalman – KF – (KALMAN, 1960) e o Filtro de Kalman Estendido (EKF) foram usados em sistemas dinâmicos para reconciliar dados de processo e estimar estados e parâmetros (GELB, 1974). A natureza recursiva do KF torna esta técnica muito eficiente e bem sucedida para aplicações em tempo real (KIM *et al.*, 1991a). Uma estratégia para reconciliação de dados dinâmica foi proposta por STANLEY e MAH (1977), adaptando o KF para a condição de estado quase-estacionário. Nesse caso, embora os parâmetros e variáveis mudem no tempo, o problema de reconciliação de dados é apresentado como um problema estacionário. Os autores aplicaram a estratégia em uma subseção de uma refinaria, para estimar vazões e temperaturas. Similarmente, PRASAD e KUESTER (1988) utilizaram o KF para reconciliar dados em sistemas operando em estado estacionário ou quase estacionário. O exemplo analisado foi o de um processo de liquefação. Mais recentemente, MAKNI *et al.* (1995) aplicaram a técnica para estimar vazões e concentrações em um circuito de beneficiamento de minério.

ALMASY (1990) apresentou um método para reconciliação dinâmica chamado de Balanceamento Dinâmico (do idioma inglês “Dynamic Balancing”). O método consiste no uso de equações lineares de conservação de massa para reconciliar as variáveis medidas. São obtidas estimativas para as variáveis de vazão e concentração, aplicando-se técnicas de Filtro de Kalman às equações de conservação. Entretanto, o autor não realizou estudos para a detecção de erros grosseiros em problemas dinâmicos.

O KF é uma tradicional abordagem para estimação de estados, originalmente proposta para interpretação de sistemas com restrições lineares sujeitos a ruídos aleatórios de medição (KALMAN, 1960). Aproximações de primeira ordem de termos não lineares são necessárias para lidar com sistemas não linearmente restritos. A proposta original do KF foi estendida por diversos autores, levando à formulação do Filtro de Kalman Estendido (EKF). Embora o KF e o EKF tenham ganhado popularidade em problemas acadêmicos e em algumas aplicações práticas (MUSKE e EDGAR, 1998), são comumente apontadas algumas deficiências desta técnica (LIEBMAN *et al.*, 1992; ALICI e EDGAR, 2002; VACHHANI *et al.*, 2001). Por exemplo, o KF e o EKF não podem lidar com problemas com restrições de igualdade ou desigualdade (VACHHANI *et al.*, 2001). Estas desvantagens são contornadas com o Filtro Restrito de Kalman (CKF), proposto na literatura (SIMON e CHIA, 2002).

Entretanto, não foram encontradas aplicações do CKF para resolver problemas de RDESP ou problemas industriais. Para piorar, é muito difícil sintonizar os parâmetros do KF, podendo ser obtidas estimativas desviadas para parâmetros e estados não medidos (YOSHIMURA *et al.*, 1980). Para sistemas operando em regiões significativamente não lineares, grande maioria das aplicações em engenharia química, erros de truncamento das aproximações lineares podem causar desvios significativos (KONG *et al.*, 2000), tornando assim o KF impreciso (LIEBMAN *et al.*, 1992; ALICI e EDGAR, 2002). Além disso, o uso do KF não garante a convergência de ambos estados e parâmetros. O KF é restrito ao problema de RD no qual a função objetivo de quadrados ponderados (resultantes da hipótese de distribuição normal dos erros de medida) é apropriada (KIM *et al.*, 1991a).

JANG *et al.* (1986) compararam o EKF para estimação não linear de estados e parâmetros em um sistema descrito por equações diferenciais e concluíram que o uso de NLP era superior em termos de resposta a mudanças nos parâmetros e mais robusta na presença de erros de modelagem e fortes não linearidades. Admitiram que as variáveis independentes (de entrada) estavam isentas de erros.

A partir dos anos 90, novas abordagens começaram a ser propostas para lidar com o problema de reconciliação de dados dinâmica. DAROUACH e ZADADZINSKI (1991) desenvolveram uma técnica para reconciliação dinâmica de dados, restrita à satisfação de um modelo dinâmico linear, em que todas as variáveis são medidas (entradas, saídas e estado). ROLLINS e DEVANATHAN (1993) mostraram que as estimativas obtidas com essa abordagem podem ser mais precisas, mas são computacionalmente intensivas. Ambos os trabalhos converteram as equações diferenciais em equações algébricas, substituindo as derivadas por diferenças finitas. Assim, o problema pode ser resolvido por técnicas de RD linear.

Significativo avanço foi realizado por KIM *et al.* (1991a), que parecem ter sido os pioneiros no desenvolvimento de uma técnica para reconciliação de dados dinâmica não linearmente restrita com estimação simultânea de parâmetros. Os autores estenderam os métodos propostos por BRITT e LUECKE (1973), PENELOUX *et al.* (1976), REILLY e PATINO-LEAL (1981) e KIM *et al.* (1990) para resolver o problema. Foi aplicado o conceito de janela móvel, para reduzir o tamanho do problema. Uma estratégia seqüencial de solução foi usada para resolver o problema de otimização dinâmica. Nesta estratégia, o pacote computacional GRG2 (LASDON e WARREN, 1989), um algoritmo de gradiente reduzido generalizado, foi utilizado para resolver o

problema de programação não linear, enquanto o pacote de integração numérica DASSL (PETZOLD, 1989) foi usado para resolver as equações algébrico-diferenciais. O algoritmo foi testado em um processo constituído por um reator CSTR adiabático, com uma reação irreversível de primeira ordem. O sistema possuía 6 variáveis medidas (temperatura de alimentação, temperatura do tanque, concentração dos dois componentes na alimentação e concentração dos dois componentes no tanque) e dois parâmetros relacionados à taxa de reação. Foram feitas duas comparações para escolher o tamanho da janela, que representa um parâmetro adicional de ajuste.

A necessidade de desenvolver um método mais robusto de reconciliação dinâmica e não linear (NDDR) com estimação simultânea de parâmetros, por causa das desvantagens do EKF e das outras técnicas, e a aparente superioridade das técnicas de otimização simultânea em relação à otimização seqüencial, quando aplicada em problemas de controle ótimo, como relatado por BIEGLER (1984), motivaram LIEBMAN *et al.* (1992) a desenvolverem uma nova abordagem para reconciliação de dados dinâmica. Esta nova abordagem é capaz de reconciliar e estimar parâmetros para sistemas dinâmicos e não lineares, de estimar as variáveis de estado e de lidar com restrições de desigualdade e limites de credibilidade nas variáveis. Os autores utilizaram técnicas de NLP para minimizar a função objetivo de quadrados ponderados em uma janela móvel. As equações diferenciais foram discretizadas pelo método de colocação ortogonal em elementos finitos, cuja formulação segue a forma apresentada por RENFRO *et al.* (1987). Essas equações resultantes da discretização foram incorporadas ao problema de otimização, que foi então resolvido simultaneamente através de programação quadrática sucessiva (SQP). A estratégia foi testada com sucesso em um reator tipo CSTR adiabático, com uma reação de primeira ordem exotérmica, descrito por duas equações diferenciais com 4 variáveis (duas de entrada e duas de saída) medidas (simuladas). O processo se inicia em estado estacionário e posteriormente sofre uma perturbação. Os autores fizeram testes com o tamanho da janela móvel e observaram que janelas pequenas resultavam em respostas oscilatórias. Esta abordagem foi utilizada por muitos pesquisadores. Entretanto, as principais desvantagens desta abordagem são o atraso inerente nas respostas frente a mudanças nas variáveis de entrada e o grande número de variáveis e funções de restrição, resultantes da discretização, associadas ao problema de otimização.

RAMAMURTHI *et al.* (1993) propuseram um estimador baseado na linearização sucessiva do horizonte (SLHE) para estimar estados e parâmetros.

Propuseram uma estratégia de dois estágios para separar a estimação das variáveis de entrada das variáveis de saída e parâmetros. As equações do modelo são linearizadas em torno de uma trajetória nominal a cada tempo de amostragem no horizonte móvel de estimação e estas equações linearizadas são discretizadas, obtendo-se as equações de diferenças finitas lineares que passam a ser as restrições da função objetivo de quadrados ponderados. O desempenho do SLHE foi comparado com EKF e demonstrou equivalência. O resultado do novo algoritmo é uma significativa redução no tempo computacional, quando comparado com métodos baseados em NLP. A desvantagem do SLHE é que ele não consegue lidar explicitamente com limites de credibilidade nas variáveis e restrições de desigualdade.

ALBUQUERQUE E BIEGLER (1995 e 1996) estudaram a reconciliação dinâmica de dados e propuseram a discretização das equações diferenciais, usando um método padrão de Runge-Kutta implícito para resolver o problema de otimização dinâmica e não linear de maneira simultânea. Os autores usaram o método SQP para resolver o problema de NLP resultante. O vetor de parâmetros foi facilmente aumentado para acomodar as condições iniciais desconhecidas.

KONG *et al.* (2000) discutem vantagens e desvantagens de várias técnicas de reconciliação de dados. Os autores afirmam que o EKF necessita de um modelo localmente linearizado e que, por isso, erros de modelagem introduzem desvios significativos nos resultados. Afirmam também que as redes neuronais artificiais necessitam de um grande número de exemplos para o treinamento eficaz. Além disso, o método de colocação ortogonal em elementos finitos, proposto por LIEBMAN *et al.* (1992), não é capaz de lidar muito bem com as variáveis de entrada, já que estas são consideradas constantes nos intervalos de discretização. Como consequência disso, podem ocorrer atrasos e um aumento significativo do número de equações e variáveis. Baseados nesta análise, os autores propõem discretizar as equações do modelo dinâmico através do método de colocação em elementos finitos, reduzindo muito o número de restrições e melhorando significativamente a eficiências dos cálculos. Propõem também o acoplamento de uma técnica de filtragem, para reconciliar satisfatoriamente as variáveis de entrada, de modo a minimizar os atrasos, e incluíram a abordagem de janela móvel. A estratégia proposta foi testada no mesmo exemplo estudado por LIEBMAN *et al.* (1992). Segundo os autores, os resultados obtidos foram iguais ou mais precisos e não resultaram em atrasos. Concluíram também que a abordagem proposta era tão rápida quanto à de LIEBMAN *et al.* (1992) e menos complexa.

Similarmente a KONG *et al.* (2000), VACHHANI *et al.* (2001) também preferiram discretizar o sistema de equações diferenciais pelo método de colocação em elementos finitos, ao invés do método de colocação ortogonal. Os autores apresentaram uma técnica para reconciliação de dados dinâmica e não linear e estimação de parâmetros baseados em uma estrutura que combina metodologias da área de diagnóstico de falhas (considerando-as como erros grosseiros) e a proposta de otimização não linear de LIEBMAN *et al.* (1992). Utilizaram a abordagem de janela móvel. A estratégia de reconciliação foi dividida em dois níveis. No primeiro nível, a medida desviada, modificada de seu valor original, é detectada e identificada utilizando-se técnicas de diagnóstico de falhas. Depois é feita a reconciliação propriamente dita. Estas técnicas podem ser divididas em qualitativas e quantitativas, considerando dentro destas o uso de uma estrutura baseada em um modelo matemático detalhado, ou através de uma estrutura baseada em redes neurais. A proposta foi testada com sucesso em sistema constituído por um reator do tipo CSTR.

ALICI e EDGAR (2002) apresentaram duas novas abordagens específicas para o problema de reconciliação de dados em sistemas dinâmicos e não-lineares em grandes processos, uma vez que pode ser oneroso e computacionalmente custoso obter e resolver modelos fenomenológicos precisos que representem os mesmos. A primeira abordagem é aplicada a um reator do tipo CSTR. Ela utiliza um pacote de simulação comercial (considerado como uma caixa preta) para gerar a resposta dinâmica de cada variável a ser reconciliada. O método de diferenças finitas é então utilizado para calcular as primeiras derivadas para cada tempo de amostragem, gerando uma tabela de valores das variáveis e suas respectivas derivadas. Esta tabela é combinada com um método de identificação de modelo (paramétrico ou não paramétrico) para gerar um modelo dinâmico do sistema. A partir daí, aplica-se a metodologia desenvolvida por LIEBMAN *et al.* (1992). A segunda abordagem é aplicada em uma coluna depropanizadora e utiliza a análise de série temporal para gerar um modelo simplificado da planta. Estas abordagens trazem a suposição chave de que o modelo de processo representa a verdadeira dinâmica do sistema e admite que os dados a serem reconciliados estejam livres de erros grosseiros.

Diferentemente das abordagens de programação não linear seqüencial (KIM *et al.*, 1991a; CHEN e ROMAGNOLI 1998; OLIVEIRA JÚNIOR; PRATA *et al.*, 2006; PRATA 2008d) e a solução simultânea (LIEBMAN *et al.* 1992; ALBUQUERQUE e BIEGLER 1995 e 1996; KONG *et al.*, 2000; VACHHANI *et al.*, 2001), KARJALA *et*

*al.* (1992) foram os pioneiros na aplicação de redes neuronais para reconciliar dados dinâmicos. Neste trabalho, o exemplo estudado foi o de um tanque com descarga no fundo, descrito por uma única equação diferencial, onde a vazão de saída é função do nível, mantendo constantes o coeficiente da válvula de descarga e a densidade. A rede foi treinada com técnicas de otimização não linear sem restrição, usando dados simulados. Esse estudo motivou KARJALA e HIMMELBLAU (1994) a aplicarem a abordagem de redes neuronais para reconciliar dados dinâmicos não linearmente restritos no mesmo exemplo estudado por LIEBMAN *et al.* (1992). A abordagem foi testada e seus resultados comparados com a abordagem de KF e o método LIEBMAN *et al.* (1992). Os autores concluíram que a rede neuronal obteve melhores resultados do que as outras duas abordagens, que tinham como desvantagem o conhecimento a priori de um modelo fenomenológico do processo e da matriz de covariância dos erros de medida, o que normalmente é desconhecido e difícil de estimar. As redes neuronais, possuem a vantagem de não precisar de um modelo pré-especificado preciso e nem do conhecimento da matriz de covariância, além de serem de fácil implementação quando comparadas às outras duas abordagens. Entretanto, as redes apresentam uma séria desvantagem, já que devem ser treinadas a cada mudança no processo.

Num estudo posterior, KARJALA e HIMMELBLAU (1996) apresentaram uma abordagem que envolve o uso de redes neuronais recorrentes e do EKF para resolver o problema de reconciliação de dados em sistemas dinâmicos. O EKF era utilizado para calcular as estimativas ótimas dos estados das redes neuronais recorrentes e os ruídos e desvios do modelo. A mesma técnica foi também utilizada para estimar os desvios sistemáticos presentes nas variáveis de entrada e saída. A vantagem dessa abordagem é novamente o não requerimento de modelos fenomenológicos.

Baseando-se em redes neuronais, MEERT (1998) propôs uma rede neuronal de aprendizado recorrente em tempo real. O módulo de cálculo é constituído de duas redes neurais, sendo a primeira rede de pré-processamento e a segunda a rede que representa o modelo. Deste modo, o autor argumenta que são aumentadas a robustez e qualidade da estratégia, para reconciliar dados em sistemas dinâmicos e não lineares em tempo real. O exemplo testado foi o de um processo constituído por uma coluna de destilação. O autor afirma que uma das desvantagens do método é o treinamento da rede, já que a disponibilidade de um conjunto grande e relevante de dados é um fator crítico para um bom desempenho do método.

Um estudo mais recente baseado em redes neuronais para solução do problema de RD dinâmico foi apresentado por BAI *et al.* (2007).

Recentemente, uma nova classe de algoritmos está sendo utilizada para lidar com problemas de reconciliação de dados dinâmica e não linear, as “ondaletas” do idioma inglês “Wavelets”. KONG *et al.* (2002) e TONA *et al.* (2005) resolveram problemas de reconciliação de dados dinâmica e não linear com sucesso. A filosofia de reconciliação é semelhante à usada com as redes neuronais, envolvendo uma etapa preliminar de treinamento de representação do processo. O trabalho de HUANG e LUO (2007), que também utiliza as “ondaletas”, restringe-se a problemas com restrições lineares.

### **2.5.3. Reconciliação de Dados e Estimação Simultânea de Parâmetros**

A estimação de parâmetros de modelos é uma importante atividade em projeto, avaliação, otimização e controle de processos (ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000). DEMING (1943) foi um dos pioneiros a formular o problema de estimação de parâmetros levando em conta erros em todas as variáveis (conhecido como EVM, do idioma inglês, “*error-in-variables method*”, KIM *et al.*, 1991a). A abordagem clássica de estimação de parâmetros não considera erro nas variáveis independentes. Neste trabalho, EVM será considerado como RDESP. O crescente número de trabalhos que relatam problemas relacionados à estimação de parâmetros foi reportado recentemente por SCHWAAB (2005).

UMEDA *et al.* (1971) descreveram um procedimento para RDSEP. O procedimento consiste no uso da técnica de BOX (BOX e DRAPER, 1965) para minimização da função objetivo. Eles aplicaram seu procedimento para ajustar os valores das medidas (simuladas) e estimar parâmetros de um processo constituído de dois reatores CSTR e duas colunas de destilação com reciclo, admitindo que o processo estivesse em estado estacionário.

BRITT e LUECKE (1973) apresentaram o algoritmo geral para RDSEP, onde a função objetivo era otimizada usando Multiplicadores de Lagrange e as restrições eram linearizadas sucessivamente com respeito aos parâmetros e variáveis medidas. Nessa abordagem, tanto as estimativas dos parâmetros quanto as medidas reconciliadas eram obtidas simultaneamente.

Outros métodos foram propostos por PENELOUX *et al.* (1976), ANDERSON *et al.* (1978), REILLY e PATINO-LEAL (1981). A principal característica de todos os trabalhos é que o problema de reconciliação de dados é intimamente ligado ao problema de estimação de parâmetros. ANDERSON *et al.* (1978) desenvolveram um método muito similar ao proposto por BRITT e LUECKE (1973), já que ambos propõem uma aproximação linear do modelo em cada iteração e uso de métodos do tipo Gauss-Newton para minimização da função objetivo. Entretanto, os autores aplicaram um método descrito por LAW e BAILEY (1963) para limitar a busca sempre que a aproximação linear do modelo não é satisfatória, tornando o procedimento de estimação mais robusto com relação à estimativa inicial dos parâmetros.

ROMAGNOLI e GANI (1983) e BORTOLOTTO *et al.* (1985) desenvolveram e implementaram uma metodologia em tempo real para separar os problemas de estimação de parâmetros e de estados. Outros estudos semelhantes foram realizados por SCHWETLICK e TILLER (1985), VALKO e VADJA (1987), FABER *et al.* (2003) e FABER *et al.* (2004). A principal diferença em relação às abordagens anteriores é a separação do passo de estimação de parâmetros do passo de RD. Em outras palavras, o problema é resolvido em dois estágios, seqüencialmente, e não simultaneamente, como nas abordagens anteriores.

MacDONALD e HOWAT (1988) examinaram ambas as abordagens para estimar parâmetros, simultaneamente ou seqüencialmente, com a reconciliação de dados. As abordagens foram testadas para estimar o parâmetro de eficiência de separação de uma unidade de destilação *flash* de um único estágio, através de dados simulados, utilizando o método Monte Carlo (sem considerar a presença de erros grosseiros e em um problema tradicional de mínimos quadrados ponderados). O primeiro é um método estatisticamente rigoroso de reconciliar dados e estimar parâmetros simultaneamente. O outro é rápido, embora menos rigoroso estatisticamente e realizado seqüencialmente. Primeiro reconciliam-se os dados de processo, para satisfazer os balanços de massa e energia. Depois disto, os parâmetros são estimados. Os autores concluíram que o método simultâneo de estimação resultava em estimativas mais precisas do que na abordagem seqüencial; entretanto, requerendo muito mais tempo computacional.

O estudo realizado por KIM *et al.* (1990) mostrou que o problema de RDESP parece ser muito sensível a erros de linearizações e que melhores estimativas podiam ser obtidas utilizando-se o algoritmo de NLP. Os autores resolveram o problema de RDESP

em dois estágios, seguindo a proposta de REILLY e PATINO-LEAL (1981), com a diferença de utilizarem NLP, ao invés da linearização sucessiva.

TJOA e BIEGLER (1991a) desenvolveram um novo método de programação quadrática sucessiva, para problemas dinâmicos e não lineares de estimação de parâmetros, onde as equações diferenciais são discretizadas através do método de colocação ortogonal em elementos finitos. Eles demonstraram que a informação da matriz *Hessiana* para algoritmos de convergência quadrática pode ser construída usando as primeiras derivadas para problemas com resíduos pequenos. Dessa forma, é possível resolver o problema de mínimos quadrados ponderados de modo robusto e eficiente, otimizando os parâmetros em um espaço reduzido.

SERTH *et al.* (1993) estenderam a análise de MacDONALD e HOWAT (1988) para casos onde existem erros grosseiros nas medidas. Eles também simularam uma unidade de destilação *flash*, para separar uma corrente de quatro componentes, através de medidas simuladas. Foi incorporado o algoritmo MIMT para DEG. A cada estágio, os resíduos eram testados para identificação de valores espúrios. A medida correspondente ao resíduo mais significativo era eliminada do conjunto de medidas. As iterações continuavam até que nenhum resíduo significativo fosse encontrado. Assim, os autores obtiveram estimativas da vaporização ou da eficiência de *Murphree*, em um processo considerado em estado estacionário, acoplando os procedimentos RDSEP e de DEG.

PAGES *et al.* (1994) implementaram uma estratégia modular para RDESP, com restrições não lineares, em estado estacionário. O processo é representado por grafos. A divisão em módulos reduz o tamanho do problema. A otimização não linear, com função objetivo de quadrados ponderados, sujeita as restrições de desigualdade, foi resolvida por um algoritmo de programação quadrática sucessiva.

MAQUIN *et al.* (2000) propuseram uma técnica de RDESP capaz de explorar os conhecimentos sobre as incertezas de modelo. A técnica 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, a técnica é limitada a modelos lineares.

#### 2.5.4. Reconciliação de Dados Experimentais

MURTHY (1973, 1974) aplicaram o procedimento de RD para um reator químico em estado estacionário de uma planta piloto, levando em consideração as reações envolvidas. O exemplo analisado foi da oxidação catalítica da amônia, onde as reações eram conhecidas e restrições adicionais, como a irreversibilidade das reações químicas, puderam ser utilizadas.

KIM *et al.* (1991b) aplicaram a abordagem desenvolvida de KIM *et al.* (1991a) para realizar RDSEP em dados experimentais de um reator de planta piloto.

PHILLIPS e HARISON (1993) apresentaram o problema de RD com DEG no contexto de experimentos cinéticos em um reator tipo CSTR isotérmico de uma planta piloto. O sistema reacional envolvia reações catalíticas competitivas com desativação. O método de DEG utilizado foi o MIMT, que encontrou 13 potenciais erros grosseiros em 32 experimentos.

CHUAPRASERT *et al.* (1999) realizaram um estudo de RD para uma planta piloto constituída por um evaporador de película fina agitado, usado para concentração de xarope de açúcar, usando o simulador *AspenPlus*. O processo estava em estado estacionário e foi usada programação quadrática sucessiva para resolver o problema de otimização. Admitiram que as medidas fossem isentas de erros grosseiros e que as variâncias das medidas eram conhecidas. Foram realizados 20 experimentos para testar o simulador e o modelo em diferentes condições de operação.

Um dos trabalhos mais completos em RD experimentais foi realizado por LARENTIS *et al.* (2003). Os autores realizaram um trabalho de caracterização dos erros experimentais das variáveis mensuráveis, tomando por base um planejamento experimental. Foi observado que os erros para este sistema catalítico podem variar significativamente com as condições reacionais e que os mesmos dependem fortemente da temperatura de reação. Foi mostrado também que correlações de medidas são significativamente diferentes de zero, de forma que a matriz de covariâncias não é diagonal. Os autores aplicaram o procedimento de reconciliação de dados, comparando resultados obtidos com a matriz de covariância cheia e a matriz de variância diagonal. Isto possibilitou a obtenção de informações sobre o mecanismo da reação estudada e uma estimação dos parâmetros de forma mais precisa, para o nível de confiança escolhido, utilizando-se a matriz de covariância cheia. Os autores utilizaram o pacote

computacional ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993) para resolver o procedimento de RDESP.

MONTAÑÉS *et al.* (2007) modelaram a solubilidade de açúcares em álcool baseados em dados experimentais e no procedimento de RD.

### **2.5.5. Reconciliação de Dados em Bioprocessos**

MADRON *et al.* (1977) sugeriram um tratamento estatístico que incorpora características estequiométricas da reação em processos de fermentação de etanol em um reator batelada. Valores estatisticamente ajustados aos balanços são obtidos, adotando-se a hipótese de que o balanço de massa não possui erros grosseiros. O balanço de energia neste modelo de fermentação de etanol foi inserido por DE KOK e ROELS (1980) para melhorar a redundância durante a RD. Semelhantemente, ERICKSON *et al.* (1978a) e ERICKSON *et al.* (1978b) também aplicaram o procedimento de RD em balanços de massa e energia para processo de fermentação.

MADRON (1979) discutiu os conceitos de redundância e observabilidade em sistemas de fermentação.

WANG e STEPHANOPOULOS (1983) aplicaram a abordagem de RD proposta por MADRON *et al.* (1977) e a abordagem de DEG proposta por ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS (1981) a bioprocessos.

TSAI e LEE (1988) usaram reações metabólicas para RD em um bio-reator.

VAN DER HEIJDEN *et al.* (1993a) aplicaram o procedimento de RD, utilizando a abordagem de Matriz de Projeção (CROWE *et al.*, 1983) em um processo de fermentação, obtendo como resultado prático o aumento de conversão. A DEG foi utilizada por VAN DER HEIJDEN *et al.* (1993b) e estendida em VAN DER HEIJDEN *et al.* (1994). A abordagem de VAN DER HEIJDEN foi utilizada por NOORMAN *et al.* (1996) em um sistema mais complexo de fermentação.

Entretanto, em nenhum destes sistemas foram estimados parâmetros a partir dos dados experimentais simultaneamente a RD. A RDESP em bioprocessos foi analisada anos mais tarde por RAGHUNATHAN *et al.* (2002) por técnica de programação não linear. Os autores sugerem a extensão do método para sistemas dinâmicos para predição do metabolismo de vários microorganismos em tempo real.

### 2.5.6. Reconciliação de Dados em Sistemas Industriais Reais

HOLLY *et al.* (1989) aplicaram o procedimento de RD estacionário a um conjunto de dados de vazões volumétricas disponíveis em uma planta de extração química. Foram utilizadas 22 correntes, amostradas a cada 6 minutos em um período de 48 horas.

SÁNCHEZ *et al.* (1992) descreveram com sucesso a aplicação de reconciliação RD industriais através de um pacote computacional desenvolvido por eles, o PLADAT. O algoritmo classifica as variáveis em medidas e não medidas, para reduzir o tamanho do problema. Foi usada então a programação quadrática sucessiva para resolver o problema de mínimos quadrados com restrições não lineares. Este programa foi testado em uma planta de etileno com 45 unidades e 150 correntes de processo. Não foi especificado o procedimento de DEG usado antes de realizar a RD.

MEYER *et al.* (1993) aplicaram o procedimento de reconciliação de dados para um conjunto de dados, representando 34 correntes e 11 componentes de uma planta de destilação de álcool, continuamente alimentada por uma unidade de fermentação.

ISLAM *et al.* (1994) e WEISS *et al.* (1996) aplicaram o procedimento de RD em estado estacionário e não linear em um reator industrial de pirólise. Baseados em um modelo simplificado, descrito por equações de balanço de massa e energia, os métodos de linearização sucessiva e programação quadrática sucessiva foram utilizados para resolver o problema de RD. Utilizaram o método GT para DEG. Quando detectados, os erros grosseiros eram retificados usando a técnica de eliminação serial descrita por ROMAGNOLI e STEPHANOPOULOS (1981). O coeficiente de transferência de calor, parâmetro de operação do reator, foi calculado usando dados reconciliados. SÁNCHEZ *et al.* (1996) estenderam o estudo do reator industrial de pirólise, modificando as equações de balanço de energia e incluindo informações detalhadas para cada uma das correntes do processo. A DEG foi realizada por uma rede neuronal robusta.

BUSSANI *et al.* (1995) aplicaram o procedimento de RD e otimização em tempo real em uma planta de hidrogênio em Sannazzaro de Burgondi, Itália. Utilizaram um pacote computacional baseado na abordagem modular seqüencial para resolver o problema de modelagem. Foram utilizadas duas funções objetivos agregadas em uma única função ponderada. A primeira delas foi a tradicional função de quadrados ponderados, representando os fluxos de hidrogênio. A segunda foi uma função objetivo de lucro. Foram feitos dois estudos de casos e os resultados de reconciliação foram

apresentados para as variáveis do problema (4 temperaturas, 11 vazões e 2 concentrações molares).

ZHANG *et al.* (1995) utilizaram o estimador-M “Normal Contaminada” para realizar simultaneamente a RD e DEG para fins de controle de uma planta industrial de ácido sulfúrico, propriedade da Monsanto. Os resultados mostraram uma redução de 25% nas emissões de dióxido sulfuroso e 17% de melhoria no lucro sobre as antigas condições operacionais, antes de realizar o procedimento de RD e DEG. Foi gerado um conjunto ótimo de *setpoints* operacionais para aplicação no SDCD.

SÁNCHEZ e ROMAGNOLI (1996) apresentaram resultados de reconciliação para dois exemplos estacionários com restrições lineares e não lineares. O primeiro exemplo de estudo é uma secção de uma planta industrial de etileno, composta por 31 unidades e 63 variáveis de processo, das quais somente 29 são medidas. O segundo exemplo é uma planta de amônia simplificada, em estado estacionário com restrições não lineares, onde os valores medidos foram na realidade obtidos por simulação.

PIERUCCI *et al.* (1996) aplicaram o procedimento de RD e otimização em tempo real para uma fornalha industrial. Por questões de sigilo, os autores não publicaram as equações do modelo fenomenológico e apresentaram pouquíssimos resultados.

PICCOLO e DOUGLAS (1996) aplicaram o procedimento de RD em uma operação de separação de gás localizada a jusante de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado em uma refinaria industrial. Os resultados mostraram-se satisfatórios, sendo confirmados principalmente pela redução no valor da função objetivo de 27463 no início para 378 no final.

CHIARI *at al.* (1997) apresentaram uma continuação dos estudos realizados por BUSSANI *et al.* (1995). Neste segundo trabalho são analisadas uma planta industrial de hidrogênio e uma planta industrial de enxofre. A meta para a planta de hidrogênio foi a implementação de um otimizador em tempo real, através de um pacote computacional que utiliza abordagem modular seqüencial para resolver o problema e um método não especificado para encontrar a condição ótima, como no trabalho anterior. Os autores concluem que os resultados obtidos permitem a aplicação do procedimento em tempo real.

CHRISTIANSEN *et al.* (1997) apresentaram os resultados da RD de reatores usados na preparação de gás de síntese para produção de amônia de uma planta

localizada na Índia. Estes resultados foram usados para avaliar a atividade relativa do catalisador no reator catalítico.

McBRAYER *et al.* (1998) utilizaram a abordagem de RD dinâmica e não linear, descrita por LIEBMAN *et al.* (1992), e a abordagem de detecção de desvios permanentes, descrita por McBRAYER e EDGAR (1995), para analisar o funcionamento de um tanque químico da Exxon.

DEMPF e LIST (1998) reportaram sua experiência com RD em tempo real em duas plantas químicas, usadas para produção de acetato de vinila e acetona. Usando esta técnica, os autores calcularam desvios e *setpoints* para as variáveis chaves do processo.

PLÁCIDO e LOUREIRO (1998) aplicaram o procedimento de RD aos dados obtidos de várias plantas de amônia na Bahia, Brasil. O modelo do processo incluía 55 balanços de massa em estado estacionário, 51 variáveis medidas e 25 variáveis não medidas. As restrições não lineares foram linearizadas sucessivamente, para aplicar o método de matriz de projeção (CROWE *et al.*, 1983), visando a eliminar as variáveis não medidas. Os erros grosseiros foram detectados e eliminados aplicando o MIMT.

BOUROUIS *et al.* (1998) aplicaram o procedimento de RD e DEG em uma unidade industrial de dessalinização por separação *flash* em múltiplos estágios (18 estágios), analisada em estado-estacionário, linearizando as restrições não lineares. Os autores utilizaram o estimador-M da Normal Contaminada, que leva em conta os erros pequenos aleatórios e os erros grosseiros. A planta está situada nos Emirados Árabes Unidos. Os dados foram colhidos com intervalos de 2h, para um total de 45 variáveis, compostas de 40 temperaturas e 5 vazões volumétricas. Foram amostrados 107 conjuntos de dados, perfazendo um total de 4815 dados medidos. Os autores não publicaram o modelo fenomenológico.

CHEN *et al.* (1998b) utilizaram estimadores-M para DEG e RDESP, em uma planta de ácido sulfúrico. Estes estimadores-M foram Lorenziana, como proposto por JOHNSTON e KRAMER (1995), e Fair, baseados nos estudos de ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996). A estes estimadores-M também foi adicionada uma função de lucro, somada diretamente na função objetivo. O procedimento foi aplicado a uma planta industrial de ácido sulfúrico em Louisiana, USA. O modelo do processo não foi descrito, mas era constituído por 43 variáveis medidas (25 temperaturas, 11 vazões, 2 pressões e 5 composições), 732 variáveis não medidas, 11 parâmetros e 761 restrições lineares e não lineares. Os desvios padrão foram determinados baseados em um conjunto de 61 dados de planta, obtidos durante 11 dias consecutivos de operação.

LEE *et al.* (1998) desenvolveram uma metodologia para RD e otimização em tempo real, visando a minimizar o custo de energia, satisfazendo as mudanças de demanda de vapor e energia em uma planta industrial de utilidades da Hyundai Petroquímica localizada na Coreia. Esta metodologia é baseada em decomposição hierárquica, onde o sistema é decomposto em um conjunto menor de subsistemas. Ela oferece vantagens competitivas sobre as abordagens tradicionais (modular seqüencial e equações orientadas), tais como flexibilidade para seleção de variáveis de decisão e menor custo computacional.

NOUNOU e BAKSHI (1999) aplicaram técnicas de filtragem (do idioma inglês “multiscale-wavelets”) para reduzir o conteúdo de erros aleatórios e grosseiros em um conjunto de medidas de temperatura de uma coluna de destilação industrial, sem o auxílio do modelo de processo.

SODERSTROM *et al.* (2000) aplicaram a metodologia proposta por LIEBMAN *et al.* (1992), considerando que as variáveis de entrada não eram constantes ao longo de todo o horizonte móvel, para resolver o problema de grande escala em uma planta química da Exxon (20 unidades, representando tanques, reatores e colunas de destilação, entre outros). O modelo era composto por aproximadamente 50 equações algébricas e diferenciais, com 100 variáveis medidas. Após a colocação ortogonal, o sistema resultante continha 2700 variáveis sujeitas a 1300 equações de restrição. Os resultados demonstraram que RD dinâmica pode ser usada para melhorar a confiança em cálculos de inventários industriais e implementada em tempo real.

LI *et al.* (2001) aplicaram satisfatoriamente a técnica de RD em estado estacionário e em tempo real para uma unidade de destilação de óleo cru, na refinaria de petróleo Lanzhou, localizada na China. Os resultados reconciliados foram usados para a otimização do sistema, provendo aumento de receita.

ZHANG *et al.* (2001) ilustraram os resultados reconciliados de um conjunto de dados representantes de 51 correntes de uma refinaria, propriedade da Petroquímica Fujian, localizada na China.

EKSTEEN *et al.* (2002) discutiram diferentes técnicas de solução em RD (Gradiente Reduzido Generalizado e Multiplicadores de Lagrange) para uma fornalha de uma indústria piro-metalúrgica.

SUNDE e BERG (2003) ajustaram 39 medidas de temperaturas, pressões e vazões diferentes durante um ciclo de turbina em um reator de água fervente, através de balanço de massa e energia em uma planta nuclear na Suécia. Os resultados calculados

mostram boa concordância com as medidas. Um índice de falha global complementou o estudo da distribuição de probabilidades de falhas no processo. Entretanto, os autores não publicaram as equações do modelo fenomenológico.

BAGAJEWICZ e CABRERA (2003) aplicaram o procedimento de RD em sistemas de oleodutos de gases em Cerro Fortunoso, localizado em Mendonza, na Argentina. O sistema era composto por 25 poços de óleo e gás com um total de 45 correntes de processo. Utilizando balanços de energia mecânica e equações de balanço de massa, eles obtiveram melhores resultados do que técnicas nas quais somente balanços de massa são utilizados.

BHAT e SARAF (2004) aplicaram o KF e um filtro exponencial para RD em uma unidade industrial de destilação de óleo cru com 12 vazões medidas.

CHATTERJEE e SARAF (2004) apresentaram um algoritmo que utiliza a curva de ponto de vapor verdadeiro de óleos crus e outras medidas rotineiras, como vazões, temperaturas e pressões, em uma unidade de destilação de óleo cru, para prever em tempo real as propriedades finais de qualidade do produto, através do procedimento de RD em estado estacionário. Os autores reportaram os resultados obtidos das refinarias do Kuwait e do Golfo Pérsico.

ÖZYURT e PIKE (2004) ressaltam a importância e efetividade dos procedimentos que propõem a aplicação simultânea de RD e DMEG, com um menor custo computacional. Estes procedimentos dependem dos resultados de um estimador estatístico robusto, para reduzir ou eliminar o efeito dos erros grosseiros. Diferentes estimadores robustos foram avaliados em cinco casos descritos na literatura e em outros dois casos industriais. Foram testados 8 métodos para detecção de erros grosseiros: o método MIMT, com o tradicional estimador de MQP, e os estimadores-M Normal Contaminada, Cauchy, Logística, Lorenziana, Fair e Hampel. O primeiro exemplo aplicado a dados industriais foi a mesma planta de ácido sulfúrico anteriormente estudada por CHEN *et al.* (1998b). O melhor desempenho do procedimento de reconciliação e detecção de erros para esta planta foi obtido com o estimador-M Cauchy. O segundo exemplo analisado foi uma planta de alquilação de ácido sulfúrico. Este processo é composto por 1579 equações não lineares e 50 restrições de desigualdade. O modelo do processo possui 112-122 variáveis medidas; 112 para o primeiro e segundo estado estacionário e 122 para o terceiro estado estacionário (31 temperaturas, 30 vazões, 4 pressões e 47-57 composições). O processo também possui 1512-1522 variáveis não medidas e 67 parâmetros. Os dados foram obtidos em novembro e

dezembro de 1998. Estes são com certeza os maiores exemplos em que foi aplicado o procedimento de reconciliação de dados em ambiente industrial. Entretanto, o trabalho não ilustra de forma gráfica comparações entre os valores medidos e os valores reconciliados. Também não foram apresentados os parâmetros estimados.

YI e HAN (2004) aplicaram programação linear inteira mista (MILP) para reconciliar as vazões dos subprodutos gasosos de uma extensa rede em uma planta produtora de ferro e aço. Para reduzir o tempo computacional, o conjunto de candidatos a erros grosseiros foi calculado antes da formulação de MIL. O método de compensação simultânea foi formulado para identificar a existência de erros grosseiros no conjunto de candidatos. Os autores concluem que todas as variâncias para os valores reconciliados são menores do que as obtidas com as vazões medidas. Entretanto, os autores não explicaram porque obtiveram vazões reconciliadas desviadas sistematicamente em relação às vazões medidas de planta.

DE ANDRADE LIMA (2006) apresentou o primeiro estudo em RD com restrições não lineares em plantas industriais de hidro-metalurgia que lidam simultaneamente com restrições de igualdade e de desigualdade e limites de credibilidade para as variáveis. Ele apresentou dois casos reais de estudo de reconciliação de dados em estado estacionário para extração de ouro na planta de Doyon Mine, localizada em Northwestern Quebec - Canadá. Os problemas foram resolvidos usando o algoritmo de programação quadrática seqüencial e os resultados demonstram a aplicabilidade desta abordagem para reconciliação de dados em processos hidro-metalúrgicos, gerando resultados fidedignos, sem violações no balanço de massa nem das restrições termodinâmicas.

AL-ARFAJ (2006) Desenvolveu um procedimento de RD em estado estacionário simplificado para reconciliar dados de vazão e concentração. O procedimento é fácil de implementar e os resultados estão próximos da solução ótima obtida por métodos rigorosos. Dois casos retirados da indústria de produção de metil-tert-butil-éter, em um reator seguido por coluna de destilação reativa, foram usados para ilustrar a sua aproximação.

HU e SHAO (2006) usaram Multiplicadores de Lagrange e o método de linearizações sucessivas para reconciliar dados com êxito em uma seção de uma planta industrial de coque. Esta unidade operava em estado estacionário e possuía restrições não lineares. Os autores utilizaram o método de GLR para DEG. O objetivo era obter

medidas isentas de erros grosseiros para aplicação de estratégias de otimização em tempo real.

FABER *et al.* (2006) desenvolveram uma estrutura para otimização em tempo real do processo de purificação de gás de coqueria de uma planta piloto, operando em condições de estado estacionário e baseados nos resultados de reconciliação robusta de dados. A fim de conectar as medidas em linha, o modelo do processo e o programa de otimização foi necessária uma interface desenvolvida em EXCEL (Visual Basic for Applications -VBA). Os autores utilizaram o estimador-M robusto proposto por LI *et al.* (2000) – também encontrado em KONG *et al.* (2000) – para evitar estimativas errôneas na possibilidade da presença valores espúrios. Os resultados mostraram-se satisfatórios e as condições de operação ótima foram encontradas.

FABER *et al.* (2007), similarmente ao trabalho anterior (FABER *et al.*, 2006), utilizaram o estimador-M de LI *et al.* (2000) para minimizar o efeito negativo dos erros grosseiros sobre as estimativas das variáveis e parâmetros. O modelo foi adaptado em linha para melhorar a precisão do mesmo, com os parâmetros estimados pela abordagem seqüencial, proposta anteriormente por FABER *et al.* (2003). O modelo foi aplicado à estrutura de otimização de um processo industrial de purificação de gás, considerado em estado estacionário.

SCHLADT e HU (2007) mostraram a importância do desenvolvimento de sensores virtuais para inferir propriedades (ou variáveis) não medidas (ou medidas somente em demoradas análises de laboratório). Os autores utilizaram os resultados do sensor virtual, após procedimento de RD, como ferramenta para esquemas de controle em dois processos industriais operando em estado estacionário. A primeira aplicação foi para inferir a seletividade da reação principal em um processo químico constituído de dois reatores, uma coluna de destilação e quatro tanques, representado matematicamente apenas por balanços de massa. Os resultados mostraram significativa redução da variação da seletividade, quando a mesma era obtida com dados reconciliados. Devido a esta redução, mudanças na seletividade podem ser detectadas previamente com uma melhor confiabilidade. A segunda aplicação constituiu na predição a cada 30 minutos da concentração do destilado e na corrente de fundo, obtidas a cada 12 e 6 horas, respectivamente, em uma coluna de destilação. O sistema é descrito por balanço de massa, entalpia e equações de equilíbrio de fases. Os resultados obtidos no laboratório (sincronizados) validaram o procedimento, o que possibilita a implementação de esquemas de controle para manter as concentrações inferidas (através do sensor virtual)

dentro das especificações. Em ambas as aplicações, erros grosseiros foram detectados com base na utilização do estimador-M da Normal Contaminada.

LID e SKODESTAD (2008b) aplicaram o procedimento de RD utilizando o estimador-M da Normal Contaminada em um conjunto de 21 condições operacionais industriais de um processo de reforma catalítica de Nafta em uma refinaria. Os dados reconciliados foram utilizados para otimizar o processo analisado.

REIMERS *et al.* (2008) aplicaram o procedimento de RD para fins de estimação de parâmetros precisos. Enquanto a RD podia ser aplicada simultaneamente ao processo todo, a estimação de parâmetros ocorria separadamente após a RD, para cada unidade de processamento de sólidos, onde foram obtidas distribuições de tamanho de partículas. A otimização foi resolvida por três métodos não determinísticos: a busca Tabu, o recozimento simulado e o algoritmo genético. Os autores não reportaram se ocorreu diferença significativa entre os métodos de otimização, no tocante à precisão dos parâmetros estimados.

Fica claro, portanto, que a utilização de estimadores-M para realizar simultaneamente a RD (RDESP) e DEG (DMEG) é a abordagem mais utilizada pela literatura técnico-científica em problemas industriais reais.

### **2.5.7. Reconciliação de Dados em Sistemas de Polimerização**

É importante notar que nenhum dos trabalhos apresentados até agora considera sistemas de polimerização, apesar dos enormes problemas associados ao monitoramento e controle desses processos. São muito poucos os estudos relativos à estimação de parâmetros e à aplicação de procedimentos de RD em sistemas de polimerização.

O primeiro estudo a lidar com o problema de RDESP em sistemas de polimerização foi proposto por SIROHI e CHOI (1996). Neste trabalho, os autores estudaram o controle de um reator de leito fluidizado em fase gasosa para produção de poliolefinas, baseado em um modelo de processo simples. Uma estratégia numérica baseada no EKF e em um algoritmo de estimação recursivo e não linear foi utilizado para estimação em tempo real de três parâmetros cinéticos chave e melhora do desempenho do controlador durante a operação de troca de catalisador. Os parâmetros cinéticos são ajustados para adequar a atividade do catalisador (constante cinética para homo-propagação), a composição do polímero (constante cinética para propagação cruzada) e a massa molar média do polímero (constante cinética para transferência de

hidrogênio). Foram admitido conhecidos os parâmetros cinéticos remanescentes e que um conjunto inicial de estimativas dos parâmetros estava disponível. A aplicação foi baseada em dados simulados e o desempenho do algoritmo em exemplos industriais reais não foi mostrado. Estudos semelhantes foram desenvolvidos e revisados por EMBIRUÇU *et al.* (1996), SOROUGH (1998) e KIPARRISIDES *et al.* (2002).

BARBOSA Jr. *et al.* (2000) estudaram com êxito o problema de RD em sistemas dinâmicos não lineares. O processo era constituído por um reator tipo CSTR no qual ocorria um processo de polimerização via radicais livres. A proposta de solução desenvolvida por LIEBMAN *et al.* (1992) foi implementada. Os autores também compararam os resultados obtidos em uma reconciliação na presença de erros aleatórios e de erros grosseiros e mostraram como a presença de erros grosseiros degrada a estimação dos estados do modelo.

ARORA e BIEGLER (2004) aplicaram o procedimento de RDESP para analisar um reator tipo CSTR de polimerização. Foi considerado que os parâmetros (constante cinética de propagação, constante de transferência de cadeia e constante cinética de terminação) eram invariáveis ao longo do processo.

VACHHANI *et al.* (2005) apresentaram duas novas técnicas de solução para o problema de RD em sistemas dinâmicos e não lineares. Reactores tipo CSTR, sendo um deles de polimerização de estireno serviram como casos de estudo para avaliar o desempenho das abordagens propostas com o desempenho de duas técnicas tradicionais: o FKE e o reconciliador dinâmico e não linear de dados (LIEBMAN *et al.*, 1992). Os resultados mostraram que ambas as técnicas foram mais rápidas e tão ou mais precisas quanto os métodos tradicionais e que poderiam ser implementadas em extensos sistemas dinâmicos para reconciliação em tempo real. Entretanto, os exemplos tinham tamanho reduzido.

Nestes trabalhos anteriores, somente dados simulados foram analisados. BINDLISH *et al.* (2003) estimaram 2 parâmetros cinéticos usando dados industriais de processos de polimerização de 13 conjuntos de dados providos pela Exxon. Os autores mostraram os intervalos de confiança dos resultados das estimativas. Entretanto, os parâmetros do modelo foram considerados invariáveis ao longo das operações do processo.

VIEIRA *et al.* (2003) estudaram a modelagem de um processo de polimerização a partir de dados industriais. Diversos parâmetros do modelo foram obtidos a partir de fontes disponíveis, enquanto os restantes foram determinados utilizando uma técnica de

RDESP. O sistema estudado era formado por uma série de reatores de polimerização arranjados em série e/ou paralelo, segundo o tipo de resina a produzir. O procedimento de RDESP foi resolvido no pacote computacional ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993). Dezenove parâmetros de processo foram analisados em bateladas, sendo estes considerados constantes ao longo de cada batelada.

PRATA (2005) aplicou o procedimento de RDESP e estados para o monitoramento da qualidade do produto e produtividade de um processo industrial de polimerização de propileno em massa em um reator tipo CSTR, onde os parâmetros variavam ao longo do processo de acordo com as condições operacionais. Neste caso, o modelo utilizado como restrição dinâmica apenas considerou balanços de massa. PRATA *et al* (2006) e OLIVEIRA JÚNIOR (2006) estenderam o modelo anteriormente desenvolvido por PRATA (2005), acrescentando o balanço de energia ao mesmo. Os resultados obtidos mostram que a inclusão do balanço de energia aumenta a informação redundante, produzindo melhores estimativas. O pacote computacional ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993) foi utilizado nestes trabalhos para realizar a RDESP.

É muito importante ressaltar que o trabalho de PRATA *et al.* (2006) é o primeiro trabalho a apresentar dados reais de RDESP em tempo real em um problema industrial de polimerização. Os parâmetros do processo, bem como as condições iniciais das variáveis de estado não medidas tratadas como parâmetros, variam ao longo do tempo de acordo com as condições operacionais da planta. Estes parâmetros são obtidos em tempo real e usados para avaliar a eficiência da operação.

A fim de conectar as medidas em linha, o modelo fenomenológico do processo e o programa de otimização - a rotina ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993) em FORTRAN - uma interface desenvolvida em EXCEL (Visual Basic for Applications -VBA) foi necessária. Esta estrutura para aquisição de dados e RDESP foi desenvolvida por PRATA *et al.* (2008d), o que permitiu que o procedimento validado por PRATA *et al.* (2006) fosse implementado em linha na planta industrial para o monitoramento em tempo real da atividade do catalisador, da produção e do índice de fluidez da resina polimérica produzida. O procedimento foi satisfatoriamente aplicado e os resultados de laboratório comprovam sua eficácia para vários *grades* de produção. Entretanto, esta estrutura desenvolvida ainda não era capaz de lidar com o efeito indesejável dos erros grosseiros sobre as estimativas. Desta forma, os trabalhos de PRATA *et al.* (2008b) e PRATA *et al.* (2008c) aplicaram procedimentos alternativos para simultaneamente realizar a RDESP e a DMEG. No primeiro trabalho é ilustrada a eficiência do

estimador-M robusto de Welsch (DENNIS e WELSCH, 1976), baseado do melhor desempenho global do mesmo, obtido nos estudos de simulação de PRATA *et al.* (2008a). Neste trabalho o problema de otimização resultante da formulação da RDESP é resolvido através de um método híbrido de otimização. O mesmo se inicia com o método não-determinístico do enxame de partículas (SCHWAAB *et al.*, 2008), devido à não convexidade deste estimador e das restrições não-lineares, e após algumas iterações passa para o método tradicional de Newton, com o cálculo da derivada segunda realizada de maneira numérica. No segundo trabalho é ilustrada a eficiência da análise de agrupamentos (CHEN e ROMAGNOLI 1998; ABU-EL-ZEET 2002a).

Um outro trabalho de aplicação, embora não em tempo real, do procedimento de RDESP em sistemas industriais de polimerização foi apresentado por EMBIRUÇU *et al.* (2008). Diferentemente dos trabalhos anteriores, este trabalho não utiliza o modelo fenomenológico do processo com parâmetros agrupados, como em PRATA *et al.* (2006).

A Tabela 2.6 resume as aplicações de RD em sistemas industriais reais.

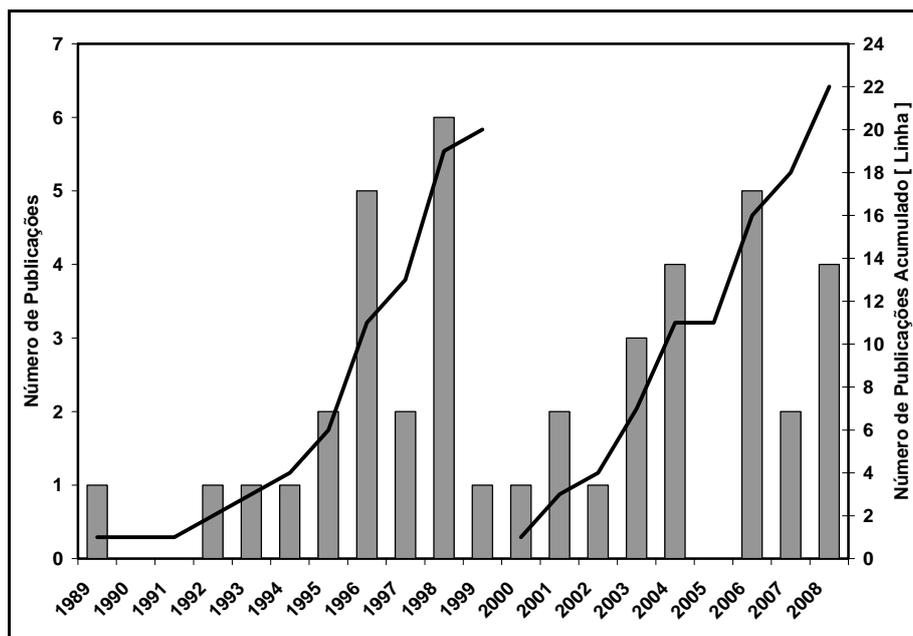
**Tabela 2.6:** Aplicações industriais reais do procedimento de reconciliação de dados.

<b>Autor (Ano)</b>	<b>Cenário Industrial</b>
HOLLY <i>et al.</i> (1989)	Planta de extração química.
SÁNCHEZ <i>et al.</i> (1992)	Planta de etileno.
MEYER <i>et al.</i> (1993)	Planta de destilação de álcool.
ISLAM <i>et al.</i> (1994)	Reator industrial de pirólise.
BUSSANI <i>et al.</i> (1995)	Planta de hidrogênio.
ZHANG <i>et al.</i> (1995)	Planta industrial de ácido sulfúrico.
WEISS <i>et al.</i> (1996)	Reator industrial de pirólise.
SÁNCHEZ <i>et al.</i> (1996)	Reator industrial de pirólise.
SÁNCHEZ e ROMAGNOLI (1996)	Plantas industriais de etileno e amônia.
PIERUCCI <i>et al.</i> (1996)	Fornalha industrial.
PICCOLO e DOUGLAS (1996)	Refinaria.
CHIARI <i>et al.</i> (1997)	Plantas industriais de hidrogênio e enxofre.
CHRISTIANSEN <i>et al.</i> (1997)	Gás de síntese para produção de amônia.
MCBRAYER <i>et al.</i> (1998)	Processo químico Exxon.
DEMPF e LIST (1998)	Plantas industriais de acetato de vinila e acetona.
PLÁCIDO e LOUREIRO (1998)	Plantas industriais de amônia.
BOUROUIS <i>et al.</i> (1998)	Planta de dessalinização por separação <i>flash</i> .

**Continuação da Tabela 2.6:**

CHEN <i>et al.</i> (1998b)	Planta industrial de ácido sulfúrico.
LEE <i>et al.</i> (1998)	Planta industrial de utilidades.
NOUNOU e BAKSHI (1999)	Coluna de destilação industrial.
SODERSTROM <i>et al.</i> (2000)	Processo químico Exxon.
LI <i>et al.</i> (2001)	Unidade de destilação de óleo cru (refinaria).
ZHANG <i>et al.</i> (2001)	Refinaria.
EKSTEEN <i>et al.</i> (2002)	Fornalha industrial piro-metalúrgica.
SUNDE e BERG (2003)	Turbina de reator de água fervente.
BAGAJEWICZ e CABRERA (2003)	Sistemas de oleodutos de gases.
VIEIRA <i>et al.</i> , (2003)	Reator industrial de polimerização.
BHAT e SARAF (2004)	Unidade de destilação de óleo cru (refinaria).
CHATTERJEE e SARAF (2004)	Unidade de destilação de óleo cru (refinaria).
ÖZYURT e PIKE (2004)	Planta industrial de ácido sulfúrico.
YI e HAN (2004)	Rede de gases de planta produtora de ferro e aço.
DE ANDRADE LIMA (2006)	Planta de hidro-metalurgia para extração de ouro.
AL-ARFAJ (2006)	Planta de produção de metil-tert-butil-éter
FABER <i>et al.</i> (2006)	Planta industrial de purificação de gás.
HU e SHAO (2006)	Planta industrial de coque.
PRATA <i>et al.</i> (2006)	Reator industrial de polimerização.
FABER <i>et al.</i> (2007)	Planta industrial de purificação de gás.
SCHLADT e HU (2007)	Coluna de destilação industrial.
EMBIRUÇU <i>et al.</i> (2008)	Reator industrial de polimerização.
LID e SKOGESTAD (2008b)	Reforma catalítica de nafta.
PRATA <i>et al.</i> (2008d)	Reator industrial de polimerização.
REIMERS (2008)	Coluna de destilação e tanques industriais.

Embora na literatura seja corrente a informação de que existem poucos trabalhos de aplicações do procedimento de RD em ambientes industriais reais, a Tabela 2.6 mostra que pelo menos quarenta e dois trabalhos (considerando apenas artigos, o que exclui os trabalhos em congresso de PRATA *et al.* 2008b e PRATA *et al.* 2008c) já foram publicados. A Figura 2.6 ilustra o número de trabalhos publicados a cada ano. Observa-se que existe um crescimento de 10% no período de 2000-2008 (22 trabalhos) em relação ao período anterior de 1989-1999 (20 trabalhos).



**Figura 2.6:** Número de trabalhos sobre RD com aplicações industriais publicados a cada ano desde 1989. Número de trabalhos industriais acumulados nos períodos de 1989-1999 e 2000-2008 (—).

### 2.5.8. Reconciliação de Dados em outras Aplicações Reais

MATYUS *et al.* (2003) aplicaram o procedimento de RD em um conjunto de dados reais de fluxos de resíduos urbanos – provido pelo departamento de gerenciamento de resíduos de Vienna, localizado na Áustria – obtendo uma categorização consistente do sistema analisado.

JACOB e PARIS (2003) fizeram o mesmo para dados reais de uma unidade de papel e celulose.

DELTOUR *et al.* (2005) apresentaram uma aplicação real do procedimento de RD em uma rede hidráulica complexa do canal de Provence, localizado na França, admitindo estado estacionário. O procedimento foi implementado no sistema supervisorio, melhorando a qualidade das medidas.

### 2.5.9. Reconciliação de Dados em Sistemas de Processamento de Minério

O procedimento de RD não é exclusivo de engenharia de processos e o mesmo também foi aplicado na área de processamento de minérios. Os primeiros trabalhos, considerando apenas balanços de massa e sistema operando em estado estacionário,

foram desenvolvidos por WIEGEL (1972) e SMITH e ICHIYEN (1973). Mesmo não apresentando nenhuma novidade quanto ao desenvolvimento teórico e numérico, WHITE *et al.* (1977) aplicou o procedimento de RD considerando apenas balanços de massa em moedores e VOLLER e RYAN (1983) fizeram o mesmo em um hidrociclone. WILLS (1986) analisaram um circuito de processamento de minérios mais complexo.

Procedimentos de RD considerando balanços de massa e energia em processos de minério operando em estado estacionário (HODOUIN e EVERELL, 1980) e dinamicamente (HODOUIN e MAKNI, 1996) também foram analisados.

Recentemente o procedimento de RD nesta área foi aplicado a um circuito de processamento de minério (SINGH *et al.*, 2001), reator piro-metalúrgico (BAZIN *et al.*, 2003), hidro-metalúrgico (BAZIN *et al.*, 2005; DE ANDRADE LIMA, 2005) e em uma integração complexa de minas metalúrgicas (BASCUR e LINARES, 2006) para um melhor tratamento dos dados e uma categorização consistente destes sistemas. A detecção de desvios sistemáticos em sistemas com restrições não lineares foi realizada por ALDRICH e DEVENDER (1993), utilizando redes neurais do tipo retro-propagação em sistemas de flotação e circuito de hidrociclones. A DEG (desvios sistemáticos e vazamentos) foi analisada por BASCUR e LINARES (2006) e BERTON e HODOUIN (2007).

#### **2.5.10. Reconciliação de Dados para Fins de Controle e Otimização**

A RDESP em processos dinâmicos sujeito a restrições não lineares e restrições de desigualdade, tem ganhado importância crescente no panorama dos estudos de modelagem. Estas aplicações visam principalmente às aplicações industriais em controle e otimização de processos.

O objetivo maior da RD é gerar um cenário mais coerente e confiável, em que as medidas obtidas pelos instrumentos de medição satisfaçam as restrições do processo e, quando possível, permitam estimar valores para as variáveis não medidas e para os parâmetros do processo. Assim, além de agregar valor ao processo, o procedimento de reconciliação torna-se uma importante ferramenta. Dentre os vários benefícios possíveis (NARAMSHIMAN e JORDACHE, 2000; PRATA, 2005), o monitoramento das condições operacionais permite a aplicação das técnicas de controle e gestão, a tomada rápida de decisão e a correta otimização do processo.

Embora a maioria dos autores da área de RD ressalte tais vantagens para o desenvolvimento de aplicações em controle e otimização, muito pouco é comentado na literatura aberta sobre aplicações onde indubitavelmente as etapas de RD ou RDESP sejam usadas para fins de controle ou otimização em unidades industriais.

O trabalho de ABU-EL-ZEET *et al.* (2002b) relata a aplicação da estratégia de controle preditivo baseada na RD. Os autores utilizam dados simulados para um sistema dinâmico composto por dois reatores tipo CSTR conectados em série. A estratégia proposta por ABU-EL-ZEET *et al.* (2002a) foi usada para eliminar simultaneamente os valores espúrios e desvios permanentes do conjunto de dados. Os autores concluem que o desempenho geral do controlador melhorou consideravelmente quando os dados eram previamente reconciliados.

Recentemente, BAI *et al.* (2005a; 2005b) mostraram que o desempenho dos controladores pode ser melhorado quando o procedimento de RD é aplicado. Como exemplo, quando o procedimento de RD foi aplicado, foram observadas reduções de 28-39% e 46% nos valores da função objetivo dos sistemas de controle de uma coluna de destilação e de um tanque de armazenamento, respectivamente. Por outro lado, para este último exemplo, quando a técnica de filtragem baseada na abordagem de média exponencial móvel é aplicada nos dados medidos, é obtida uma redução de 33%.

LIEBMAN *et al.* (1992) apontaram a analogia existente entre controle preditivo e RD. Ambas as técnicas utilizam modelos dinâmicos e são designadas para aplicações em tempo real, conforme os dados vão sendo amostrados. Cada algoritmo pode ser ajustado, sintonizando-se o tamanho de seus respectivos horizontes (janelas) móveis. A principal diferença entre as duas técnicas é que o controle preditivo utiliza uma janela que otimiza e prediz para frente do tempo presente, enquanto a RD otimiza e suaviza os dados anteriores medidos até o tempo presente.

Os trabalhos de BUSSANI *et al.* (1995), PIERUCCI *et al.* (1996), CHIARI *et al.* (1997) e LEE *et al.* (1998) relatam aplicações de etapas de otimização em tempo real posteriores à RD industriais. Entretanto, os sistemas estudados não eram dinâmicos nem de polimerização. Embora relatem a necessidade de detectar erros grosseiros, os autores não discutem nem aplicam as técnicas de DEG existentes.

Estes são exemplos encontrados na literatura que mostram os benefícios da RD.

## 2.6. Soluções para o Problema de Reconciliação de Dados

Nesta seção serão discutidos os procedimentos comumente utilizados para solução do problema de reconciliação de dados em estado estacionário e dinâmico.

### 2.6.1. Solução do Problema Estacionário Linearmente Restrito

KUEHN e DAVIDSON (1961), como já mencionado, foram os pioneiros a reportarem o problema de RD em estado estacionário, para modelos com restrições lineares, onde todas as variáveis são consideradas medidas. Os autores ajustaram os dados de processo para satisfazer os balanços de massa e energia do mesmo. Os autores formularam o problema de RD como um problema de otimização de uma função objetivo de tipo soma de quadrados ponderados, resultando no estimador de MQP (Equação 2.10), sujeita aos dos balanços de massa e energia (Equação 2.11).

$$\min_{\hat{z}} \phi = \frac{1}{2} [(z - \hat{z})^T V^{-1} (z - \hat{z})] \quad (2.10)$$

sujeito a:

$$A\hat{z} = \mathbf{0} \quad (2.11)$$

onde:

$V$  = matriz de covariâncias (variâncias)

$z$  = vetor das variáveis medidas

$\hat{z}$  = vetor das estimativas reconciliadas das variáveis medidas

$A$  = matriz de restrições lineares (modelo em estado estacionário)

A relação entre o valor medido, o “valor verdadeiro” e o erro aleatório na medida pode ser expresso como:

$$z = z_v + \varepsilon \quad (2.12)$$

onde  $z_v$  é o vetor dos valores verdadeiros (livres de erro),  $\varepsilon$  é o vetor de erros aleatórios de medida (livres de erros grosseiros). O vetor  $z_v$  é inferido através de  $\hat{z}$ . Assim, a Equação (2.12) pode ser reescrita como:

$$\varepsilon = z - \hat{z} \quad (2.13)$$

Admitindo-se que  $\varepsilon$  está livre de erros grosseiros, então pode-se admitir que o erro aleatório  $\varepsilon$  oscila em torno do zero. Assim,

$$E[\varepsilon] = \mathbf{0} \quad (2.14)$$

onde  $E[\cdot]$  é o operador média. Admite-se que a matriz de covariância dos erros de medida é conhecida e definida como:

$$COV[\varepsilon] = V = E[\varepsilon \varepsilon^T] \quad (2.15)$$

Quando as medidas são independentes, a matriz de covariâncias torna-se diagonal,  $V = \mathit{diag}(\sigma^2)$ , onde  $\sigma$  é o vetor de desvio padrão do erro de medida  $\varepsilon$ . O quadrado do desvio padrão, a variância  $\sigma^2$ , é a inversa da ponderação do termo  $\varepsilon^2$  na função soma dos quadrados.

Introduzindo o erro de medida na restrição do processo através da Equação (2.13), obtém-se:

$$A(z - \varepsilon) = \mathbf{0} \quad (2.16)$$

Conseqüentemente, o problema de otimização descrito pelas Equações (2.10) e (2.11), torna-se:

$$\min_{\varepsilon} \phi = \frac{1}{2} \varepsilon^T V^{-1} \varepsilon \quad (2.17)$$

sujeito a:

$$A(z - \varepsilon) = \mathbf{0} \quad (2.16)$$

Quando todas as variáveis são medidas, o problema acima descrito pode ser resolvido analiticamente usando a técnica de *Multiplicadores de Lagrange* (HILDEBRAND, 1964, páginas 352-355). O *Lagrangiano* para este problema pode ser dado como:

$$L = \frac{1}{2} \varepsilon^T V^{-1} \varepsilon - 2\lambda^T (Az - A\varepsilon) \quad (2.18)$$

Como  $V$  é positiva definida (MAH, 1990) e as restrições são lineares, as condições necessárias e suficientes para a minimização são:

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \mathbf{0} \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \varepsilon} = \mathbf{0} \quad (2.20)$$

Vale lembrar que para quaisquer vetores  $\mathbf{z}_i$  e  $\mathbf{z}_j$  e qualquer matriz  $A$ , o produto  $\mathbf{z}_j^T A \mathbf{z}_i$  é um escalar. A diferenciação obedece à usual regra do produto:

$$\frac{\partial \mathbf{z}_j^T A \mathbf{z}_i}{\partial \mathbf{z}_i} = \frac{\partial \mathbf{z}_j^T}{\partial \mathbf{z}_i} A \mathbf{z}_i + \frac{\partial \mathbf{z}_i^T}{\partial \mathbf{z}_i} A^T \mathbf{z}_j \quad (2.21)$$

Para o caso especial no qual  $A$  é simétrica e  $\mathbf{z}_i = \mathbf{z}_j = \mathbf{z}$ , obtém-se:

$$\frac{\partial \mathbf{z}^T A \mathbf{z}}{\partial \mathbf{z}} = 2A\mathbf{z} \quad (2.22)$$

Aplicando-se estas relações às Equações (2.19) e (2.20), obtêm-se respectivamente,

$$A\varepsilon = -A\mathbf{z} \quad (2.23)$$

$$\varepsilon = -2VA^T\lambda \quad (2.24)$$

Substituindo-se a Equação (2.24) na Equação (2.23), é possível explicitar  $\lambda$  na forma,

$$\lambda = -\frac{1}{2} \left( AVA^T \right)^{-1} A\mathbf{z} \quad (2.25)$$

e substituindo-se a Equação (2.25) na Equação (2.24), obtém-se o valor de  $\varepsilon$ .

$$\varepsilon = VA^T \left( AVA^T \right)^{-1} A\mathbf{z} \quad (2.26)$$

Finalmente, substituindo-se a Equação (2.26) na Equação (2.13), chega-se à estimativa do processo,  $\hat{z}$ , na forma,

$$\hat{z} = z - VA^T (AVA^T)^{-1} Az \quad (2.27)$$

que é a solução do problema de reconciliação. Se algumas das variáveis do processo não são medidas, é conveniente primeiramente representar essas variáveis como função das demais, usando, por exemplo, a técnica de Matriz de Projeção. No entanto, o problema de RD continua sendo essencialmente o mesmo aqui descrito.

### 2.6.2. Solução do Problema Estacionário não Linearmente Restrito

Comumente, os modelos de processos são representados por balanços de massa e energia e incluem também correlações termodinâmicas, propriedades físicas e relações de equilíbrio. Nesse caso, o processo é modelado por meio de um sistema de equações não lineares. O procedimento de RD não linear é então baseado na solução de um problema de otimização não linear. Estes modelos podem ainda apresentar restrições de desigualdade, de forma que não é possível normalmente desenvolver uma solução analítica para o problema. O problema, de um modo geral, é descrito como:

$$\min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \phi = [z(t), \hat{z}(t, \hat{\theta}), \sigma] \quad (2.28)$$

onde geralmente  $\phi$  é a função objetivo de quadrado ponderados, Equação (2.10), onde o vetor das estimativas  $\hat{z}$ , de um modo geral, pode ser descrito também como função dos parâmetros do processo:

$$\min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \phi = \frac{1}{2} [z(t) - \hat{z}(t, \hat{\theta})]^T V^{-1} [z(t) - \hat{z}(t, \hat{\theta})] \quad (2.29)$$

sujeito a:

$$h[\hat{z}(t, \hat{\theta})] = \mathbf{0} \quad (2.30)$$

$$g[\hat{z}(t, \hat{\theta})] \geq \mathbf{0} \quad (2.31)$$

onde:

- $\phi$  = função objetivo, geralmente utilizado quadrados ponderados  
 $h()$  = vetor das equações de restrições algébricas lineares e/ou não lineares  
 $g()$  = vetor das equações de restrições de desigualdade incluindo limites das variáveis  
 $\hat{z}(t, \hat{\theta})$  = vetor das funções estimadas (forma geral)  
 $z(t)$  = vetor das medidas discretas no tempo  $t$   
 $\hat{\theta}$  = vetor das estimativas dos parâmetros do modelo,  $\theta$   
 $\sigma$  = vetor dos desvios padrão dos erros de medida

Para resolver este problema, duas abordagens são normalmente utilizadas: a linearização sucessiva, proposta por KNEPPER e GORMAN (1980), e o uso direto de métodos de programação não linear.

A linearização sucessiva consiste em resolver o problema linearizado nas vizinhanças de uma estimativa de solução do problema. A solução obtida é então usada como referência para nova linearização e o algoritmo é aplicado iterativamente até convergência final. ISLAM *et al.* (1994) e WEISS *et al.* (1996) utilizaram este método com sucesso para RD em ambiente industrial.

Métodos de programação não linear usam procedimentos de minimização que não fazem explicitamente a linearização do problema. Esses métodos incluem técnicas de gradiente, como *Newton*, *Gauss-Newton*, *Gauss-Marquardt*, ou *Gradiente Reduzido Generalizado* e técnicas de Programação Quadrática Sucessiva (SQP). Os Métodos de NLP podem manusear explicitamente restrições de igualdade e desigualdade não lineares. LIEBMAN e EDGAR (1988) demonstraram que técnicas de NLP normalmente permitem a obtenção de estimativas mais precisas e robustas do que a abordagem de linearização sucessiva. Entretanto, a principal desvantagem dessa abordagem é o maior esforço computacional requerido quando comparado à abordagem de linearização sucessiva.

### **2.6.3. Solução do Problema Dinâmico de Reconciliação de Dados**

#### **2.6.3.1. Janela Móvel (Horizonte Móvel)**

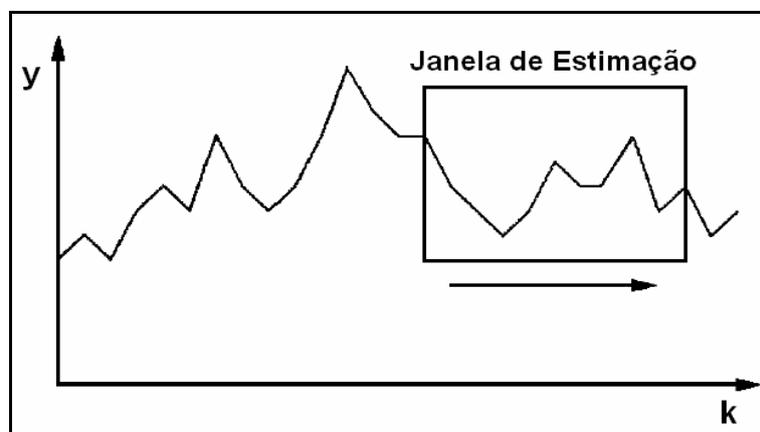
É muito comum na literatura relativa aos trabalhos de RD em sistemas dinâmicos, sejam estes sujeitos a restrições lineares ou não lineares, a abordagem de janela móvel, também chamada de horizonte móvel ou horizonte de histórico de

predição. Esta abordagem foi apresentada originalmente por JANG *et al.* (1986) e estendida por LIEBMAN *et al.* (1992). Maiores detalhes e aplicações sobre janelas móveis podem ser encontrados em MUSKE e RAWLINGS (1995), ROBERTSON *et al.* (1996) e RAO e RAWLINGS (2002).

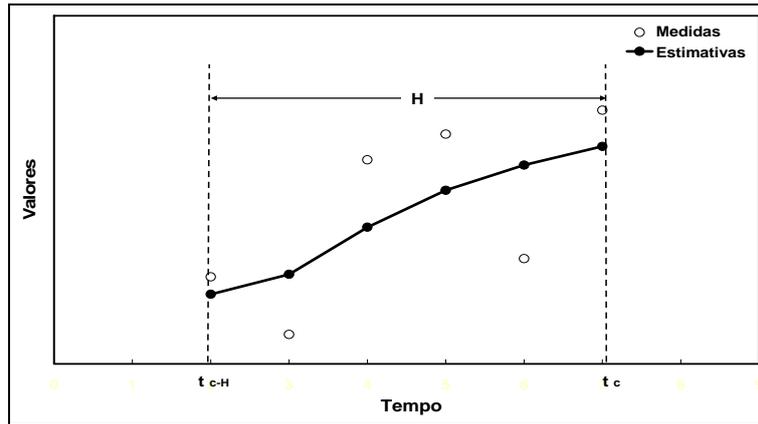
A janela móvel representa uma redução do tamanho do problema, geralmente usada para abordagens em tempo real, uma vez que subdivide o horizonte total do problema em horizontes menores (Figura 2.7). Além disso, a janela captura o comportamento mais recente do processo, permitindo que o modelo se adapte continuamente às mudanças do processo. Considerando um caso onde os parâmetros não são constantes no decorrer do tempo, tais como no caso em que pode ocorrer decaimento da atividade catalítica ou quando o processo está sujeito a mudanças bruscas nas condições operacionais, fica mais fácil entender sua importância.

O tamanho da janela representa um parâmetro a mais de ajuste. Janelas com tamanho pequeno podem levar a comportamentos oscilatórios, como observado por LIEBMAN *et al.* (1992). Janelas muito longas tornam a solução lenta, dificultando ou até mesmo inviabilizando a aplicação em tempo real. Por outro lado, se a janela for muito pequena, corre-se o risco de que os valores espúrios não sejam detectados, como reportado por CHEN e ROMAGNOLI (1998).

A janela móvel é constituída por um determinado número de pontos (Figura 2.8), que representam o tempo de forma discreta. Em cada tempo de amostragem estão as informações de todas as variáveis. O tamanho da janela ( $H$ ) é definido como a distância entre o primeiro ponto e o ponto mais recente, o tempo corrente ( $t_c$ ). Assim que uma nova medida é tomada, a janela se move, deixando para trás o primeiro ponto e incorporando informação do ponto mais recente.



**Figura 2.7:** Divisão do Horizonte (Fonte: RAO e RAWLINGS 2002).



**Figura 2.8:** As medidas que constituem uma janela (Fonte: KIM *et al.*, 1991a).

### 2.6.3.2. Solução do Problema Dinâmico Não Linearmente Restrito

Em muitas situações práticas os processos químicos são intrinsecamente dinâmicos, embora em alguns casos eles sejam operados para manter condições de estado estacionário nominal. Até mesmo em tais casos, os processos são continuamente submetidos a variações em torno dessas condições estacionárias. Assim, o modelo representante do processo é um modelo dinâmico, geralmente descrito por equações algébrico-diferenciais lineares ou não lineares e por possíveis restrições de desigualdades e limites de credibilidade nas variáveis. Um caso mais abrangente ainda inclui parâmetros desconhecidos, que estão associados ao modelo, que devem ser estimados. Este problema pode ser descrito como:

$$\min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \phi = [z(t), \hat{z}(t, \hat{\theta}), \sigma] \quad (2.28)$$

onde geralmente  $\phi$  é a função objetivo de quadrados ponderados, Equação (2.29), incluindo a redundância temporal pela abordagem de janela móvel,

$$\min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \phi = \sum_{t=c-H}^c \frac{1}{2} [z(t) - \hat{z}(t, \hat{\theta})]^T V^{-1} [z(t) - \hat{z}(t, \hat{\theta})] \quad (2.32)$$

sujeito a:

$$h[\hat{z}(t, \hat{\theta})] = \mathbf{0} \quad (2.30)$$

$$g[\hat{z}(t, \hat{\theta})] \geq \mathbf{0} \quad (2.31)$$

$$f\left(\frac{d\hat{z}(t, \hat{\theta})}{dt}, \hat{z}(t, \hat{\theta})\right) = \mathbf{0} \quad (2.33)$$

onde:

- $\phi$  = função objetivo, geralmente utilizado quadrados ponderados
- $f()$  = vetor das equações de restrições diferenciais
- $h()$  = vetor das equações de restrições algébricas lineares e/ou não lineares
- $g()$  = vetor das equações de restrições de desigualdade incluindo limites das variáveis
- $\hat{z}(t, \hat{\theta})$  = vetor das funções estimadas (forma geral)
- $z(t)$  = vetor das medidas discretas no tempo  $t$
- $\hat{\theta}$  = vetor das estimativas dos parâmetros do modelo,  $\theta$
- $\sigma$  = vetor dos desvios padrão dos erros de medida
- $t_{c-H}$  = primeiro tempo de amostragem na janela móvel
- $t_c$  = tempo corrente de amostragem na janela móvel
- $H$  = tamanho da janela móvel

O vetor  $z(t)$  pode ser ainda particionado na forma geral:

- $z(t) = (u(t), x(t), y(t))^T$ , onde
- $u(t)$  = vetor das medidas discretas das variáveis de entrada no tempo  $t$
- $x(t)$  = vetor das medidas discretas das variáveis de estado no tempo  $t$
- $y(t)$  = vetor das medidas discretas das variáveis de saída no tempo  $t$

As soluções deste problema de RD dinâmica e não linear geralmente são obtidas de acordo com três classes de algoritmos (KONG *et al.*, 2000; DOVI e BORGI, 2001): Filtro de Kalman Estendido (SIROHI e CHOI, 1996), redes neuronais (KARJALA e HIMMELBLAU, 1994 e 1996; MEERT 1998) e problema não linear restrito (ALICI e EDGAR, 2002).

O EKF usa uma formulação iterativa e seqüencial do problema de estimação, baseado numa descrição linearizada do modelo dinâmico. O EKF permite a obtenção de soluções numéricas em tempos relativamente curtos, mas tem desempenho ruim quando as variáveis e/ ou parâmetros do processo estão sujeitos a grandes variações. O uso de redes neuronais permite a solução rápida do problema de reconciliação, evitando a integração do modelo em tempo real, mas requer o treinamento cuidadoso do modelo. Além disso, a rede pode falhar com frequência em ambientes sujeitos a mudanças freqüentes de operação. As técnicas de programação não linear têm aplicação muito

mais ampla e genérica, mas, como requerem a solução do modelo não linear, podem encontrar limitações nas aplicações em tempo real.

Segundo ALICI e EDGAR (2002), o problema dinâmico não linear restrito pode ser resolvido usualmente das três maneiras descritas a seguir.

A **Linearização Sucessiva** propõe que o modelo de processo seja linearizado em torno do ponto corrente para que, ao invés de usar um algoritmo de NLP intensivo, o problema de otimização resultante possa ser resolvido como um problema linearmente restrito. Uma das desvantagens desta abordagem é que as restrições de desigualdade e limites nas variáveis não podem ser usadas durante a otimização. Maiores detalhes deste método podem ser encontrados em BEQUETTE (1991).

A **Solução Seqüencial** é uma abordagem iterativa em dois estágios. Primeiramente, dada uma condição inicial (variáveis independentes que constituem as variáveis de entrada) e os valores dos parâmetros (variáveis independentes que englobam os parâmetros do processo e que também podem incluir as variáveis dependentes como estados não medidos desconhecidos e os estado medidos apenas no primeiro tempo de amostragem) é resolvido o sistema de equações algébrico-diferenciais no estágio interno e é calculado o valor da função objetivo correspondente. Este valor é então comparado com a tolerância desejada. Continua-se então o procedimento de resolução das equações algébrico-diferenciais para diferentes condições iniciais e novos valores dos parâmetros até que seja atingida a convergência desejada. O algoritmo de otimização provê e regula o estágio externo. Esta solução foi utilizada por KIM *et al.* (1991a), CHEN e ROMAGNOLI (1998), PRATA (2005), PRATA *et al.* (2006), OLIVEIRA JÚNIOR (2006), PRATA *et al.* (2008a), PRATA *et al.* (2008b), PRATA *et al.* (2008c) e PRATA *et al.* (2008d).

A **Solução Simultânea** é uma abordagem que reduz as equações diferenciais ordinárias do modelo a equações algébricas, usando quase sempre técnicas de resíduos ponderados. O método de *Galerkin* e o método de colocação ortogonal em elementos finitos são exemplos destas técnicas. As equações algébricas resultantes são incorporadas como restrições do problema de otimização. Esta estratégia resulta em um maior número de variáveis de decisão, uma vez que os valores das variáveis de estado

são incluídas como variáveis de decisão em cada ponto de colocação (BEQUETTE, 1991). Este método foi o aplicado, dentre outros, por LIEBMAN *et al.*, (1992), McBRAYER e EDGAR, (1995), ALBUQUERQUE e BIEGLER, (1995 e 1996), KONG *et al.*, (2000) e ARORA e BIEGLER (2004).

A Tabela 2.7 ilustra os métodos de discretização adotados por diversos pesquisadores em procedimentos de RD dinâmica ao longo do tempo. Pode-se observar que a maior parte dos trabalhos disponíveis propõe a discretização do modelo pelo método da colocação ortogonal em elementos finitos, onde os pontos de colocação internos são calculados conforme descrito por RENFRO *et al.* (1987).

**Tabela 2.7:** Métodos de discretização utilizados em problemas de RD dinâmica.

<b>Autor (ano)</b>	<b>Método de Discretização</b>
LIEBMAN <i>et al.</i> (1992)	Colocação ortogonal em elementos finitos
ROLLINS e DEVANATHAN (1993)	Aproximação de Euler de primeira ordem
ALBUQUERQUE e BIEGLER (1995)	Runge-Kutta implícito
ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996)	Runge-Kutta implícito
McBRAYER e BIEGLER (1995)	Colocação ortogonal em elementos finitos
McBRAYER <i>et al.</i> (1998)	Colocação ortogonal em elementos finitos
SODERSTROM <i>et al.</i> (2000)	Colocação ortogonal em elementos finitos
BARBOSA Jr. <i>et al.</i> (2000)	Colocação ortogonal em elementos finitos
KONG <i>et al.</i> (2000)	Colocação em elementos finitos
VACHHANI <i>et al.</i> (2001)	Colocação em elementos finitos
ALICI e EDAGAR (2002)	Colocação ortogonal em elementos finitos
ABU-EL-ZEET <i>et al.</i> (2002a)	Runge-Kutta de 4ª ordem
ARORA e BIEGLER (2004)	Colocação ortogonal em elementos finitos

Cada abordagem apresenta vantagens e desvantagens que devem ser consideradas durante a formulação do problema. Os desempenhos destas três abordagens foram analisados e comparados por diferentes autores.

SISTU *et al.* (1993) concluíram que a abordagem simultânea é mais rápida para problemas de pequenas dimensões, enquanto ALBUQUERQUE e BIEGLER (1995) afirmaram que a abordagem sequencial é muito mais rápida em problemas de grandes dimensões. Processos dinâmicos de grande porte podem envolver centenas ou até

mesmo milhares de equações e variáveis, o que pode dificultar a implementação da abordagem simultânea em tempo real (VACHHANI *et al.*, 2001). A abordagem seqüencial pode ser facilmente implementada e é eficiente em problemas de grandes dimensões, enquanto a abordagem simultânea depende de uma técnica mais complexa de discretização e procedimento de manuseio dos dados. Além disto, o controle da qualidade da integração numérica é muito mais fácil e mais rigoroso quando a abordagem seqüencial é utilizada (KIM *et al.*, 1991a; ROMAGNOLI e SÁNCHEZ, 2000), especialmente quando as restrições do modelo devem ser rigorosamente satisfeitas. Finalmente, ALBUQUERQUE e BIEGLER (1995) indicam que o tratamento explícito de limites e restrições de desigualdade em todas as variáveis (entradas, estados e saídas) e parâmetros, constitui uma característica vantajosa da abordagem simultânea. (Apesar disto, o fato é que ambas as abordagens seqüencial e simultânea permitem o tratamento eficiente dos limites e restrições de desigualdade durante os cálculos. Quando uma violação nas desigualdades é detectada e um procedimento de otimização determinístico é utilizado em conjunto com a abordagem seqüencial para a minimização da função objetivo, uma penalidade suficientemente grande pode ser adicionada a esta função objetivo durante o esquema iterativo dentro do estágio interno. Os valores de penalidade podem ser aumentados vagarosamente durante as iterações para permitir uma convergência suave até a desejada solução ótima. Quando uma violação nas desigualdades é detectada e um procedimento de otimização não determinístico é utilizado em conjunto com a abordagem seqüencial para a minimização da função objetivo, um novo conjunto de suposições iniciais pode ser gerado ou a função objetivo pode simplesmente receber um valor suficientemente grande para o conjunto particular de suposições iniciais, favorecendo, desta forma, outros candidatos para a solução ótima que não violem as restrições de desigualdade).

Os estudos de PRATA (2005), PRATA *et al.* (2006; 2008a; 2008b; 2008c; 2008d) e OLIVEIRA JUNIOR (2006) mostram a viabilidade da aplicação da abordagem seqüencial em problemas de RD dinâmicos com restrições não lineares, onde existem variáveis não medidas (alguns estados) e parâmetros de processo, sem a necessidade de discretizar o modelo fenomenológico dinâmico, gerando resultados muito satisfatórios tanto para os valores da função objetivo quanto para o tempo computacional.

## 2.7. Reconciliação Robusta de Dados

### 2.7.1. Reconciliação Robusta de Dados Estacionária

A reconciliação robusta de dados em estado estacionário consiste em substituir o tradicional estimador de MQP por um estimador-M (considerando que os erros de medida não são correlacionados) através da generalização da função objetivo de verossimilhança proposta por HUBER (1964; 1981), Equação (2.34). Uma reconciliação robusta de dados pode ser realizada escolhendo-se a função  $\rho$  apropriada.

$$\min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \sum_{i=1}^{NV} \rho \left( \frac{z_i(t) - \hat{z}_i(t, \hat{\theta})}{\sigma_i} \right) = \min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \sum_{i=1}^{NV} \rho(\xi_i) \quad (2.34)$$

onde  $NV$  é o número de variáveis e  $\rho$  é uma função objetivo razoavelmente monotônica de  $\xi_i$ , onde  $\xi_i$  pode ser definido como resíduo padronizado, descrito por:

$$\xi_i = \frac{z_i(t) - \hat{z}_i(t, \hat{\theta})}{\sigma_i} \quad (2.35)$$

Como exemplo, o problema de RD estacionário no caso mais geral não linearmente restrito com base no estimador de Welsch (DENNIS e WELSCH, 1976) consiste em resolver o seguinte problema de otimização:

$$\min \sum_{i=1}^{NV} \rho_w(\xi_i, c_w) = \min \sum_{i=1}^{NV} c_w^2 \left[ 1 - \exp\left(-\left(\frac{\xi_i}{c_w}\right)^2\right) \right] \quad (2.36)$$

sujeito a:

$$h[\hat{z}(t, \hat{\theta})] = \mathbf{0} \quad (2.30)$$

$$g[\hat{z}(t, \hat{\theta})] \geq \mathbf{0} \quad (2.31)$$

onde  $c_w$  é a constante de sintonia relacionado à eficiência relativa em relação a uma distribuição de referência (REY, 1983). Para a distribuição Normal,  $c_w = 2,9846$ , sendo

- $h()$  = vetor das equações de restrições algébricas lineares e/ou não lineares  
 $g()$  = vetor das equações de restrições de desigualdade incluindo limites das variáveis  
 $\hat{z}(t, \hat{\theta})$  = vetor das funções estimadas (forma geral)  
 $z(t)$  = vetor das medidas discretas no tempo  $t$   
 $\hat{\theta}$  = vetor das estimativas dos parâmetros do modelo,  $\theta$   
 $\sigma$  = vetor dos desvios padrão dos erros de medida

### 2.7.2. Reconciliação Robusta de Dados Dinâmica

Basicamente é o mesmo problema ilustrado na Seção 2.7.1. Entretanto deve-se estender a generalização da função objetivo de verossimilhança proposta por HUBER (1964; 1981), Equação (2.34), para incluir a janela móvel, na forma:

$$\min_{\hat{z}(t, \hat{\theta})} \phi = \sum_{t=c-H}^c \sum_{i=1}^{NV} \rho \left( \frac{z_i(t) - \hat{z}_i(t, \hat{\theta})}{\sigma_i} \right) = \min \sum_{t=c-H}^c \sum_{i=1}^{NV} \rho(\xi_{ti}) \quad (2.37)$$

Novamente, como exemplo, o problema de RD dinâmico, no caso mais geral, não linearmente restrito com base no estimador de Welsch (DENNIS e WELSCH, 1976) consiste em resolver o seguinte problema de otimização:

$$\min \sum_{t=c-H}^c \sum_{i=1}^{NV} \rho_W(\xi, c_W) = \min \sum_{t=c-H}^c \sum_{i=1}^{NV} c_W^2 \left[ 1 - \exp - \left( \frac{\xi_{ti}}{c_W} \right)^2 \right] \quad (2.38)$$

$$h[\hat{z}(t, \hat{\theta})] = \mathbf{0} \quad (2.30)$$

$$g[\hat{z}(t, \hat{\theta})] \geq \mathbf{0} \quad (2.31)$$

$$f \left( \frac{d\hat{z}(t, \hat{\theta})}{dt}, \hat{z}(t, \hat{\theta}) \right) = \mathbf{0} \quad (2.33)$$

onde:

- $f()$  = vetor das equações de restrições diferenciais  
 $h()$  = vetor das equações de restrições algébricas lineares e/ou não lineares  
 $g()$  = vetor das equações de restrições de desigualdade incluindo limites das variáveis  
 $\hat{z}(t, \hat{\theta})$  = vetor das funções estimadas (forma geral)  
 $z(t)$  = vetor das medidas discretas no tempo  $t$

$\hat{\theta}$  = vetor das estimativas dos parâmetros do modelo,  $\theta$   
 $\sigma$  = vetor dos desvios padrão dos erros de medida  
 $t_{c-H}$  = primeiro tempo de amostragem na janela móvel  
 $t_c$  = tempo corrente de amostragem na janela móvel  
 $H$  = tamanho da janela móvel

## 2.8. Reconciliação de Dados com base nos Métodos não Determinísticos de Otimização

Os métodos de minimização tradicionalmente utilizados para RD, estimação de parâmetros ou ambos conjuntamente (RDESP) são métodos determinísticos de otimização, em que uma boa estimativa inicial das variáveis independentes (variáveis de entrada, parâmetros e condições iniciais) define a trajetória da busca para o mínimo da função objetivo. Por esta razão, são comuns relatos de problemas de convergência em alguns casos, os quais não podem ser aceitos em aplicações industriais em tempo real. Isto é particularmente verdade quando os parâmetros desconhecidos do modelo variam ao longo do tempo em conformidade com as condições operacionais, como usualmente acontece durante as transições de *grade* em plantas de polimerização (PRATA *et al.*, 2006; PRATA *et al.*, 2008d).

Dentre os muitos métodos determinísticos, destacam-se os métodos tipo Newton, que fazem uso do gradiente e da matriz Hessiana da função objetivo. As principais vantagens destes métodos são a rápida convergência e a alta precisão dos valores obtidos.

VACHHANI *et al.* (2001) e WONGRAT *et al.* (2005) enfatizaram que os métodos tradicionalmente usados para resolver o problema de programação não linear, decorrente da formulação do problema de RD com restrições não lineares, podem apresentar mínimos locais, principalmente em problemas dinâmicos e não lineares de grande dimensão, resultando em problemas numéricos. Ambos os grupos de autores apontam que algoritmos não determinísticos (como por exemplo, os algoritmos de recozimento simulado, colônia de formigas, genético, enxame de partículas e busca tabu), com caráter de busca global, podem ser alternativas promissoras para esse tipo de aplicação.

Os métodos não determinísticos (muitas vezes erroneamente chamados de heurísticos) são caracterizados por um caráter aleatório na busca do ótimo, por realizarem uma busca global em toda a região de interesse e por um grande número de avaliações da função objetivo. Isto resulta em um custo e tempo computacionais muito maiores do que os normalmente obtidos com os métodos de otimização tradicionais. Entretanto, os valores da função objetivo obtidos em cada iteração podem ser utilizados para uma análise estatística rigorosa das regiões de confiança dos parâmetros estimados, o que também pode constituir um importante benefício na utilização destes algoritmos (SCHWAAB, 2005; SCHWAAB *et al.*, 2008). Além disto, estes métodos não requerem o cálculo de derivadas.

SCHWAAB (2005) mostrou que métodos não determinísticos de otimização podem ser muito vantajosos em problemas em que há alta correlação entre os parâmetros, em que não se conhece uma boa estimativa inicial para os parâmetros e quando existem parâmetros pouco significativos nos modelos matemáticos.

Particularmente, um procedimento de estimação de parâmetros foi recentemente desenvolvido por SCHWAAB *et al.* (2008), baseado no método do enxame de partículas. Este método pode ser usado eficientemente para otimização de problemas complexos, devido a sua capacidade de lidar com problemas de grandes dimensões, restrições não lineares, funções objetivo descontínuas ou até mesmo funções multi-objetivo, com muito menor esforço e implementação mais simples, quando comparados a outros métodos não determinísticos, como recozimento simulado, algoritmo genético e também o método de Monte Carlo (SCHWAAB, 2005).

Os trabalhos de PARSOPOULOS *et al.* (2001), WONGRAT *et al.* (2005) e REIMERS *et al.* (2008) são aparentemente os únicos relatos da utilização de métodos não determinísticos de otimização para a solução do problema de RD com restrições não lineares em estado estacionário. PRATA *et al.* (2008b) parece ser a única referência que utiliza método não determinístico em problemas de RD dinâmica com restrições não lineares.

PARSOPOULOS *et al.* (2001) utilizaram o enxame de partículas para RD e estimação de parâmetros em 8 modelos não lineares, todos constituídos por uma única equação não linear em estado estacionário, usando dados simulados. Os resultados mostraram que o método é capaz de resolver estes problemas com grande eficiência. WONGRAT *et al.* (2005) utilizaram o algoritmo genético para minimizar o estimador - M de Hampel, definido como a função objetivo para resolver o problema de RD em

estado estacionário e não linear originalmente proposto por PAI e FISHER (1988). O problema é composto por 6 equações algébricas e não lineares com 5 variáveis medidas e 3 variáveis não medidas. Os autores concluíram que o algoritmo genético eliminou a complexidade dos cálculos requeridos pelos métodos convencionais, embora tivesse apresentado um aumento significativo do tempo computacional.

Estes estudos não fizeram uso de dados industriais reais, o que foi proposto anos mais tarde por REIMERS *et al.* (2008) e PRATA *et al.* (2008b).

### 2.8.1. O Método Não Determinístico do Enxame de Partículas

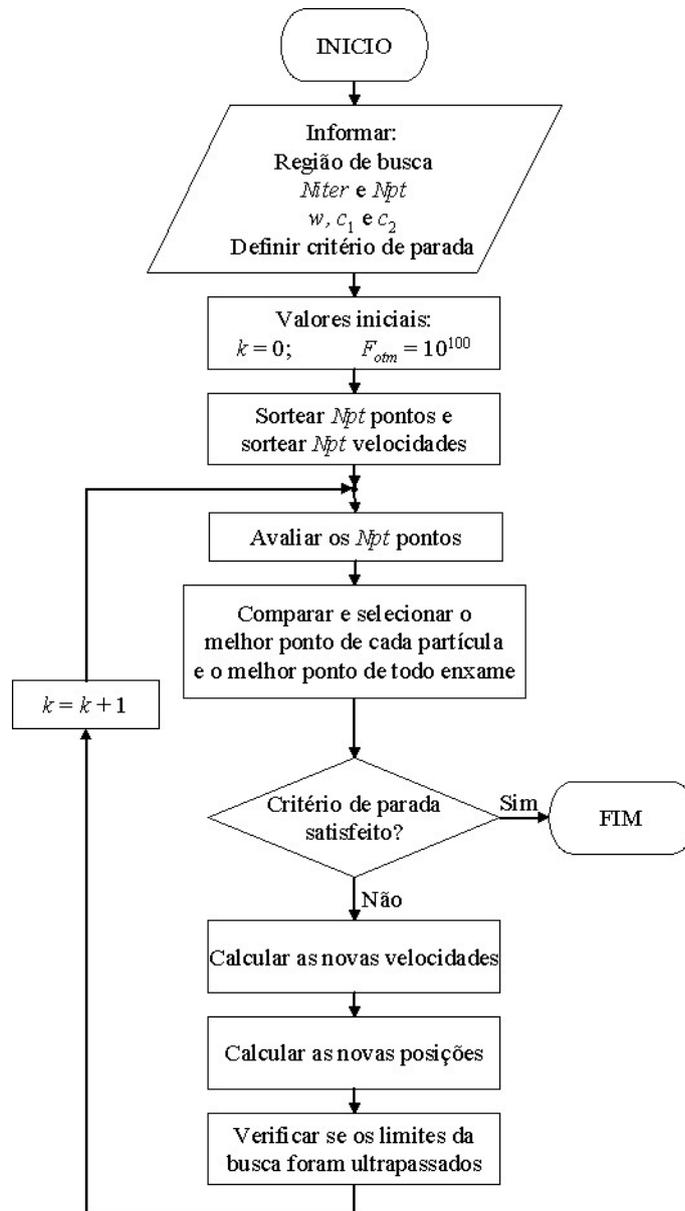
O método do enxame de partículas consiste em um algoritmo de otimização não determinístico inspirado no comportamento gregário dos animais (peixes, pássaros, etc.). Proposto por KENNEDY e EBERHART (1995), este método consiste na otimização de uma função objetivo através da troca de informações entre os elementos (partículas) do grupo em uma região de busca especificada (pelos limites das variáveis e parâmetros envolvidos no problema de otimização), resultando em um algoritmo eficiente, robusto e de simples implementação (SCHWAAB, 2005). As partículas são capazes de trabalhar com espaços de busca deslocados e com funções objetivo não diferenciáveis (PARSOPOULOS, *et al.*, 2001). O método original sofreu algumas modificações, com a inserção do peso de inércia (SHI e EBERHART, 1998), que tem como papel fundamental balancear o caráter global e local da busca. Este peso pode ser uma constante positiva constante (menor que 1) ou ir decrescendo ao longo das iterações para garantir a convergência. Foi utilizado aqui o método do enxame de partículas com peso de inércia, descrito pelas seguintes Equações:

$$\mathbf{v}_i^{k+1} = w \cdot \mathbf{v}_i^k + c_1 \cdot \mathbf{r}_1 \otimes (\mathbf{p}_i^k - \mathbf{x}_i^k) + c_2 \cdot \mathbf{r}_2 \otimes (\mathbf{p}_{global}^k - \mathbf{x}_i^k) \quad (2.39)$$

$$\mathbf{x}_i^{k+1} = \mathbf{x}_i^k + \mathbf{v}_i^{k+1} \quad (2.40)$$

onde  $\mathbf{x}_i$  e  $\mathbf{v}_i$  são, respectivamente, vetores da posição e velocidade da partícula (ou ponto)  $i$ ,  $w$  é o peso de inércia,  $c_1$  e  $c_2$  são duas constantes,  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  são dois vetores contendo números aleatórios com distribuição uniforme no intervalo  $[0,1]$ ,  $\mathbf{p}_i$  é a posição com o menor valor da função objetivo que a partícula  $i$  já encontrou e  $\mathbf{p}_{global}$  é a posição do menor valor encontrado por todo o conjunto de partículas ( $N_{pt}$ ). O símbolo

(⊗) indica multiplicação de elemento por elemento dos vetores. O algoritmo do método do enxame de partículas está representado na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Fluxograma do método do enxame de partículas (Fonte: SCHWAAB e PINTO, 2007, página 358).

Podem ser utilizados dois critérios de parada: o primeiro é definido em relação ao número de iterações, definindo-se um valor máximo de iterações (*Niter*); o segundo é definido como um critério interno de convergência, representado pela Equação (2.41), (SCHWAAB, 2005),

$$F_{obj}(média) - F_{obj}(ótima) < TOL \quad (2.41)$$

onde  $F_{obj}$  é o valor da função objetivo mínima ou média para todas as partículas avaliadas. Sempre que a Equação (2.41) é satisfeita, considera-se que o conjunto de partículas convergiu e a busca é encerrada. A tolerância ( $TOL$ ) para o enxame de partículas foi definida como igual a  $1,0 \cdot 10^{-3}$ .

Os parâmetros recomendados por SCHWAAB (2005) são encontrados na Tabela 2.8.

**Tabela 2.8:** Parâmetros recomendados para o enxame de partículas.

$N_{pt}$	$N_{iter}$	$c_1$	$c_2$	$w$	$TOL$
20-35	*	1,0	1,0	0,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$

\* Niter vai depender da complexidade do problema.

Uma pequena alteração do algoritmo do enxame de partículas pode ser utilizada para problemas de RD. A primeira partícula do conjunto de partículas não é gerada aleatoriamente. Uma estimativa inicial é atribuída aos parâmetros (e as condições iniciais) e variáveis de entrada (idêntica à estimativa utilizada com os métodos determinísticos). Quando o problema avança para uma outra janela, a primeira partícula recebe como estimativa inicial os valores medidos para as variáveis de entrada e os valores estimados na janela anterior para os parâmetros (e condições iniciais), acreditando-se que as estimativas de parâmetros e estados (incluindo os não medidos para as condições iniciais) não mudem bruscamente até o próximo tempo de amostragem.

## 2.9. Análise Crítica

Conforme mostrado neste levantamento bibliográfico, fica evidente que a maioria dos trabalhos que trata de RD considera o processo operando em estado estacionário. Os poucos trabalhos que consideram processos reais com comportamento dinâmico e com restrições não lineares (SODERSTROM *et al.*, 2000, e McBRAYER *et al.*, 1998) utilizam o método descrito por LIEBMAN *et al.* (1992) para RD, a menos de pequenas modificações, e utilizam o tradicional estimador de MQP como função objetivo. Fica claro também que poucas aplicações foram desenvolvidas para plantas de

polimerização (VIEIRA *et al.*, 2003; PRATA *et al.*, 2006; PRATA *et al.*; 2008b, PRATA *et al.*, 2008c; PRATA *et al.*, 2008d; EMBIRUÇU *et al.*, 2008) com dados industriais reais.

A utilização de uma função objetivo que leva em conta simultaneamente os erros aleatórios pequenos e os erros grosseiros, como o estimador-M Normal Contaminada e outros estimadores-M robustos, como por exemplo, o estimador-M de Welsch, parece metodologia promissora, uma vez que os processos industriais estão sujeitos a erros grosseiros originados de várias fontes. Parece também clara a necessidade de um acompanhamento em tempo real, para que os dados reconciliados e os parâmetros estimados possam ser utilizados para os mais diversos fins, como monitoramento, otimização, controle e tomada de decisão sobre o planejamento de produção.

Neste sentido, o estudo de uma planta de polimerização, mais especificamente de um processo constituído por um reator tanque continuamente agitado com purga e reciclo, usado para a produção de polipropileno, parece desafiador e inovador. Um modelo fenomenológico constituído por um conjunto de equações algébrico-diferenciais, com restrições não lineares, será usado como base para reconciliar as variáveis medidas, estimar os estados do processo e os parâmetros cinéticos do modelo (que podem variar ao longo do processo) e para monitorar as propriedades finais da resina polimérica produzida a partir de um conjunto dados reais. Uma abordagem robusta para simultânea detecção de múltiplos erros grosseiros (incluindo desvio sistemático, principal diferença do trabalho a ser apresentado aqui e o anteriormente descrito em PRATA *et al.* 2008b), reconciliação de dados e estimação dos parâmetros agrega valor à metodologia anteriormente descrita por PRATA *et al.* (2006) e implementada em linha e em tempo real por PRATA *et al.* (2008d).

## CAPÍTULO 3:

# ESTATÍSTICA ROBUSTA

---

*“Todos acreditam na lei de distribuição Normal de erros;  
Os experimentalistas porque pensam que isto é um teorema matemático, e  
os matemáticos porque pensam que isto é um fato experimental.”*

Crámer, H. *Mathematical Methods of Statistics*.  
Princeton, N.J. Princeton University Press, 1946.

Este capítulo tem como finalidade apresentar um panorama sobre a estatística robusta, focando principalmente nos estimadores-**M** – generalizações de um estimador de **M**áxima verossimilhança – e suas características. São ilustrados 19 estimadores-**M**, além do tradicional estimador de mínimos quadrados ponderados (MQP), resultante da hipótese de que os erros de medição seguem uma distribuição Normal.

### 3.1. Contexto

Inferências estatísticas são baseadas somente em parte das observações da realidade (*sempre desconhecida, pois nunca é possível obter infinitas observações*). Uma base igualmente importante é formada através das suposições (hipóteses) previamente admitidas sobre a realidade (HUBER, 1981; REY, 1983).

Estas hipóteses não são consideradas para representar exatamente a realidade. Estas são, na verdade, racionalizações matematicamente convenientes de um conhecimento nebuloso ou convicção (HUBER, 1981). Em todo campo da matemática aplicada, tais racionalizações ou simplificações são vitais, sendo seu uso justificado através do princípio de que um erro pequeno inserido no modelo matemático produz

somente um erro pequeno sobre as conclusões finais. “Modelo matemático”, neste caso, refere-se ao modelo da curva de distribuição probabilística atribuída às finitas observações realizadas sobre a realidade desconhecida (neste trabalho referido como modelo estocástico). Entretanto, a mesma idéia pode ser aplicada ao modelo matemático funcional; ou seja, aquele que geralmente descreve as propriedades determinísticas do sistema (processo, no caso da engenharia química) em estudo.

Este princípio nem sempre é verdade. A distribuição verdadeira e desconhecida diverge ligeiramente do modelo idealizado. Usualmente admite-se por hipótese que o modelo pode ser representado pela lei de distribuição Normal, também conhecida por Gaussiana.

Durante as últimas décadas provou-se, como já antecipado por TUKEY (1960), que um dos mais clássicos procedimentos estatísticos (em particular, os otimizados pelo dogma de distribuição Normal) é excessivamente sensível a pequenas incertezas sobre as hipóteses idealizadas. Por isto, muitos procedimentos “robustos” alternativos foram propostos.

Nasce então um novo campo de estatística matemática chamada **estatística robusta**, com base nos trabalhos pioneiros de TUKEY (1960), TUKEY (1962), HUBER (1964) e HAMPEL (1968). Este ramo foi desenvolvido intensivamente desde os anos sessenta até o presente. O termo “**robusta(o)**”, como designação técnica para aplicação em procedimentos estatísticos, foi proposto por BOX (1953). Uma definição qualitativa de robustez significa “*insensibilidade para pequenas divergências das hipóteses idealizadas*” para as quais o estimador é otimizado (HUBER, 1981, página 1). A palavra “pequena” pode ter duas interpretações diferentes, ambas muito importantes: a primeira se refere a um número pequeno de divergências consideráveis (valores espúrios) e a segunda a um número considerável de divergências pequenas (distribuição não-Normal).

Estimadores robustos são ferramentas poderosas para problemas de regressão de dados experimentais, laboratoriais ou industriais (estimação de parâmetros, reconciliação de dados, ou ambos simultaneamente), nos quais hipóteses idealizadas são inexatas. Estes estimadores tendem a olhar o conjunto de dados e ignorar valores atípicos (valores espúrios), devido a sua estrutura matemática. Os primeiros estimadores robustos foram propostos pelo astrônomo NEWCOMB (1886) – combinações de distribuições Normais, o que pode ser considerado um tipo generalizado de distribuição Normal Contaminada (ver STIGLER, 1973) –, por EDGEWORTH (1887) – que

implementou a proposta de BOSCOVICH (1757), utilizando o estimador de mínimos valores absolutos (ver STIGLER, 1980a) – e por SMITH (1888) – que propôs o primeiro estimador robusto com notação moderna (ver STIGLER, 1980b) –, respectivamente.

Existem muitas classes de estimadores robustos. Os mais tradicionais são os estimadores-L (combinações lineares de observações de ordem), estimadores-M (generalizações de um estimador de Máxima verossimilhança) e os estimadores-R (estimador baseado no ranqueamento dos resíduos). A Tabela 3.1 ilustra algumas classes de estimadores robustos encontradas na literatura.

**Tabela 3.1:** Algumas classes de estimadores robustos.

Classe	Autor (Ano)
D	WOLFOWITZ (1957)
L	DANIELL (1920)
M	HUBER (1964) e HUBER (1973)
R	JUREČKOVÀ (1971) e JAECKEL (1972)
S	ROUSSEEUW e YOHAÏ (1984)
$\tau$	YOHAÏ e ZAMAR (1988)
CM	KENT e TYLER (1996)
GM (Schweppe)	SCHWEPPE <i>et al.</i> (1970)
GM ( Mallows)	MALLOWS (1975)
GS	CROUX <i>et al.</i> (1994)
MM	YOHAÏ (1987)
RM	SIEGEL (1982)
LMS	ROUSSEEUW (1984)
LTS	ROUSSEEUW (1984)

A literatura de estatística robusta (com suas classes de estimadores robustos) é muito vasta. Os primeiros artigos de revisão foram escritos nos anos setenta, por HUBER (1972), HAMPEL (1973), STIGLER (1973), HOGG (1974) e BICKEL (1976). Entretanto, muito lhe foi acrescentado desde então. Uma revisão mais ampla pode ser encontrada nos livros de HUBER (1981), HOAGLIN *et al.* (1983), REY (1983), HAMPEL *et al.* (1986), ROUSSEEUW e LEROY (1987), VERBOON (1994), SHEVLYAKOV e VILCHEVSKI (2001) e MARONNA *et al.* (2006).

### 3.2. Estimadores-M

Diferentes estimadores, além do clássico MQP, resultante da hipótese de que os erros de medição seguem uma distribuição Normal com média nula se são constituídos por erros aleatórios pequenos e de variância conhecida, podem ser utilizados para realizar procedimentos de RD (ÖZYURT e PIKE, 2004). Entretanto, para qualquer possível desvio desta hipótese idealizada, um outro estimador pode ser utilizado (ÖZYURT e PIKE, 2004). Isto é especialmente verdade quando um conjunto de medidas contém alguns valores espúrios (ALBUQUERQUE E BIEGLER, 1996; REY, 1983), de maneira que sua presença causa desvios das estimativas para variáveis e parâmetros, invalidando esta base estatística clássica (embora o estimador de MQP seja um estimador-M, o mesmo não é robusto). Como visto anteriormente, muitas abordagens foram desenvolvidas para lidar com o problema de DEG ou DMEG. A utilização de estimadores robustos, oriundos da estatística robusta, revelou que tais estratégias são promissoras, uma vez que o procedimento de RDESP pode ser realizado simultaneamente com DMEG (ALBUQUERQUE E BIEGLER, 1996), o que pode ser vantajoso para aplicações em tempo real (ÖZYURT e PIKE, 2004).

Existem muitas classes de estimadores robustos (vide Tabela 3.1). Os mais importantes para o campo de retificação de dados, segundo descrito em ALBUQUERQUE e BIEGLER (1996) e ÖZYURT e PIKE (2004), são os estimadores-M, que são generalizações de um estimador de máxima verossimilhança. Nenhuma outra classe de estimador foi utilizada no campo de retificação de dados, conforme ilustrado anteriormente na Tabela (2.5).

A estimativa de máxima verossimilhança é aquela que maximiza a probabilidade de observação dos dados experimentais. Se os dados não estão correlacionados, resulta:

$$\max P = \max \prod_i P_i \quad (3.1)$$

Para uma distribuição Normal, o produto na Equação (3.1), torna-se:

$$\begin{aligned}
\max \prod_i P_i &= \max \prod_i \left\{ \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \right\} \text{ ou} \\
\min - \sum_i \ln \left\{ \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) \right\} + \sum_i \ln(\sigma_i \sqrt{2\pi}) &\text{ ou} \\
\min \sum_i \frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2\sigma_i^2} &
\end{aligned} \tag{3.2}$$

Observa-se que a Equação (3.2) é idêntica à Equação (2.1), quando os erros de medida são considerados não correlacionados. A mesma resulta no estimador de MQP, também conhecido como estimador  $L_2$  (REY, 1983). O estimador de MQP pode ser considerado o estimador ótimo quando as medidas estão livres de valores espúrios.

A primeira referência que se conhece da distribuição Normal surge no trabalho do matemático Francês ABRAHAM DE MOIVRE em 1733, intitulado: “*Approximatio ad Summam Terminorum Binommi (a+b)<sup>n</sup> in Seriem expansi*” (apud PEARSON, 1924), cuja intenção era estudar distribuições binomiais à medida que o número de observações aumentava.

LEGENDRE introduziu em 1805 o método de *Mínimos Quadrados Ponderados*. Entretanto, CARL FRIEDRICH GAUSS afirmou que já usara o método desde 1794, e em 1809, em seu trabalho intitulado “*Theoria Motus Corporum Coelestium*”, utilizou a distribuição Normal para demonstrar rigorosamente o método (GAUSS, 1809). Segundo STIGLER (1981), em seu artigo intitulado “*Gauss e a invenção dos mínimos quadrados*”, esta é a maior e mais famosa disputa pelo direito de primazia em toda a história da estatística.

A distribuição que leva o nome de Cauchy foi desenvolvida por SIMEÓN DENIS POISSON no ano de 1824, 29 anos antes de AUGUSTIN-LOUIS CAUCHY (STIGLER, 1999), enquanto a distribuição Logística foi desenvolvida por VERHULST (1938) (BALAKRISHNAN, 1992, página 427). Estas distribuições também podem ser aplicadas na Equação (3.1), resultando em estimadores robustos.

Similarmente, para a distribuição Laplaciana (LAPLACE, 1774), também conhecida como exponencial dupla, o produto da Equação (3.1) torna-se:

$$\begin{aligned}
\max \prod_i P_i &= \max \prod_i \left\{ \frac{1}{2\sigma_i} \exp\left(-\frac{|z_i - \hat{z}_i|}{\sigma_i}\right) \right\} \text{ ou} \\
\min - \sum_i \ln \left\{ \exp\left(-\frac{|z_i - \hat{z}_i|}{\sigma_i}\right) \right\} + \sum_i \ln(2\sigma_i) &\text{ ou} \\
\min \sum_i \frac{|z_i - \hat{z}_i|}{\sigma_i} &
\end{aligned} \tag{3.3}$$

A Equação (3.3) resulta no estimador de mínimos valores absolutos – MVA – (EDGEWORTH, 1887), também conhecido como estimador  $L_1$  (REY, 1983).

Para a distribuição Normal Contaminada ou Combinada, ou ainda chamada bi-variada (JEFFREYS, 1932), o produto da Equação (3.1) torna-se:

$$\begin{aligned}
\max \prod_i P_i &= \max \prod_i \left\{ (1-p) \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) + \frac{p}{b} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2b^2\sigma_i^2}\right) \right\} \text{ ou} \\
\min - \sum_i \ln \left\{ (1-p) \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) + \frac{p}{b} \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2b^2\sigma_i^2}\right) \right\} + \sum_i \ln(\sigma_i \sqrt{2\pi}) &\text{ ou} \\
\min - \sum_i \ln \left\{ (1-p) \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right) + \frac{p}{b} \exp\left(-\frac{(z_i - \hat{z}_i)^2}{2b^2\sigma_i^2}\right) \right\} &
\end{aligned} \tag{3.4}$$

onde  $p$  é a probabilidade de valores espúrios (com  $p < 0,5$ ) e  $b^2\sigma_i^2$  é a variância da contaminação por estes erros (com  $b > 1$ ). A Equação (3.4) resulta no estimador da Normal Contaminada.

Nem todo estimador-M é construído com base na aplicação direta da Equação (3.1). O estimador “Fair” (FAIR, 1974), por exemplo, é construído com base nos estimadores de MQP e MVA, para aproveitar as vantagens de ambos (REY, 1983).

A generalização da função objetivo de máxima verossimilhança proposta por HUBER (1964) tem a forma:

$$\min \sum_i \rho\left(\frac{z_i - \hat{z}_i}{\sigma_i}\right) = \min \sum_i \rho(\xi_i) \tag{3.5}$$

onde  $\rho$  é uma função razoavelmente monotônica de  $\xi_i$ , que pode ser definido como resíduo padronizado, descrito por

$$\xi_i = \frac{z_i - \hat{z}_i}{\sigma_i} \quad (3.6)$$

Na Equação (3.6)  $\sigma$  é o desvio-padrão da variável  $\mathbf{z}$ . Nenhum estimador-M é livre do escalonamento dado pela medida de dispersão,  $\sigma$ . Geralmente, o escalonamento é obtido previamente, usando os estimadores-L robustos MADn, Sn e Qn, descritos nas Equações (2.4b), (2.5b) e (2.6b), respectivamente. Entretanto, outros métodos para o escalonamento, oriundos do campo de RD, como os descritos por CHEN *et al.* (1997) e MORAD *et al.* (1999), ambos resistentes a valores espúrios, podem ser utilizados. Existem métodos alternativos para escalonamento durante a regressão (MARONNA *et al.*, 1976; HUBER, 1981); entretanto, podem ser computacionalmente proibitivos para aplicações em tempo real.

Procedimentos robustos geralmente envolvem uma relação entre eficiência e robustez. Eficiência (relativa) se refere à qualidade do ajuste realizado com um estimador quando os erros realmente seguem uma outra distribuição, chamada de referência, quase sempre a distribuição Normal. Robustez se refere ao desempenho do estimador sobre uma variedade de distribuições de erros (não normais). Esta relação é geralmente manipulada, especificando-se uma constante de sintonia. Estas constantes são importantes para uma comparação apropriada entre estimadores robustos, quando especificada uma eficiência e eventualmente utilizadas regras de rejeição para supostos valores espúrios. Geralmente, estas constantes de sintonia são escolhidas para o nível de 95% de eficiência relativa em relação à distribuição Normal. O estimador de MVA, que não possui constante de sintonia, possui eficiência de 64% (HUBER, 1981).

Como consequência, os estimadores robustos são então projetados para um desempenho muito bom quando a distribuição está corrompida por valores espúrios, com uma pequena perda de eficiência quando a distribuição é realmente Normal (livre de valores espúrios, onde o estimador de MQP é considerado o estimador ótimo).

A definição de eficiência relativa é,

$$Eff(\psi, f) = \frac{V_f(\psi_f, f)}{V(\psi, f)} \quad (3.7)$$

onde  $V_f$  é a variância assintótica do estimador de referência e  $V$  é a variância assintótica atribuída a um estimador considerado (ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996).

Os estimadores-M são consistentes e assintoticamente normalmente distribuídos, com sua variância assintótica  $V$  definida como (HUBER, 1981, página 103; HAMPEL *et al.*, 1986, página 103; SHEVLYAKOV *et al.*, 2008),

$$V(\psi, f) = \frac{\int \psi^2(\xi) f d\xi}{\left[ \int \psi'(\xi) f d\xi \right]^2} = \frac{\int \psi^2(\xi) f d\xi}{\left[ \int \psi(\xi) \xi f d\xi \right]^2} \quad (3.8)$$

onde  $f$  é a verdadeira distribuição de erros e  $\psi$  é chamada função de influência (ou curva de influência), definida abaixo.  $\psi$  constitui uma importante medida de robustez.

A função de influência é geralmente classificada como robustez qualitativa. A mesma foi introduzida por HAMPEL (1968). Esta talvez seja a ferramenta heurística mais útil da estatística robusta (HAMPEL, 1971; HAMPEL, 1974; HUBER, 1981).

Para um estimador ser considerado robusto, sua função de influência deve ser limitada. A função de influência mostra o impacto de um único valor espúrio sobre o resultado da estimativa do estimador. Para um estimador-M, a função de influência  $\psi$  é dada pela primeira derivada de  $\rho$  em relação ao resíduo padronizado  $\xi$ , conforme ilustrado na Equação (3.9).

$$\psi(\xi) = \frac{\partial \rho(\xi)}{\partial \xi} \quad (3.9)$$

Quando na literatura de RD é dito que um valor espúrio causa desvio nas estimativas do estimador de MQP, invalidando esta base estatística, do ponto de vista da estatística robusta diz-se que falta robustez ao estimador. A função de influência do MQP,  $\psi_{MQP}(\xi) = \xi$ , é ilimitada, uma vez que a influência cresce linearmente com o tamanho do valor espúrio. Assim, valores espúrios de grande magnitude (geralmente mensurada em múltiplos do desvio-padrão e, conseqüentemente, do resíduo padronizado  $\xi$ ) causam um efeito catastrófico nas estimativas (variáveis e parâmetros).

Outra importante medida de robustez é o chamado limite de ruptura –BDP– (do idioma inglês “breakdown point” ou “breakdown bound”), geralmente classificada como robustez quantitativa. O limite de ruptura foi introduzido por HAMPEL (1968) e pode ser definido como a proporção de observações (medidas) incorretas (valores espúrios) com as quais o estimador pode lidar antes do mesmo prover resultados

incoerentes (desviados). Quanto maior o BDP de um estimador, mais robusto este é. Intuitivamente, entende-se que o BDP não pode exceder o valor de 0,5 (50%), pois se mais da metade das medidas está corrompida, não é possível distinguir entre a distribuição verdadeira e a distribuição contaminada. O BDP de um estimador-M não depende de sua distribuição (HOAGLIN *et al.*, 1983, página 370). É importante notar que o estimador de MQP possui BDP próximo de zero; por isto, um único valor espúrio causa desvios nas suas estimativas.

Uma outra função estatística associada aos estimadores-M é a função peso. A mesma é descrita como,

$$w(\xi) = \frac{\psi(\xi)}{\xi} \quad (3.10)$$

As definições de  $\psi$  e  $w$  nas Equações (3.9) e (3.10), respectivamente, são necessárias, pois a Equação (3.5) pode ser escrita em função das mesmas (REY, 1983). Ainda há uma outra função estatística muito importante que é pouco relatada em referências (HOAGLIN *et al.*, 1983). Esta função é a derivada segunda de  $\rho$  em relação ao resíduo padronizado  $\xi$ , definida por,

$$\psi'(\xi) = \frac{\partial \psi(\xi)}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 \rho(\xi)}{\partial \xi^2} \quad (3.11)$$

Quando  $\psi'$  é descontínua, ocorre uma falta de robustez no tocante aos procedimentos padrões de otimização (métodos determinísticos). Entretanto, isto não é problema quando a otimização é realizada por métodos não-determinísticos, como apontado por WONGRAT *et al.* (2005).

Vários estimadores-M foram propostos na literatura de estatística robusta e alguns destes foram utilizados em RD ou RDESP para realizar a DEG ou DMEG, ou apenas minimizar a influência dos menos freqüentes valores espúrios, conforme apresentado na Tabela (2.5). Entretanto, existem estimadores-M que oferecem grande potencial para a RD, mas que ainda não foram utilizados (Dodge, Geman-McClure, Huber Modificado, Merrill-Schwepe).

As Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 e figuras a seguir foram elaboradas visando a oferecer ao leitor um panorama mais completo da análise dos estimadores-M.

**Tabela 3.2:** Estimadores-M:  $\rho(\xi)$ .

Estimador	$\rho(\xi)$	Faixa
MQP ( $L_2$ )	$\frac{\xi_i^2}{2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
MVA ( $L_1$ )	$ \xi_i $	$ \xi_i  \leq \infty$
$L_1$ - $L_2$	$2\left(\sqrt{1 + \frac{\xi_i^2}{2}} - 1\right)$	$ \xi_i  \leq \infty$
$L_1$ + $L_2$ (Dodge)	$(1 - c_D)\frac{\xi_i^2}{2} + c_D \xi_i $	$ \xi_i  \leq \infty$
$L_p$ (Least Powers)	$\frac{ \xi_i ^p}{p}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Normal Contaminada	$-\ln\left[(1-p)\exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2}\right) + \frac{p}{b}\exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2b^2}\right)\right]$	$ \xi_i  \leq \infty$
Andrews	$\begin{cases} c_A^2 \left[1 - \cos\left(\frac{\xi_i}{c_A}\right)\right] \\ 2c_A^2 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq \pi c_A$ $ \xi_i  > \pi c_A$
Bisquare (Tukey Biweight)	$\begin{cases} \frac{c_B^2}{6} \left[1 - \left(1 - \frac{\xi_i^2}{c_B^2}\right)^3\right] \\ \frac{c_B^2}{6} \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_B$ $ \xi_i  > c_B$
Cauchy (Lorentz)	$\frac{c_C^2}{2} \ln\left(1 + \frac{\xi_i^2}{c_C^2}\right)$	$ \xi_i  \leq \infty$
Fair	$c_F^2 \left[\frac{ \xi_i }{c_F} - \ln\left(1 + \frac{ \xi_i }{c_F}\right)\right]$	$ \xi_i  \leq \infty$
Geman- McClure	$\frac{\xi_i^2}{1 + \xi_i^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Hampel	$\begin{cases} \frac{\xi_i^2}{2} \\ a_H  \xi_i  - \frac{a_H^2}{2} \\ a_H b_H - \frac{a_H^2}{2} + \frac{a_H(c_H - b_H)}{2} \left[1 - \left(\frac{c_H -  \xi_i }{c_H - b_H}\right)^2\right] \\ a_H b_H - \frac{a_H^2}{2} + \frac{a_H(c_H - b_H)}{2} \end{cases}$	$ \xi_i  \leq a_H$ $a_H <  \xi_i  \leq b_H$ $b_H <  \xi_i  \leq c_H$ $ \xi_i  > c_H$
Huber	$\begin{cases} \frac{\xi_i^2}{2} \\ c_{HU}  \xi_i  - \frac{c_{HU}^2}{2} \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_{HU}$ $ \xi_i  > c_{HU}$

**Continuação da Tabela 3.2:**

Huber Modificado	$\begin{cases} c_{HM}^2 \left[ 1 - \cos\left(\frac{\xi_i}{c_{HM}}\right) \right] \\ c_{HM}  \xi_i  - c_{HM}^2 \left( 1 - \frac{\pi}{2} \right) \end{cases}$	$\begin{cases}  \xi_i  \leq \frac{\pi}{2} c_{HM} \\  \xi_i  > \frac{\pi}{2} c_{HM} \end{cases}$
Li <i>et al.</i>	$\frac{\xi_i^2}{\alpha +  \xi_i }$	$ \xi_i  \leq \infty$
Logística	$c_L^2 \ln \left[ \cosh\left(\frac{\xi_i}{c_L}\right) \right]$	$ \xi_i  \leq \infty$
“Lorenziana”	$\frac{1}{1 + \left(\frac{\xi_i^2}{2c_{LZ}^2}\right)}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Merrill-Scheweppe	$\begin{cases} \frac{\xi_i^2}{2} \\ 2c_{MS}^{3/2} \sqrt{ \xi_i } - 1.5c_{MS}^2 \end{cases}$	$\begin{cases}  \xi_i  \leq c_{MS} \\  \xi_i  > c_{MS} \end{cases}$
Talwar (Talworth)	$\begin{cases} \frac{\xi_i^2}{2} \\ \frac{c_T^2}{2} \end{cases}$	$\begin{cases}  \xi_i  \leq c_T \\  \xi_i  > c_T \end{cases}$
Welsch	$\frac{c_W^2}{2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{c_W^2}\right) \right]$	$ \xi_i  \leq \infty$

**Tabela 3.3:** Estimadores-M:  $\psi(\xi)$

Estimador	$\psi(\xi)$	Faixa
MQP (L <sub>2</sub> )	$\xi_i$	$ \xi_i  \leq \infty$
MVA (L <sub>1</sub> )	$\text{sgn}(\xi_i)$	$ \xi_i  \leq \infty$
L <sub>1</sub> -L <sub>2</sub>	$\frac{\xi_i}{\sqrt{1 + \frac{\xi_i^2}{2}}}$	$ \xi_i  \leq \infty$
L <sub>1</sub> +L <sub>2</sub> (Dodge)	$(1 - c_D)\xi_i + c_D \text{sgn}(\xi_i)$	$ \xi_i  \leq \infty$
L <sub>p</sub> (Least Powers)	$\text{sgn}(\xi_i)  \xi_i ^{p-1}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Normal Contaminada	$\frac{\xi_i}{b^2} \frac{\left[ b^3(p-1) \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2}\right) - p \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2b^2}\right) \right]}{\left[ b(p-1) \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2}\right) - p \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2b^2}\right) \right]}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Andrews	$\begin{cases} c_A \text{sen}\left(\frac{\xi_i}{c_A}\right) \\ 0 \end{cases}$	$\begin{cases}  \xi_i  \leq \pi c_A \\  \xi_i  > \pi c_A \end{cases}$

-----  
**Continuação da Tabela 3.3:**  
 -----

Bisquare (Tukey Biweight)	$\begin{cases} \xi_i \left(1 - \frac{\xi_i^2}{c_B^2}\right)^2 \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_B$  $ \xi_i  > c_B$
Cauchy (Lorentz)	$\frac{\xi_i}{1 + \frac{\xi_i^2}{c_C^2}}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Fair	$\frac{\xi_i}{1 + \frac{ \xi_i }{c_F}}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Geman- McClure	$\frac{\xi_i}{(1 + \xi_i^2)^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Hampel	$\begin{cases} \xi_i \\ a_H \operatorname{sgn}(\xi_i) \\ \frac{a_H(c_H -  \xi_i )}{(c_H - b_H)} \operatorname{sgn}(\xi_i) \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq a_H$ $a_H <  \xi_i  \leq b_H$ $b_H <  \xi_i  \leq c_H$ $ \xi_i  > c_H$
Huber	$\begin{cases} \xi_i \\ c_{HU} \operatorname{sgn}(\xi_i) \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_{HU}$ $ \xi_i  > c_{HU}$
Huber Modificado	$\begin{cases} c_{HM} \operatorname{sen}\left(\frac{\xi_i}{c_{HM}}\right) \\ c_{HM} \operatorname{sgn}(\xi_i) \end{cases}$	$ \xi_i  \leq \frac{\pi}{2} c_{HM}$ $ \xi_i  > \frac{\pi}{2} c_{HM}$
Li <i>et al.</i>	$\xi_i \frac{(2\alpha +  \xi_i )}{(\alpha +  \xi_i )^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Logística	$c_L \tanh\left(\frac{\xi_i}{c_L}\right)$	$ \xi_i  \leq \infty$
“Lorenziana”	$\frac{\xi_i}{c_{LZ}^2 \left(1 + \frac{\xi_i^2}{2c_{LZ}^2}\right)^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Merrill- Schweppe	$\begin{cases} \xi_i \\ \frac{c_{MS}^{3/2} \operatorname{sgn}(\xi_i)}{\sqrt{ \xi_i }} \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_{MS}$ $ \xi_i  > c_{MS}$
Talwar (Talworth)	$\begin{cases} \xi_i \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_T$ $ \xi_i  > c_T$
Welsch	$\xi_i \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{c_W^2}\right)$	$ \xi_i  \leq \infty$

---

**Tabela 3.4:** Estimadores-M:  $\psi'(\xi)$

Estimador	$\psi'(\xi)$	Faixa
MQP ( $L_2$ )	1	$ \xi_i  \leq \infty$
MVA ( $L_1$ )	$\delta(\xi_i)^*$	$ \xi_i  \leq \infty$
$L_1$ - $L_2$	$\frac{1}{\left(1 + \frac{\xi_i^2}{2}\right)^{3/2}}$	$ \xi_i  \leq \infty$
$L_1$ + $L_2$ (Dodge)	$(1 - c_D) + c_D \delta(\xi_i)^*$	$ \xi_i  \leq \infty$
$L_p$ (Least Powers)	$(v-1) \xi_i ^{v-2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Normal Contaminada	$\frac{b^4(p-1)^2 \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{b^2}\right) - bp(p-1)(b^2 - b^2\xi_i^2 + 2\xi_i^2 - \frac{\xi_i^2}{b^2} + 1) \exp\left[-\frac{\xi_i^2}{2}\left(1 + \frac{1}{b^2}\right)\right] + p^2 \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{b^2}\right)}{b^2 \left[ b(p-1) \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2}\right) - p \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{2b^2}\right) \right]^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Andrews	$\begin{cases} \cos\left(\frac{\xi_i}{c_A}\right) \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq \pi c_A$ $ \xi_i  > \pi c_A$
Bisquare (Tukey Biweight)	$\begin{cases} \left(1 - \frac{\xi_i^2}{c_B^2}\right) \left(1 - \frac{5\xi_i^2}{c_B^2}\right) \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_B$ $ \xi_i  > c_B$
Cauchy (Lorentz)	$\frac{1}{\left(1 + \frac{\xi_i^2}{c_C^2}\right)^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Fair	$\frac{1}{\left(1 + \frac{ \xi_i }{c_F}\right)^2}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Geman-McClure	$\frac{1 - 3\xi_i^2}{(1 + \xi_i^2)^3}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Hampel	$\begin{cases} 1 \\ 0 \\ -\frac{a_H}{(c_H - b_H)} \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq a_H$ $a_H <  \xi_i  \leq b_H$ $b_H <  \xi_i  \leq c_H$ $ \xi_i  > c_H$
Huber	$\begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_{HU}$ $ \xi_i  > c_{HU}$
Huber Modificado	$\begin{cases} \cos\left(\frac{\xi_i}{c_{HM}}\right) \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq \frac{\pi}{2} c_{HM}$ $ \xi_i  > \frac{\pi}{2} c_{HM}$

**Continuação da Tabela 3.4:**

Li <i>et al.</i>	$\frac{2\alpha^2}{(\alpha +  \xi_i )^3}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Logística	$\operatorname{sech}^2\left(\frac{\xi_i}{c_L}\right)$	$ \xi_i  \leq \infty$
“Lorenziana”	$\frac{1}{c_{LZ}^2} \frac{\left(1 - \frac{3\xi_i^2}{2c_{LZ}^2}\right)}{\left(1 + \frac{\xi_i^2}{2c_{LZ}^2}\right)^3}$	$ \xi_i  \leq \infty$
Merrill-Schweppe	$\begin{cases} 1 \\ -\frac{1}{2}\left(\frac{c_{MS}}{ \xi_i }\right)^{3/2} \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_{MS}$ $ \xi_i  > c_{MS}$
Talwar ( <i>Talworth</i> )	$\begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases}$	$ \xi_i  \leq c_T$ $ \xi_i  > c_T$
Welsch	$\left(1 - \frac{2\xi_i^2}{c_W^2}\right) \exp\left(-\frac{\xi_i^2}{c_W^2}\right)$	$ \xi_i  \leq \infty$

\* A Função Delta de Dirac  $\delta(\xi)$  assume o valor  $\infty$  em  $\xi=0$  e o valor 0 para  $\xi \neq 0$ .

A Tabela 3.5 ilustra os valores das constantes de sintonia dos estimadores-M para uma eficiência relativa de 95% em relação à distribuição Normal. Nesta tabela são ilustradas também as referências onde estas constantes podem ser encontradas e a primeira referência de cada estimador-M, com exceção dos estimadores MQP e MVA.

**Tabela 3.5:** Constantes para 95% de eficiência relativa em relação à distribuição Normal e referências para os estimadores-M.

Estimador	Constantes	Referência (constante)	Referência (base)
$L_1-L_2$	* Eficiência de 95,75% (distribuição Normal)		CHARBONNIER <i>et al.</i> (1997)
$L_1+L_2$	$0 < c_D < 1$	Arbitrou-se $c_D=0,5$	DODGE (1984)
$L_p$	$v=1,5788$	REY (1983)	GENTLEMAN (1965)
Normal Contaminada	$b=10$ $p=0,235$	ÖZYURT e PIKE (2004)	JEFFREYS (1932)

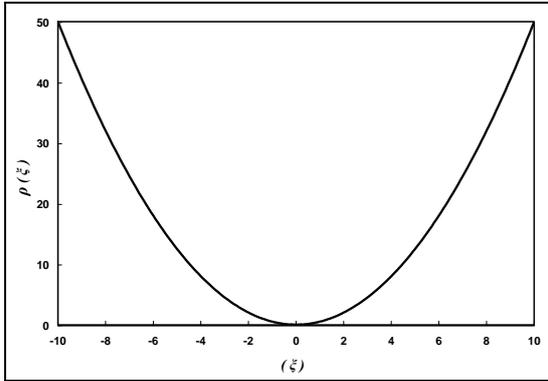
**Continuação da Tabela 3.5:**

Andrews	$c_A=1,3387$	HOLLAND e WELSCH (1977); REY (1983)	ANDREWS <i>et al.</i> (1972)
Bisquare	$c_B= 4,6851$	REY (1983); HOLLAND e WELSCH (1977); PENNACCHI (2008)	BEATON e TUKEY (1974)
Cauchy	$c_C=2,3849$	REY (1983); HOLLAND e WELSCH (1977); ÖZYURT e PIKE (2004)	POISSON (1824)
Fair	$c_F=1,3998$	REY (1983); HOLLAND e WELSCH (1977); ÖZYURT e PIKE (2004)	FAIR (1974)
Geman-McClure		*	GEMAN e McCLURE (1987)
	Eficiência de 44,35% (distribuição Normal)		
Hampel	$a_H = 1,35$ $b_H = 2,70$ $c_H = 5,40$	ÖZYURT e PIKE (2004)	ANDREWS <i>et al.</i> (1972)
Huber	$c_{HU} = 1,345$	REY (1983); HOLLAND e WELSCH (1977); PENNACCHI (2008)	HUBER (1964)
Huber Modificado	$c_{HM} = 1,2107$	REY (1983); PENNACCHI (2008)	REY (1983)
Li <i>et al.</i>	$\alpha= 0,2^{**}$	KONG <i>et al.</i> (2000)	LI <i>et al.</i> (2000)
Logística	$c_L = 1,205$	HOLLAND e WELSCH (1977)	VERHULST (1938)
“Lorenziana”	$c_{LZ} = 2,6$	ÖZYURT e PIKE (2004)	JOHNSTON e KRAMER (1995)
Merrill-Schweppe	$c_{MS} = 1,637$	Sintonizado pela Equação (3.7)	MERRILL e SCHWEPPE (1971)
Talwar	$c_T = 2,795$	HOLLAND e WELSCH (1977)	HINICH e TALWAR (1975)
Welsch	$c_W = 2,9846$	REY (1983); HOLLAND e WELSCH (1977); PENNACCHI (2008)	DENNIS e WELSCH (1976)

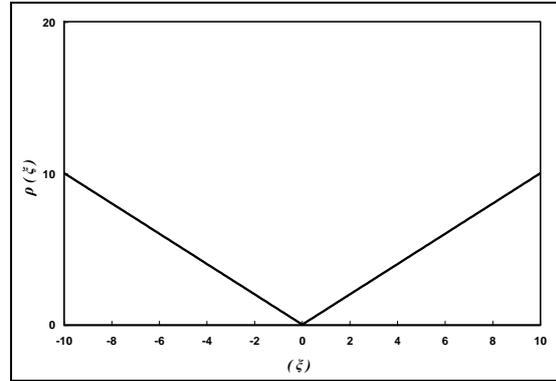
\* Não possuem constante de sintonia. \*\* Não sintonizado para 95%, corresponde a 74,03%.

As Figuras 3.1 a 3.20, 3.21 a 3.40 e 3.41 a 3.60, ilustram  $\rho(\xi)$ ,  $\psi(\xi)$  e  $\psi'(\xi)$  com 95%, respectivamente, para 19 estimadores-M, além do estimador de MQP.

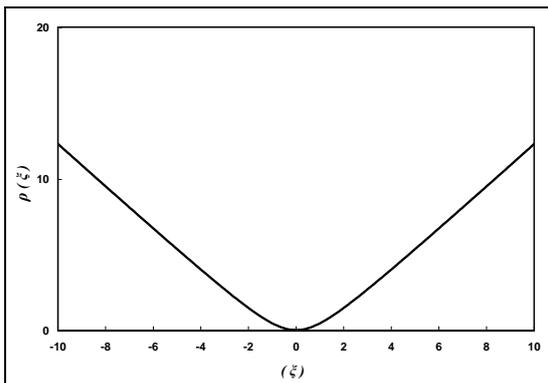
Nestas Figuras a linha pontilhada (---) representa descontinuidade, muito embora HOAGLIN *et al.* (1983) tenham traçado algumas destas linhas de maneira contínua. Para o estimador  $L_p$ , a linha em cinza (—) representa os valores obtidos com a constante  $v = 1,2$ , como sugerido por REY (1983) e que resulta em 79% de eficiência relativa em relação à distribuição Normal.



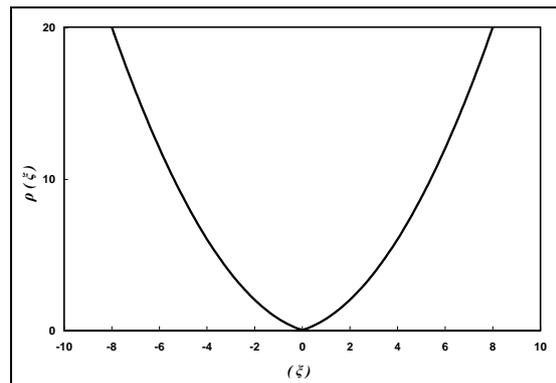
**Figura 3.1:**  $\rho(\xi) - MQP(L_2)$



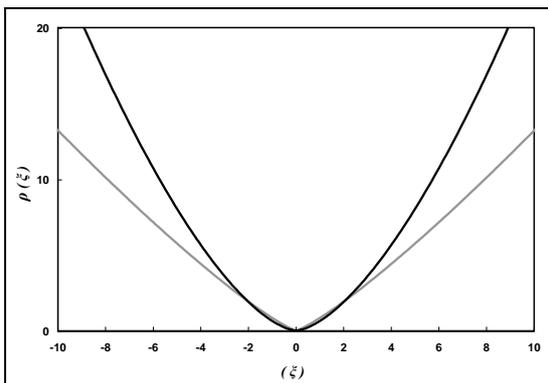
**Figura 3.2:**  $\rho(\xi) - MVA (L_1)$



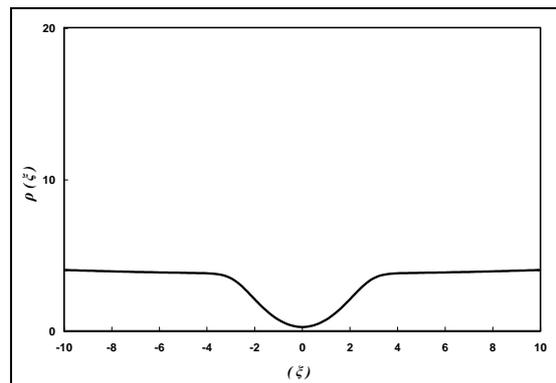
**Figura 3.3:**  $\rho(\xi) - L_1-L_2$



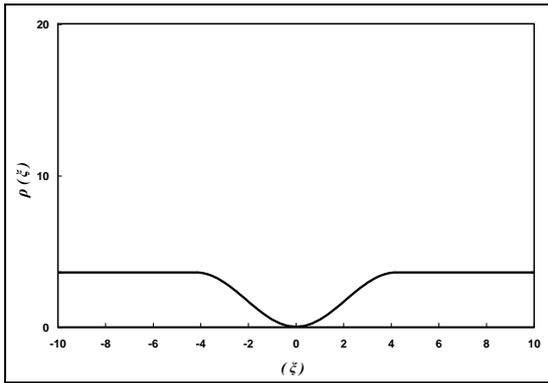
**Figura 3.4:**  $\rho(\xi) - L_1+L_2 (Dodge)$



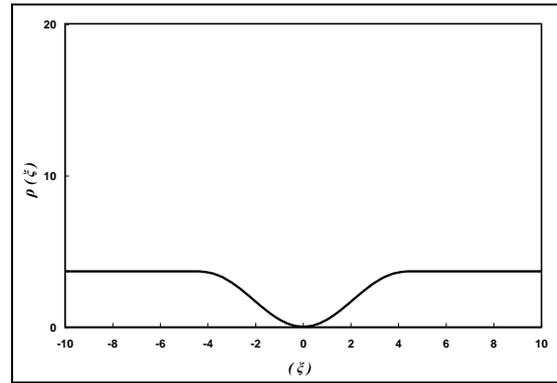
**Figura 3.5:**  $\rho(\xi) - L_p$



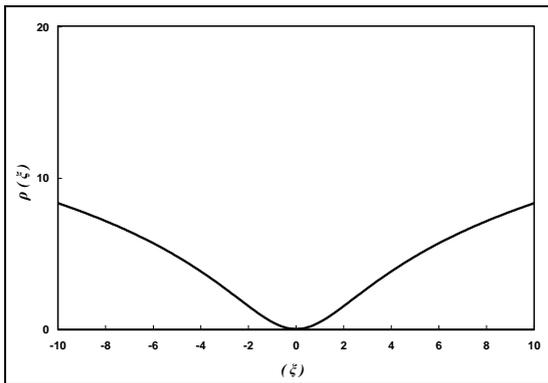
**Figura 3.6:**  $\rho(\xi) - Normal Contaminada$



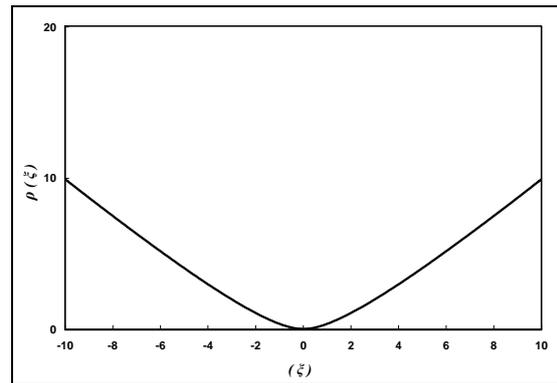
**Figura 3.7:**  $\rho(\xi)$  – Andrews



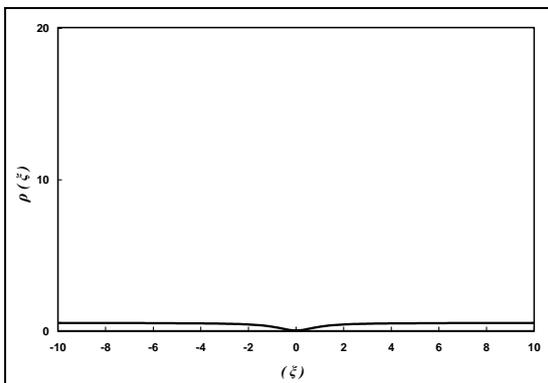
**Figura 3.8:**  $\rho(\xi)$  – Bisquare (Tukey)



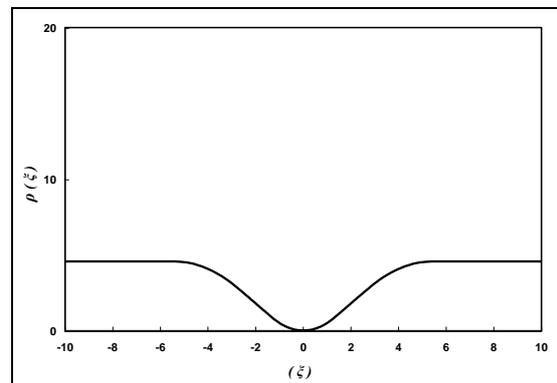
**Figura 3.9:**  $\rho(\xi)$  – Cauchy



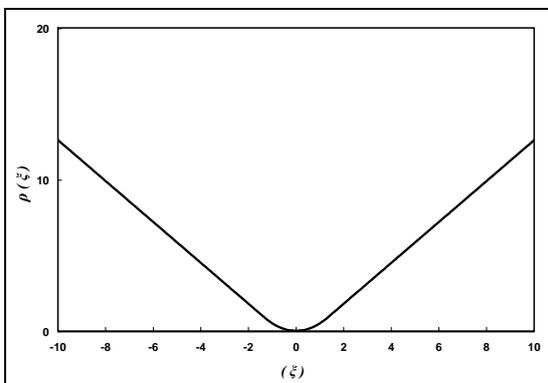
**Figura 3.10:**  $\rho(\xi)$  – Fair



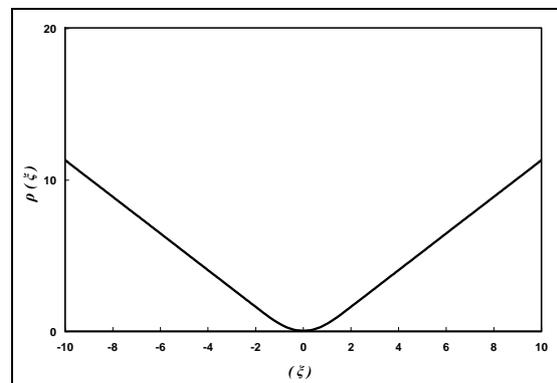
**Figura 3.11:**  $\rho(\xi)$  – Geman–McClure



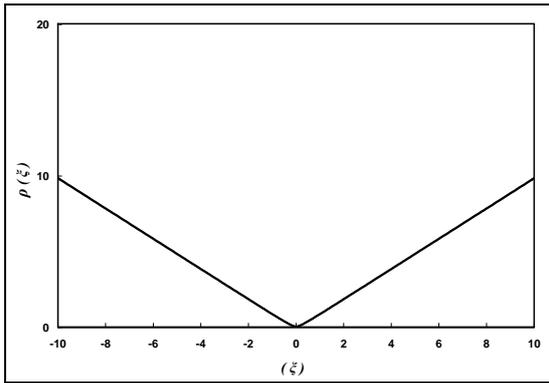
**Figura 3.12:**  $\rho(\xi)$  – Hampel



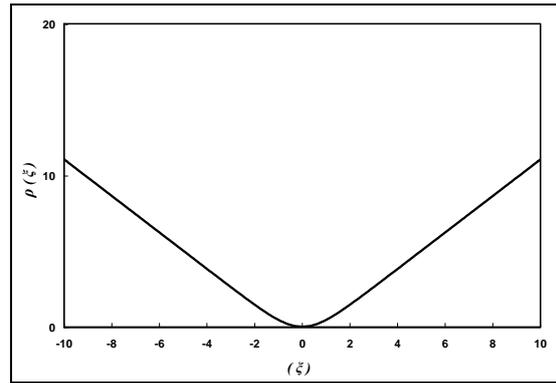
**Figura 3.13:**  $\rho(\xi)$  – Huber



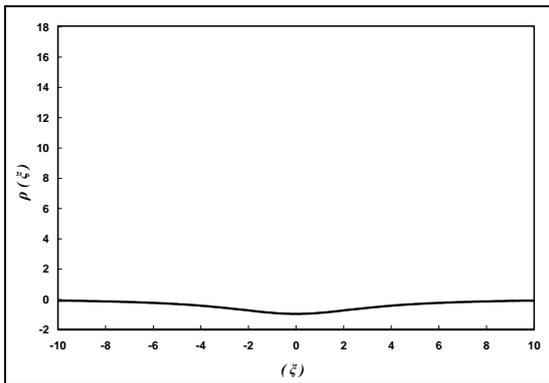
**Figura 3.14:**  $\rho(\xi)$  – Huber Modificado



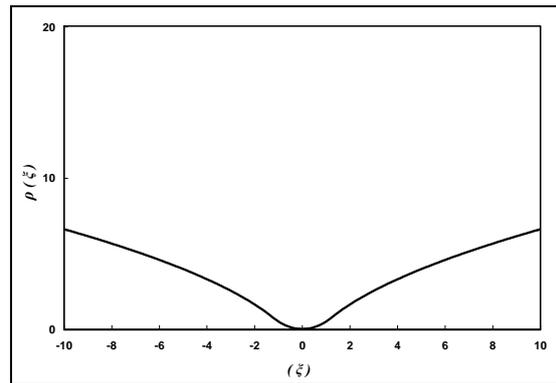
**Figura 3.15:**  $\rho(\xi) - Li et al.$



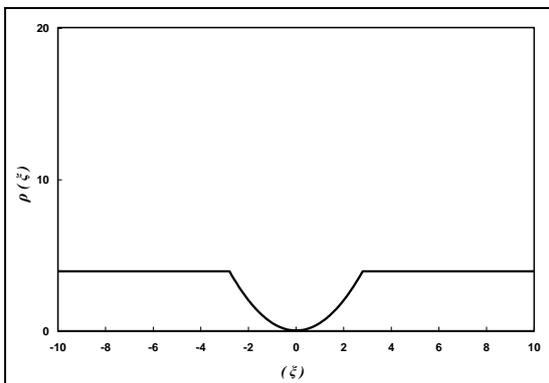
**Figura 3.16:**  $\rho(\xi) - Logistica$



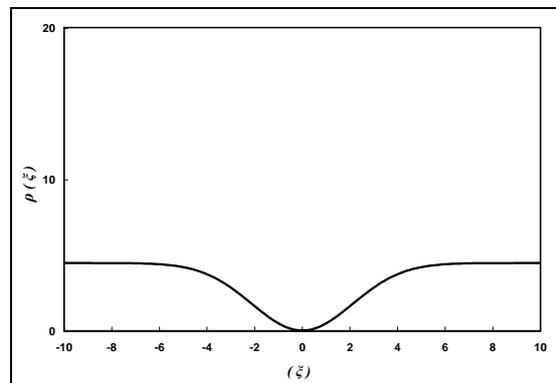
**Figura 3.17:**  $\rho(\xi) - \text{“Lorenziana”}$



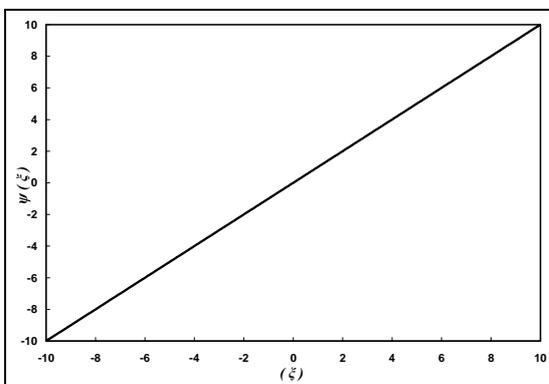
**Figura 3.18:**  $\rho(\xi) - Merrill-Schweppe$



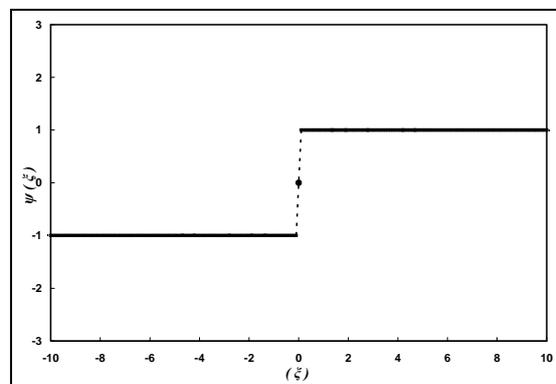
**Figura 3.19:**  $\rho(\xi) - Talwar$



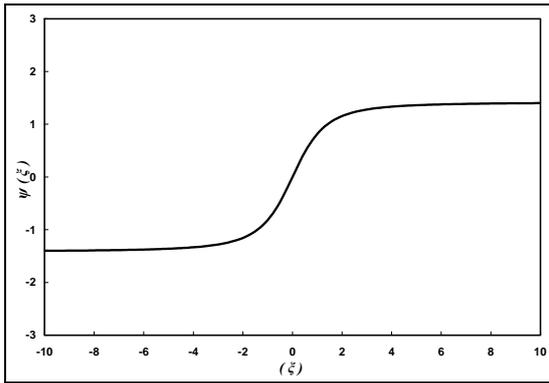
**Figura 3.20:**  $\rho(\xi) - Welsch$



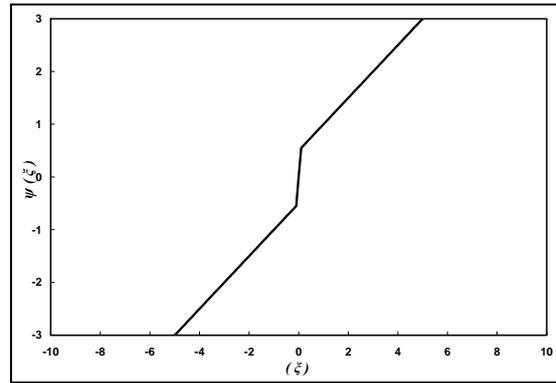
**Figura 3.21:**  $\psi(\xi) - MQP(L_2)$



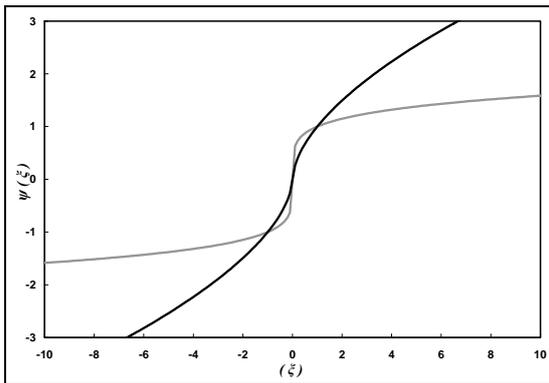
**Figura 3.22:**  $\psi(\xi) - MVA (L_1)$



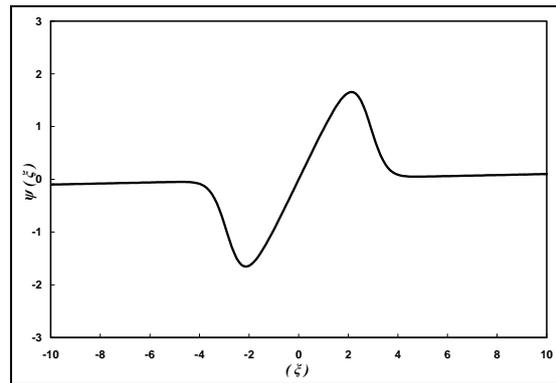
**Figura 3.23:**  $\psi(\xi) - L_1 - L_2$



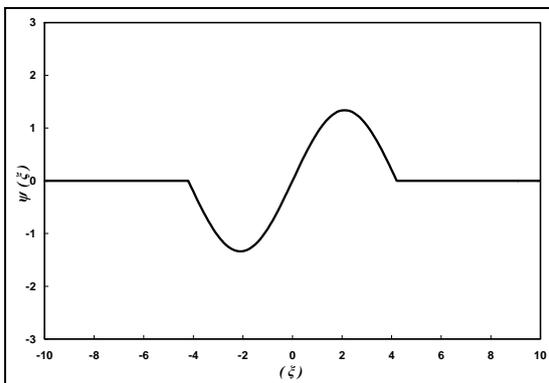
**Figura 3.24:**  $\psi(\xi) - L_1 + L_2$  (Dodge)



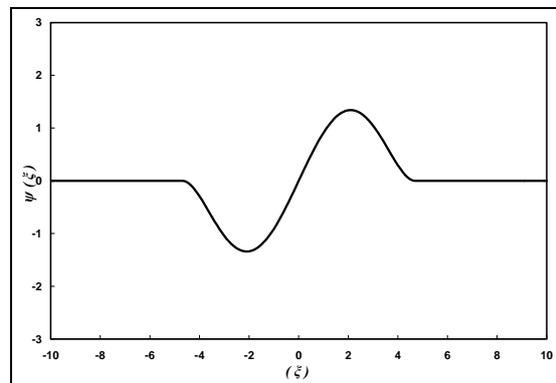
**Figura 3.25:**  $\psi(\xi) - L_p$



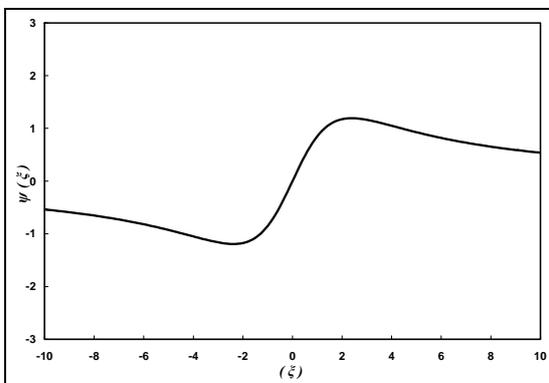
**Figura 3.26:**  $\psi(\xi) - Normal$  Contaminada



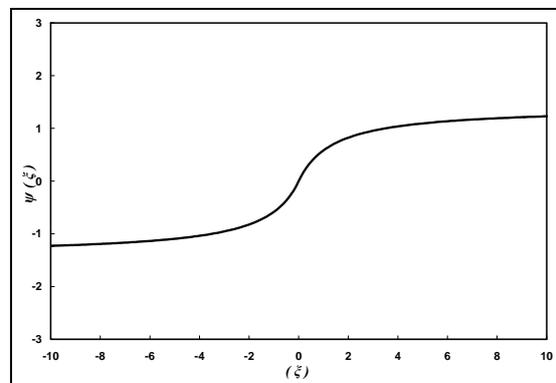
**Figura 3.27:**  $\psi(\xi) - Andrews$



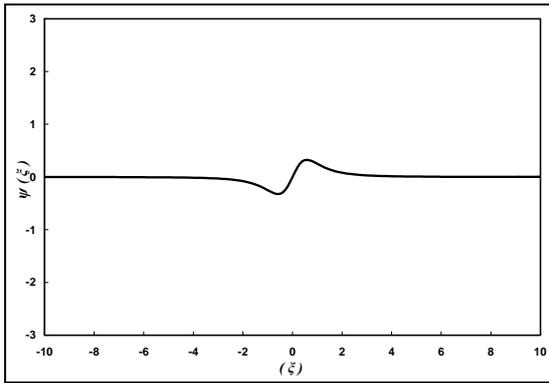
**Figura 3.28:**  $\psi(\xi) - Bisquare$  (Tukey)



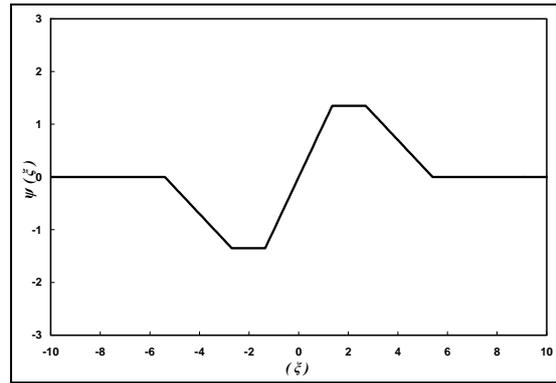
**Figura 3.29:**  $\psi(\xi) - Cauchy$



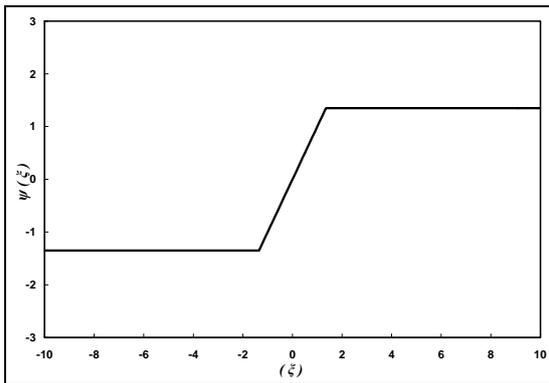
**Figura 3.30:**  $\psi(\xi) - Fair$



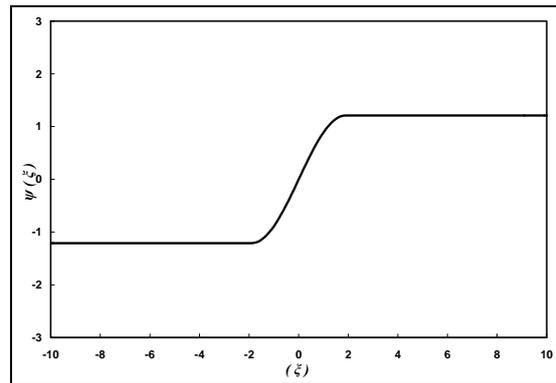
**Figura 3.31:**  $\psi(\xi)$  – *Geman–McClure*



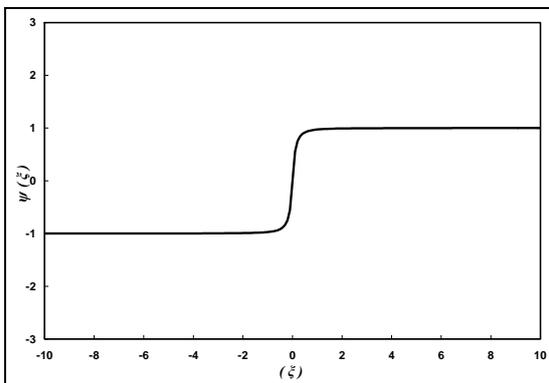
**Figura 3.32:**  $\psi(\xi)$  – *Hampel*



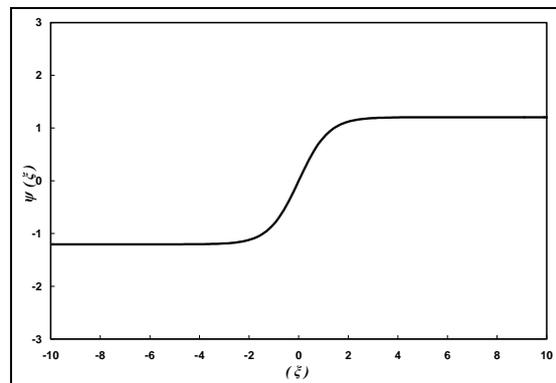
**Figura 3.33:**  $\psi(\xi)$  – *Huber*



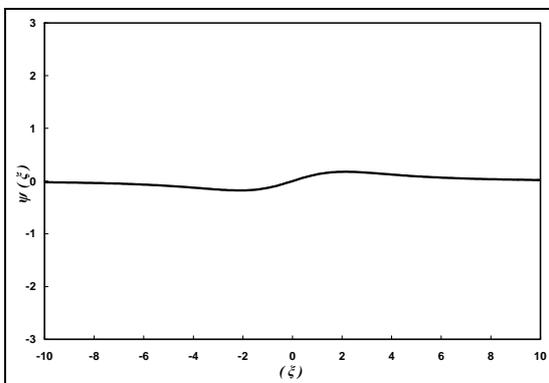
**Figura 3.34:**  $\psi(\xi)$  – *Huber Modificado*



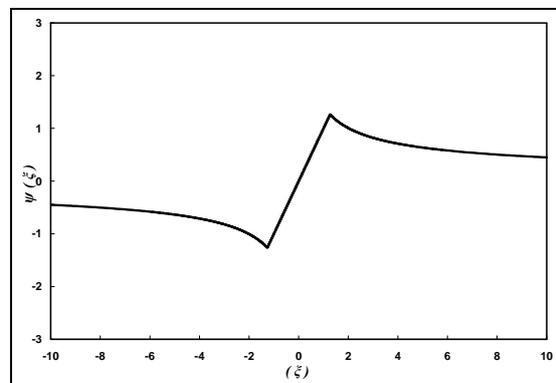
**Figura 3.35:**  $\psi(\xi)$  – *Li et al.*



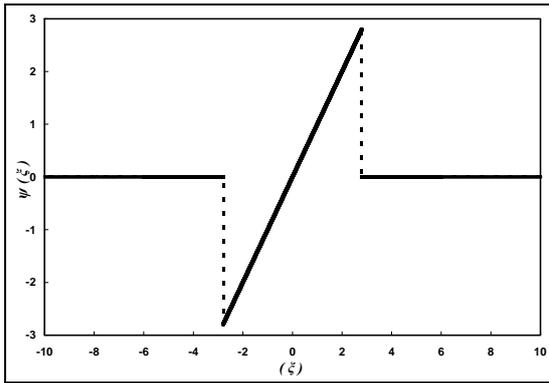
**Figura 3.36:**  $\psi(\xi)$  – *Logística*



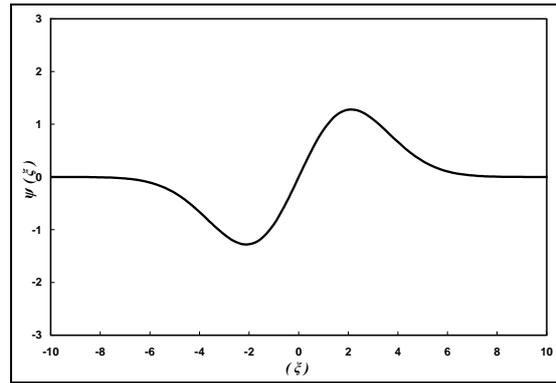
**Figura 3.37:**  $\psi(\xi)$  – *“Lorenziana”*



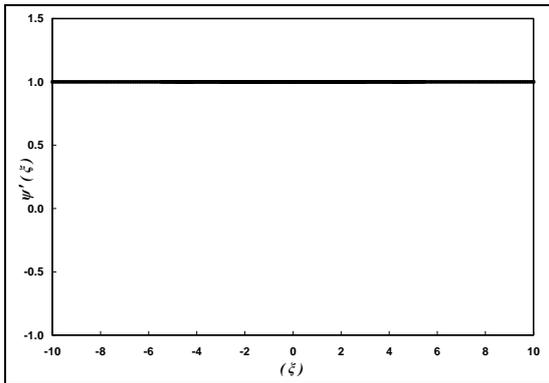
**Figura 3.38:**  $\psi(\xi)$  – *Merrill–Schweppe*



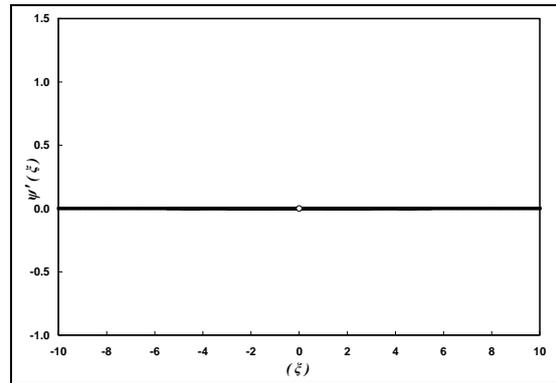
**Figura 3.39:**  $\psi(\xi) - Talwar$



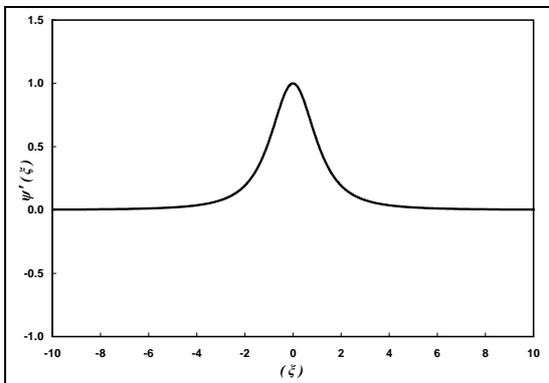
**Figura 3.40:**  $\psi(\xi) - Welsch$



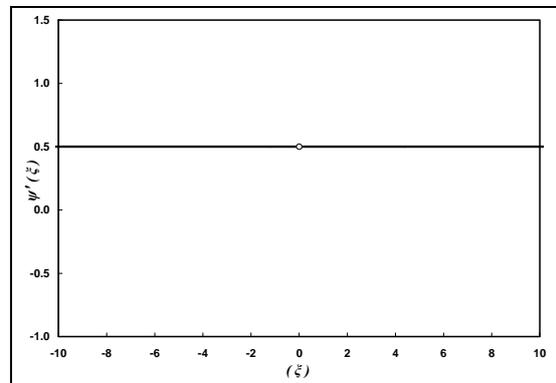
**Figura 3.41:**  $\psi'(\xi) - MQP(L_2)$



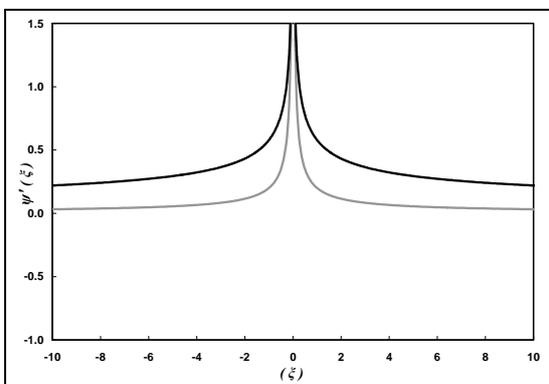
**Figura 3.42:**  $\psi'(\xi) - MVA (L_1)$



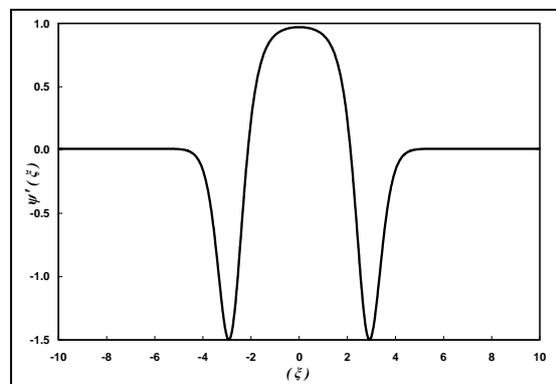
**Figura 3.43:**  $\psi'(\xi) - L_1 - L_2$



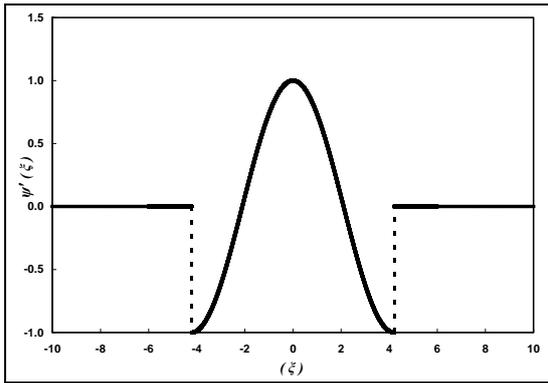
**Figura 3.44:**  $\psi'(\xi) - L_1 + L_2 (Dodge)$



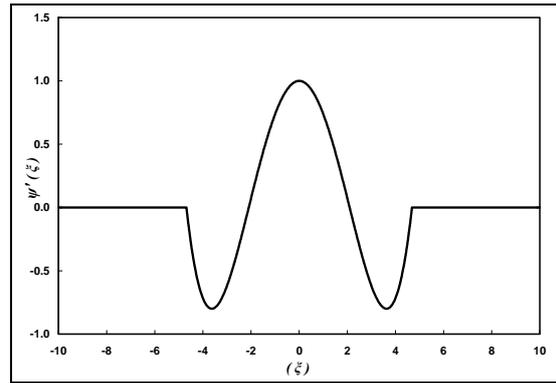
**Figura 3.45:**  $\psi'(\xi) - L_p$



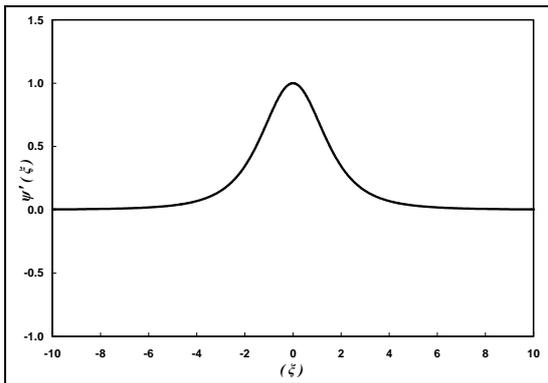
**Figura 3.46:**  $\psi'(\xi) - Normal Contaminada$



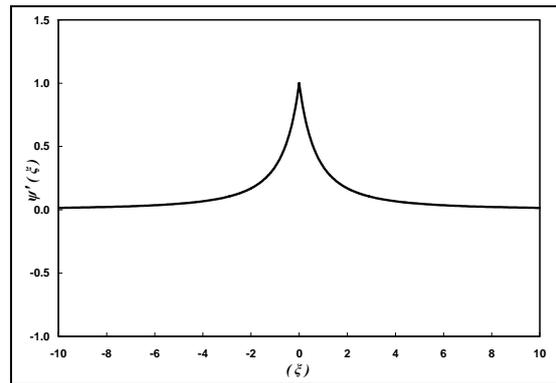
**Figura 3.47:**  $\psi'(\xi)$  – Andrews



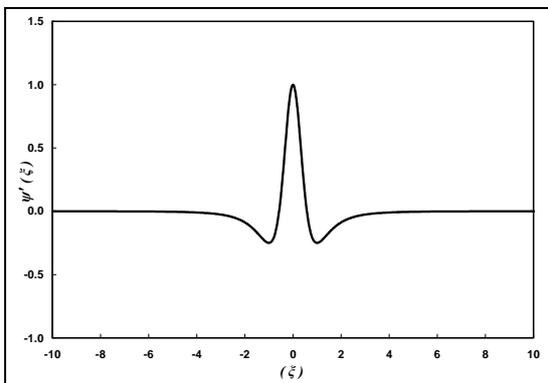
**Figura 3.48:**  $\psi'(\xi)$  – Bisquare (Tukey)



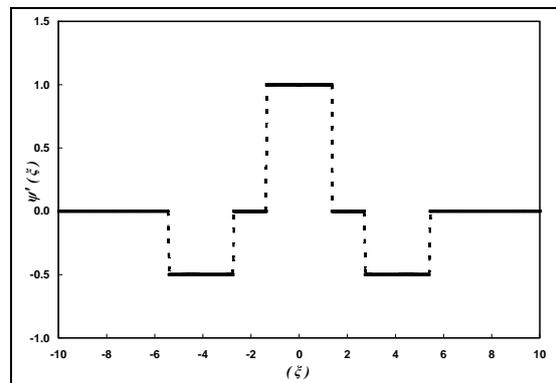
**Figura 3.49:**  $\psi'(\xi)$  – Cauchy



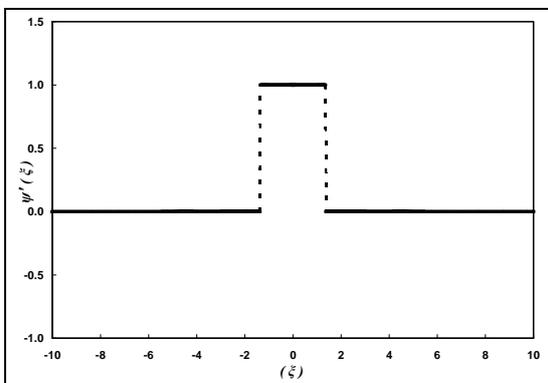
**Figura 3.50:**  $\psi'(\xi)$  – Fair



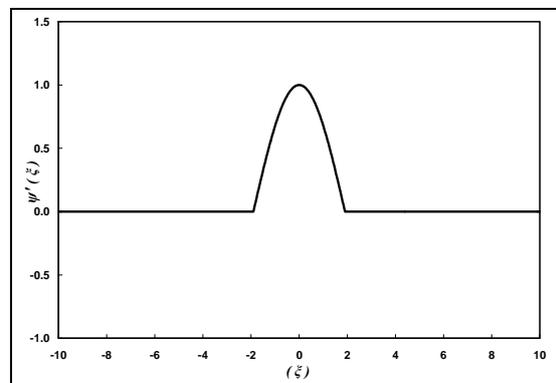
**Figura 3.51:**  $\psi'(\xi)$  – Geman-McClure



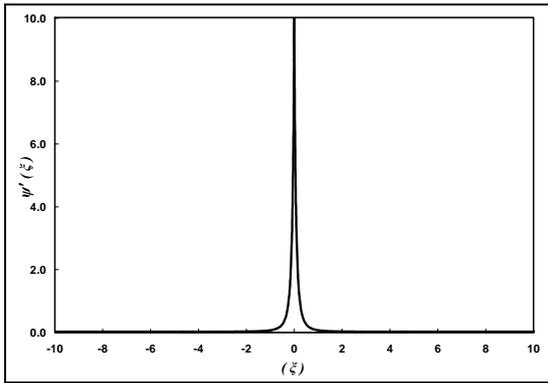
**Figura 3.52:**  $\psi'(\xi)$  – Hampel



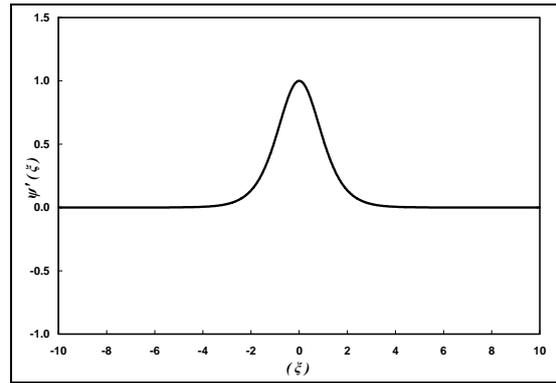
**Figura 3.53:**  $\psi'(\xi)$  – Huber



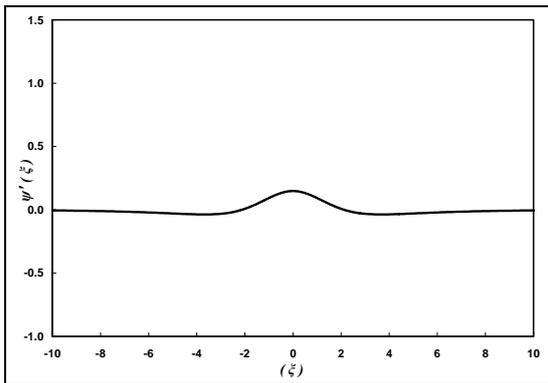
**Figura 3.54:**  $\psi'(\xi)$  – Huber Modificado



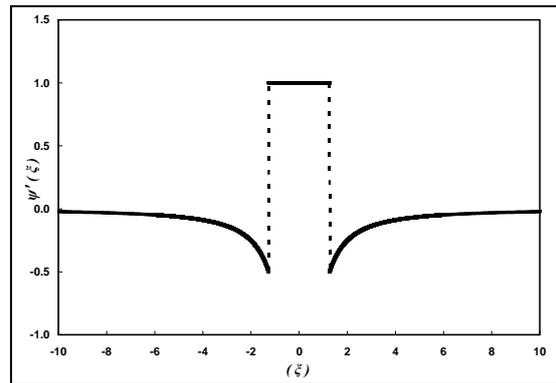
**Figura 3.55:**  $\psi'(\xi)$  – *Li et al.*



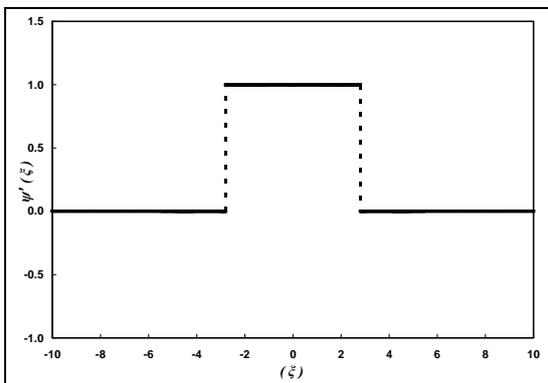
**Figura 3.56:**  $\psi'(\xi)$  – *Logística*



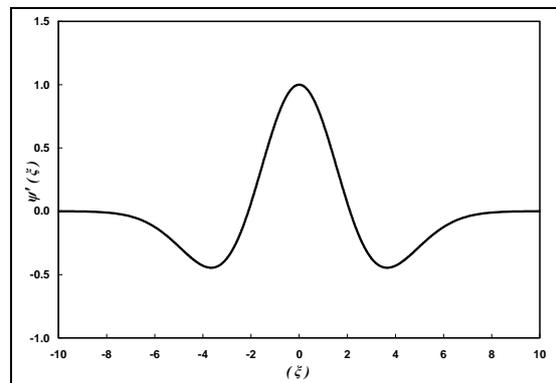
**Figura 3.57:**  $\psi'(\xi)$  – “*Lorenziana*”



**Figura 3.58:**  $\psi'(\xi)$  – *Merrill-Schweppe*



**Figura 3.59:**  $\psi'(\xi)$  – *Talwar*



**Figura 3.60:**  $\psi'(\xi)$  – *Welsch*

HOAGLIN *et al.* (1983) e PENNACCHI (2008), oferecem algumas recomendações em relação aos estimadores-M, além de possuírem BDP elevado.

Quanto a  $\rho$  :

- $\rho$  deve ser contínua;
- $\rho(\xi=0)=0$ ; (recomendado que as constantes de sintonia satisfaçam esta restrição, HOAGLIN *et al.*, 1983, página 366).
- $\rho$  deve ser convexa. O que garante unicidade de solução (HUBER, 1981; REY, 1983) para problemas descritos por restrições lineares.

Todos os estimadores-M analisados possuem  $\rho$  contínua.

Os estimadores da Normal Contaminada (embora muito próximo) e “Lorenziana”, Figuras 3.6 e 3.17, respectivamente, não atendem  $\rho(\xi=0)=0$ .

A função  $\rho$  é convexa para os estimadores MQP, MVA,  $L_1-L_2$ ,  $L_1+L_2$ ,  $L_p$ , Fair, Huber, Huber Modificado, Li *et al.* e Logística, Figuras 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.10, 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16, respectivamente.

Quando  $\rho$  não é convexa, HUBER (1981) sugere iniciar o procedimento de otimização com uma outra função  $\rho$  convexa. Entretanto, como observado por ÖZYURT e PIKE (2004, página 385) a convexidade garante o ótimo global de um problema não linear de RD que possa ser escrito apenas por restrições lineares.

Deve-se ressaltar que mesmo o estimador de MQP (convexo), em sistemas cujas restrições são não lineares, pode encontrar problemas de busca do ótimo global quando são utilizados métodos de otimização determinísticos, que dependem da suposição inicial e do cálculo das derivadas: primeira para gradiente e segunda - matriz Hessiana - (a menos que seja feita a simplificação de Gauss, onde a Hessiana é aproximada pelo cálculo da derivada primeira como mostrado em BARD, 1974).

BASELGA (2007) mostrou que em alguns casos a regressão com estimadores robustos só é verdadeiramente robusta quando se utiliza um método de otimização global. O autor utilizou os métodos não determinísticos do recozimento simulado e do algoritmo genético. Com isto, a convexidade do estimador-M não se torna obrigatória.

Quanto a  $\psi$  :

- $\psi$  deve ser limitada, o que caracteriza robustez;
- $\psi(-\xi) = -\psi(\xi)$  ( $\psi(\xi)$  deve ser uma função ímpar);
- $\psi$  deve ser moderadamente contínua, contínua por partes (HOAGLIN *et al.*, 1983, página 365);
- $\psi$  deve possuir um “ponto de rejeição” (se a resistência a valores espúrios de grande magnitude é desejada).

Não possuem a função  $\psi$  limitada os estimadores MQP,  $L_1+L_2$ ,  $L_p$ , Normal Contaminada, Figuras 3.21, 3.24, 3.25 e 3.26, respectivamente. O estimador  $L_1+L_2$  reduz um pouco mais o efeito negativo de valores espúrios durante regressão do que estimador clássico de MQP; entretanto, o mesmo não é totalmente robusto. O mesmo

acontece para o estimador de  $L_p$ . O estimador de  $L_p$  é menos afetado por valores espúrios limitado para  $v = 1,2$  (Recomendado por REY, 1983). O estimador da Normal Contaminada deixa de ter sua função de influência limitada quando o valor absoluto do resíduo padronizado  $\xi = 4,74272432$ , ponto de mínimo para as suas constantes de sintonia ajustadas para 95% de eficiência relativa. Estes estimadores podem ser classificados como “quase-robustos”, uma vez que são muito mais robustos do que o estimador de MQP, sem serem estritamente robustos (REY, 1983, página 101).

Todos os estimadores-M analisados obedecem a  $\psi(-\xi) = -\psi(\xi)$ .

A função  $\psi$  não é moderadamente contínua para os estimadores MVA e Talwar, Figuras 3.22 e 3.39, respectivamente.

Os estimadores Andrews, Bisquare, Hampel e Talwar, Figuras 3.27, 3.28, 3.32 e 3.39, respectivamente, possuem “ponto de rejeição” finito. Segundo ROUSSEEUW e YOHAI (1984), estes estimadores são classificados com o termo, no idioma português, “descendentes” (estimador-M que possui  $\psi$  retornado para valor nulo ou quase nulo) do idioma inglês “*redescending*” (ou mais especificamente “descendentes bruscos” ou “*Hard-redescending*”), pois suas respectivas funções  $\psi$  são nulas para o valor absoluto de  $\xi > \pi c_A, c_B, c_H$  e  $c_T$ . Para isto é necessário que  $\psi$  seja constituída por partes.

Os estimadores Cauchy, Geman-McClure, “Lorenziana” e Welsch, Figuras 3.29, 3.31, 3.37 e 3.40, respectivamente, também podem ser classificados como “descendentes” (ou mais especificamente “descendentes suaves” ou “*Soft-redescending*”), pois suas respectivas funções  $\psi$  são aproximadamente nulas para valores absolutos de  $\xi$  demasiadamente grandes. Estes estimadores-M não são constituídos por partes.

Os outros estimadores são classificados como “monótonos” (do idioma inglês “*monotone*”), uma vez que suas funções  $\psi$  não retornam para valores nulos ou quase nulos. O estimador de Huber, Figura 3.33, teria “ponto de rejeição” infinito; ou seja, suas estimativas ainda são influenciadas, embora esta influência seja bem menor do que a do estimador de MQP.

Estimadores-M, tipo “*redescending*”, são particularmente bem protegidos contra valores espúrios suficientemente grandes (HOAGLIN *et al.*, 1983), o que foi comprovado por ARORA e BIEGLER (2001), ÖZYURT e PIKE (2004) e PRATA *et al.* (2008a), onde estimadores-M do tipo “*redescending*” apresentaram melhores resultados nos estudos comparativos realizados. Neste último trabalho destacou-se o estimador-M de Welsch.

Quanto a  $\psi'$ :

- $\psi'$  dever ser contínua (para otimização com métodos determinísticos);
- $\psi'(\xi=0)=1$  (recomendado que as constantes de sintonia satisfaçam esta restrição, HOAGLIN et al., 1983, página 366).

A função  $\psi'$  não é contínua para os estimadores MVA,  $L_1+L_2$ ,  $L_p$ , Andrews, Hampel, Huber, Merrill-Schweppe e Talwar, Figuras 3.42, 3.44, 3.45, 3.47, 3.52, 3.53, 3.58 e 3.59, respectivamente. Isto acarreta em falta de estabilidade numérica durante a otimização com métodos determinísticos, sendo necessária uma função de suavização.

Os estimadores, MVA,  $L_1+L_2$ ,  $L_p$ , Normal Contaminada, Li *et al.*, e “Lorenziana”, Figuras 3.42, 3.44, 3.45, 3.46, 3.55, e 3.57, respectivamente, não atendem a  $\psi'(\xi=0)=1$ .

A Tabela 3.6 resume as principais observações feitas para  $\rho$ ,  $\psi$  e  $\psi'$  para os estimadores-M analisados.

**Tabela 3.6:** Resumo das propriedades dos estimadores-M analisados.

Estimador	$\rho(\xi)$		$\psi(\xi)$		$\psi'(\xi)$	
	Convexa	$\rho(0)=0$	Limitada	Contínua	Contínua	$\psi'(0)=1$
MQP ( $L_2$ )	sim	sim	não	sim	sim	sim
MVA ( $L_1$ )	sim	sim	sim	não	não	não
$L_1-L_2$	sim	sim	sim	sim	sim	sim
$L_1+L_2$	sim	sim	não	sim	não	não
$L_p$	sim	sim	não	sim	não	não
Normal Contaminada	não	não	não	sim	sim	não
Andrews	não	sim	sim	sim	não	sim
Bisquare	não	sim	sim	sim	sim	sim
Cauchy	não	sim	sim	sim	sim	sim
Fair	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Geman-McClure	não	sim	sim	sim	sim	sim
Hampel	não	sim	sim	sim	não	sim

**Continuação da Tabela 3.6:**

Huber	sim	sim	sim	sim	não	sim
Huber Modificado	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Li <i>et al.</i>	sim	sim	sim	sim	sim	não
Logística	sim	sim	sim	sim	sim	sim
“Lorenziana”	não	não	sim	sim	sim	não
Merrill-Schweppe	não	sim	sim	sim	não	sim
Talwar	não	sim	sim	não	não	sim
Welsch	não	sim	sim	sim	sim	sim

Nem todos os estimadores-M propostos na literatura atendem às especificações recomendadas para  $\rho$ ,  $\psi$  e  $\psi'$ .

### 3.3. Obtendo Diferentes Critérios para Detecção de Valores Espúrios

A vantagem de ter uma função de distribuição para os erros de medida é que a rejeição de valores espúrios pode ser feita usando o tradicional conceito de níveis de confiança  $\alpha$  (ÖZYURT e PIKE, 2004). Um valor medido, cuja probabilidade de ocorrência é menor do que  $(\alpha \cdot 100)\%$  pode ser considerado como valor espúrio. O valor além do qual a medida é considerada como valor espúrio é chamado fator de corte (do idioma inglês, “*cut point*”). Alguns fatores de cortes são ilustrados na Tabela 3.7. Deve-se observar, contudo, que a rejeição de valores espúrios através da utilização da abordagem de teste de hipótese pode gerar resultados errôneos, se a hipótese considerada para a distribuição do erro de medida for violada.

**Tabela 3.7:** Fatores de corte para 4 distribuições com  $\alpha=0,03$  (ÖZYURT e PIKE, 2004)

Distribuição	(média, variância)	Fator de corte* para $\alpha=0,03$
Normal	(0,1)	$\pm 2,16$
Normal Contaminada	0,235 (0,100) + 0,765 (0,1)	$\pm 15,2$
Cauchy	(0,1)	$\pm 21,20$
Logística	(0,1)	$\pm 4,2$

\* Deve ser comparado ao resíduo padronizado  $\xi$ .

Definições alternativas para critérios de rejeição foram propostas na literatura, como o critério de FARISS e LAW (1979), utilizados por TJOA e BIEGLER (1991b) e ÖZYURT e PIKE (2004); a regra “X84” de HAMPEL (HAMPEL, 1985; HAMPEL *et al.*, 1986), utilizada por DAVIES e GATHER (1993), PEARSON (2001) e ÖZYURT e PIKE (2004); e o critério com base na função de influência de um estimador-M, sugerido pelo último autor.

### 3.3.1. Critério de Fariss e Law

O critério de FARISS e LAW (1979) é baseado na distribuição Normal Contaminada e em seus parâmetros  $b$  e  $p$ . Entretanto, este critério pode ser usado, independentemente da utilização do estimador da Normal Contaminada. Este critério de detecção de valor espúrio é descrito por,

$$|\xi| > \sqrt{\frac{2b^2}{b^2-1} \ln \left[ \frac{b(1-p)}{p} \right]} \quad (3.12)$$

Para os valores de  $b=10$  e  $p=0,235$  para 95% de eficiência relativa em relação à distribuição Normal, o valor deste critério é igual a 2,6526.

### 3.3.2. Critério X84

HAMPEL (1985) comparou a regra “X84” com métodos tradicionais de detecção de valores espúrios baseados na estatística clássica. O identificador de HAMPEL, como a regra “X84” também é conhecida, mostrou-se muito superior. O critério original, proposto por HAMPEL é descrito por,

$$|z_k - \text{mediana}(\mathbf{z})| \geq 5,2MAD(\mathbf{z}) \quad [MADn(\mathbf{z}) = 1,4826MAD(\mathbf{z})] \quad (3.13)$$

O valor de 5,2, corresponde a 3,5 desvio-padrão para uma distribuição aproximadamente Normal (HAMPEL *et al.*, 1986). O identificador de HAMPEL possui BDP de 0,5 (50%), sendo considerado robusto. O mesmo pode ser aplicado independentemente do estimador-M utilizado na regressão (ÖZYURT e PIKE, 2004).

DAVIES e GATHER (1993) reescreveram o identificador de HAMPEL de maneira mais generalizada,

$$|z_k - \text{mediana}(\mathbf{z})| \geq g(n, \alpha) \cdot MADn(\mathbf{z}) \quad (3.14a)$$

onde  $g(n, \alpha)$  é uma função relacionada ao número de medidas  $n$  e ao nível de confiança  $\alpha$ .

Em DAVIES e GATHER (1993) são encontrados equacionamentos da função  $g(n, \alpha)$  para  $\alpha=0,01$  e  $0,05$ , respectivamente, dado o valor de  $n$ .

Os outros estimadores-L robustos,  $S_n$  e  $Q_n$ , descritos nas Equações (2.5b) e (2.6b), respectivamente, que consideram o tamanho do conjunto de dados  $n$ , poderiam também ser utilizados para estimativa robusta do desvio-padrão  $\sigma$ . Desta forma, além de  $MADn$ , a Equação (3.14a) pode ser escrita também em função de  $\sigma$  (Equação 3.14b).

$$|z_k - \text{mediana}(\mathbf{z})| \geq g(n, \alpha) \cdot \sigma(\mathbf{z}) \quad (3.14b)$$

### 3.3.3. Critério baseado na Função de Influência

ÖZYURT e PIKE (2004) sugeriram um critério sistemático para detecção de valores espúrios com base na função de influência. Este critério é baseado nos seguintes parâmetros,

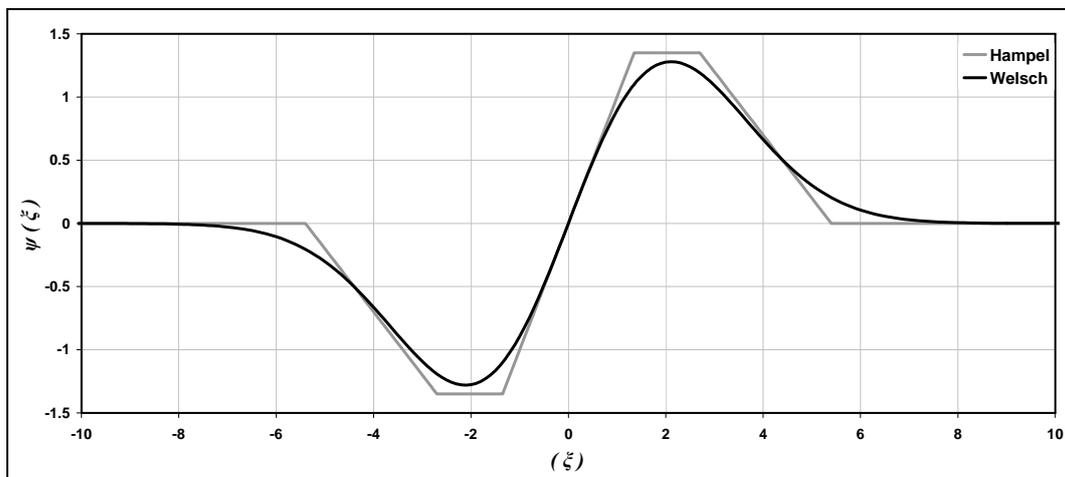
- Ponto de máximo (mínimo) da Função de Influência;
- Ponto de inflexão da Função de Influência;
- Pontos de inflexão da primeira derivada da Função de Influência;
- Pontos de inflexão da segunda derivada da Função de Influência;

A escolha de um ponto de corte (valor crítico) pequeno pode melhorar a detecção de valores espúrios, mas pode aumentar o número de falsas detecções

(ÖZYURT e PIKE, 2004). Pontos de corte para os estimadores Fair, Huber, Huber Modificado, Li *et al.* e Logística, Figuras 3.30, 3.33, 3.34, 3.35 e 3.36, respectivamente, não podem ser obtidos por este critério, pois suas respectivas funções de influência não possuem pontos de máximo ou inflexão.

O ponto de máximo (mínimo) da função de influência é uma outra propriedade de robustez. A mesma é conhecida como “sensibilidade aos valores espúrios” (HAMPEL, 1974) e expressa o máximo efeito de um valor espúrio sobre o estimador considerado (HOAGLIN, *et al.*, 1986, página 358). Outras propriedades para robustez podem ser encontradas em HOAGLIN *et al.* (1986) e SHEVLYAKOV *et al.* (2008).

A Figura 3.61 compara os estimadores de Hampel e Welsch (para 95%). Observa-se que as suas respectivas curvas de função de influência são bem próximas. O estimador de Welsch possui menor valor para a propriedade de “sensibilidade aos valores espúrios” do que o estimador de Hampel, sendo considerado mais eficiente no tocante à minimização a influência negativa de valores espúrios na faixa do resíduo padronizado de  $-4 < \zeta < 4$ .



**Figura 3.61:** Comparação entre os estimadores de Hampel e Welsch.

Para o estimador de Welsch, o critério de detecção de valor espúrio com base na função de influência é:

- Ponto de máximo (mínimo): absoluto de  $\zeta = 2,1104$ ;
- Ponto de inflexão: absoluto de  $\zeta = 3,6554$ ;
- Pontos de inflexão da primeira derivada: absoluto de  $\zeta = 1,5659$  e  $4,9266$ ;
- Pontos de inflexão da segunda derivada: absoluto de  $\zeta = 2,8610$  e  $6,0294$ ;

### 3.4. Comentários Gerais

Apesar do desempenho superior em relação ao estimador de MQP em muitas situações, os métodos robustos para regressão ainda não são extensamente utilizados. Várias razões podem ajudar a explicar a sua não popularidade (HAMPEL *et al.* 1986). Uma possível razão é que as estimações robustas são muito mais computacionalmente intensas do que o método clássico; porém, devido ao crescente aumento da capacidade de cômputo, esta possível razão tem se tornado menos pertinente. Outra possível razão se deve ao fato de que a grande maioria dos pacotes computacionais estatísticos populares não implementou os métodos robustos. A convicção de muitos estatísticos e engenheiros, de os que métodos clássicos são robustos, pode ser considerada uma outra razão.

Em função da discussão realizada neste capítulo, recomenda-se a utilização do estimador-M tipo “*descendente*” de Welsch como forte candidato ao tratamento de dados ruidosos dentre os observados, por alguns motivos:

- O estimador-M de Welsch possui derivadas primeira e segunda contínuas;
- O estimador-M de Welsch não é constituído por partes, ou seja, não possui cláusula “se” em sua formulação, o que pode ser computacionalmente intenso em aplicações industriais de grande porte em tempo real.
- Podem-se utilizar os critérios de FARISS e LAW (1979) e de máximo da FI, se a detecção dos valores espúrios é importante ou se for necessária uma estratégia para identificar os desvios permanentes (DMEG).

É importante enfatizar, além disto, que o estimador-M de Welsch obteve melhor desempenho global no tocante à minimização do efeito negativo de valores espúrios no estudo de um sistema dinâmico com restrições não lineares realizado por PRATA *et al.* (2008a), quando comparado aos outros estimadores-M tipo “*redescending*” de Andrews, Bisquare, Cauchy, Hampel, “*Lorenziana*” e Talwar, com exceção do estimador-M de Geman-McClure, que possui baixa eficiência.

Como desvantagem da realização de RD com estimadores-M do tipo “*descendente*” existe a necessidade de utilizar um método de otimização global, determinístico ou não, durante a regressão.

## CAPÍTULO 4:

# O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

---

*“O que sabemos é uma gota, o que não sabemos é um oceano.”*

*“Se enxerguei mais longe foi porque me apoiei em ombros de gigantes.”*

Sir. Isaac Newton

O objetivo deste capítulo é desenvolver as bases para a aplicação do procedimento de reconciliação de dados num sistema de polimerização. Um descritivo do processo de polimerização, considerando seus componentes principais, também é abordado. É apresentada também a descrição do modelo fenomenológico que caracteriza o processo de polimerização industrial para produção de polipropileno em massa via catálise Ziegler Natta, constituído por um reator tanque continuamente agitado, com reciclo e purga conectado a uma extrusora.

O modelo fenomenológico é constituído por um conjunto de equações algébrico-diferenciais, não lineares, resultantes dos balanços de massa e energia. As hipóteses simplificadoras do modelo também são apresentadas, assim como as variâncias dos erros de medida e os limites de credibilidade das variáveis e dos parâmetros de interesse.

O processo é de propriedade do Grupo Quattor S.A. e está situado no pólo petroquímico de Duque de Caxias – RJ – Brasil. Este processo constitui o sistema de estudo para a aplicação do procedimento de reconciliação de dados dinâmica e não linear, com estimação simultânea dos estados e parâmetros de interesse. O resultado da reconciliação será usado para monitorar em tempo real a produção e as propriedades finais de interesse da resina polimérica produzida.

## 4.1. Motivação

Desde a descoberta, há pouco mais de cinco décadas, de que era possível obter resinas poliolefínicas com elevado grau de orientação e elevada massa molar por meio de catalisadores de coordenação (Ziegler-Natta), estes materiais (em particular os polipropilenos, polietilenos e polibutenos) ocupam lugar de destaque no mercado mundial de plásticos, tamanha a gama de aplicações em que podem ser utilizados. Um número crescente de processos e produtos vem sendo desenvolvido com o auxílio de catalisadores estereoespecíficos, para obtenção de resinas com as mais variadas propriedades (por exemplo, brilho, rigidez, resistência ao impacto, flexibilidade e transparência). Estas propriedades são responsáveis pela utilização destas resinas na indústria automobilística, de móveis, na produção de utilidades doméstica, utensílios médicos, etc (MONTENEGRO e ZAPORSKI, 1996).

O desenvolvimento de materiais poliolefínicos com características e propriedades variadas foi acompanhado, ao longo dos anos, pelo surgimento das novas gerações de catalisadores estereoespecíficos. São conhecidas seis gerações destes catalisadores, que apresentam diferentes desempenhos com relação ao grau de especificidade, atividade e controle de morfologia da resina final (MOORE e LARSON, 1996).

O polipropileno (PP) é uma resina polimérica de ampla aplicação industrial, possuindo, por isto, grande importância econômica no mercado mundial. O polipropileno, um termoplástico artificial, é um dos polímeros sintéticos mais recentes, tendo sido o primeiro termoplástico produzido industrialmente no mundo mediante o processo de polimerização estereoespecífica. O PP foi descoberto e desenvolvido no Instituto Politécnico de Milão pelo professor Giulio Natta. Giulio Natta e Karl Ziegler ganharam o Prêmio Nobel de Química em 1963 por suas descobertas no campo da química e da tecnologia dos polímeros de alta massa molar, e em particular pelo desenvolvimento da química do polipropileno (DONATO, 1972).

O PP é um material de grande importância industrial, devido à alta resistência a produtos químicos e à ação da umidade. Além disso, possui baixa densidade em relação a outros plásticos, o que favorece aplicações onde se procura reduzir o peso da peça final. Importante também é o fato de que o propeno, matéria-prima básica, pode ser

fornecido a custo relativamente baixo e em grandes quantidades a partir do craqueamento de óleos pesados. A produção nacional de polipropileno tem também uma grande importância estratégica, já que consome grandes quantidades de propeno gerado nas centrais petroquímicas a partir de nafta.

Desde a sua introdução no mercado em 1954, o polipropileno se tornou uma das mais importantes resinas termoplásticas, sendo hoje a resina termoplástica que apresenta o maior crescimento de produção e consumo (cerca de 10% ao ano). No Brasil, o polipropileno é o segundo termoplástico mais consumido, atrás das resinas de polietileno (PE). Em 1996, a produção nacional de polipropileno girava em torno de 1,5 milhões de toneladas por ano, consumindo a maior parte do propeno gerado nas centrais petroquímicas (MONTENEGRO e ZAPORSKI, 1996).

A principal motivação para o estudo destas resinas é que a produção de poliolefinas é um negócio multibilionário e de crescente demanda (CHUM e SWOGER, 2008).

Estas resinas são produzidas por uma enorme gama de processos industriais, que incluem principalmente processos de polimerização em lama a baixa pressão, processos de polimerização em massa a alta pressão (incluindo as tecnologias baseadas em reatores do tipo *loop*) e processos de polimerização em fase gasosa. Em todos os casos, o monitoramento contínuo e o controle rigoroso do processo são fundamentais, já que a competição entre os produtores de resinas é muito grande e que o mercado é muito exigente em relação ao desempenho final dos materiais. Normalmente o cliente exige que um grande conjunto de propriedades finais seja satisfeito, incluindo a processabilidade (ligada à produção), a rigidez, a resistência mecânica, o brilho, etc. Estas propriedades são controladas e monitoradas no ambiente de produção mediante complexos sistemas de avaliação laboratorial. Por isto, é comum que amostras sejam avaliadas no máximo uma vez cada 8 horas, o que pode introduzir significativos atrasos na implementação de rotinas de controle rigoroso do processo. Assim, a produção de lotes de resina fora da especificação não é incomum e faz inclusive parte da programação normal de produção das plantas industriais. Para piorar a situação, estes processos são extremamente sensíveis a pequenas variações dos níveis de impurezas das correntes de alimentação, dado que os catalisadores são muito ativos (poucos gramas de catalisador são necessários para produzir uma tonelada de produto) e muito sensíveis à presença de compostos oxigenados e nitrogenados. PINTO (1999) mostrou que os níveis de atividade de um sistema catalítico padrão poderiam variar de  $\pm 10\%$  ao longo

de uma campanha de produção e de  $\pm 20\%$  entre campanhas diferentes. O problema neste caso é que flutuações dos níveis de atividade afetam não apenas a produção, mas também as propriedades finais da resina produzida. Por todas estas razões, o desenvolvimento de esquemas que permitam o monitoramento do processo em tempo real pode exercer enorme impacto positivo sobre a operação de plantas industriais de polimerização de olefinas. Neste contexto, o desenvolvimento e a implementação de rotinas de RDSEP com DMEG podem ser extremamente benéficos para o processo, permitindo montar esquemas para monitoramento contínuo de ampla variedade de variáveis de operação em tempo real, tais como a atividade do sistema catalítico e as propriedades de resina polimérica. Além disto, como já descrito, a implementação de técnicas de RDSEP em tempo real em processos de polimerização descritos por modelos dinâmicos constitui um desafio original (ARORA e BIEGLER, 2004).

## 4.2. O Processo

Estão sendo construídas novas plantas de poliolefinas em muitos lugares do mundo e novos projetos estão em desenvolvimento. Devido a toda esta atividade de engenharia e à alta complexidade do comportamento cinético e da operação deste tipo de plantas, tomadas de decisões são muitas vezes baseadas em simulações realizadas com modelos matemáticos complexos do processo. Dentre os diferentes processos comerciais usados para a produção de poliolefinas, os processos em lama e em massa em tanques agitados constituem certamente os mais utilizados atualmente, embora o uso dos processos em fase gasosa seja crescente (MATTOS NETO e PINTO, 2001).

O processo de produção de PP em lama é normalmente conduzido em reatores tipo tanque agitado em série, usando catalisadores Ziegler-Natta de primeira e segunda geração. Embora este processo possa ser considerado antiquado, o fato é que uma quantidade significativa da produção mundial (aproximadamente 15%) de PP e PE/PP de alto impacto ainda são produzidos em plantas industriais utilizando este processo. Essas plantas possuem capacidade típica de produção girando ao redor de 120000 toneladas de PP por ano (MATTOS NETO e PINTO, 2001).

O processo de polimerização de PP em massa é um processo em lama, no qual o diluente é o próprio monômero. Podem ser usados reatores tubulares do tipo *loop* ou reatores tanque agitado em combinação com catalisadores Ziegler-Natta de quarta geração ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2+\text{PEEB}+\text{TEA}$ ), onde PEEB, para-etoxi-etil-benzoato, é o doador de elétrons, e TEA, tri-etil-alumínio, é o co-catalisador. Estes catalisadores permitem a produção de partículas de polímero com características morfológicas controladas. Devido aos altos níveis de atividade catalítica desses sistemas de reação, não é necessária a remoção do catalisador do polímero final. O comportamento cinético deste catalisador foi detalhadamente estudado por MATTOS *et al.* (2001; 2002). No mundo todo existem aproximadamente 20 plantas produtoras de PP usando esta moderna tecnologia. A capacidade de uma planta que utiliza este processo gira em torno de 150000 a 300000 toneladas por ano (MATTOS NETTO e PINTO, 2001).

Na tecnologia LIPP (*Liquid Pool Polymerization*) um único reator tanque agitado é utilizado. Não há alimentação de diluente no reator e o polímero sólido é suspenso na fase líquida do monômero. A vantagem principal da polimerização em massa reside na não utilização de um solvente para a suspensão do polímero (o próprio monômero funciona como meio de suspensão), evitando, deste modo, a necessidade de separar o polímero de um solvente. O calor de polimerização é removido mediante a condensação do propeno evaporado e pela corrente de reciclo externo. A distribuição de massas molares é controlada com alimentação de hidrogênio (agente de transferência de cadeia) e as pressões de operação são maiores que na tecnologia em fase lama. É muito importante nesta tecnologia o controle do teor de sólidos (que define as condições de escoamento e troca térmica da lama), da concentração de propano líquido (que define o teor de inerte no meio líquido diluente) e a quantidade total de solúveis no produto. Um aumento na quantidade total de solúveis indica um controle ineficiente do grau de isotaticidade. Variações na concentração líquida de propano podem prejudicar a produtividade do polímero e causar modificações na qualidade da resina produzida (MATTOS NETO e PINTO, 2001).

No processo de polimerização em massa, aqui estudado, o monômero propeno (contaminado por propano) é alimentado na fase líquida. O catalisador Ziegler-Natta, o co-catalisador (TEA), o doador de elétrons (PEEB) e outros agentes são introduzidos mediante uma corrente de alimentação em fase líquida. A corrente de saída do reator é composta basicamente de propano, propeno (monômero não reagido) e polipropileno (o catalisador e demais aditivos sólidos ficam diluídos na massa de PP, sem necessidade de

purificação adicional). A lama passa inicialmente por um sistema de separação, onde o polímero é separado dos demais componentes por meio de redução súbita e pronunciada da pressão de operação. Os gases retirados deste sistema (chamado de filtro) são então recirculados para o reator. A alimentação efetiva do reator consiste em uma combinação de propeno novo e propeno recirculado. A alimentação de propeno novo é constituída de propeno grau-polímero, com grau de pureza superior a 99%. O percentual restante corresponde em sua maior parte a propano, que é inerte e não participa da reação, mas diminui a concentração de propeno no reator, precisando ser removido do meio reacional para preservar o rendimento do sistema catalítico. Isto é conseguido mediante purga periódica de uma pequena fração dos gases que são recirculados.

As resinas produzidas em um processo de polimerização são aprovadas por rotinas industriais de controle de qualidade somente se satisfazem um conjunto de especificações. No caso particular das resinas comerciais de PP, essas especificações são normalmente definidas em termos do índice de fluidez ( $MI$ ) e da fração de extraíveis em xileno ( $XS$ ).

Desta forma, é muito importante nesta tecnologia o controle do teor de sólidos, da concentração de propano líquido ( $C_a$ ) e de duas propriedades finais da resina produzida ( $MI$  e  $XS$ ). Aumentos em  $XS$  indicam controle pobre do grau de isotaticidade. Variações na  $C_a$  podem prejudicar a produtividade de polímero e modificar a qualidade final da resina. Assim, a  $C_a$  na corrente de reciclo é mantida em torno de 10%, pela manipulação da vazão de purga.

Como o catalisador é muito sensível a contaminantes, a planta experimenta freqüentes flutuações dos níveis de atividade, que também perturbam a qualidade do material produzido. Essas incertezas podem ser representadas em termos de dois parâmetros que descrevem a atividade catalítica: as constantes cinéticas de transferência de hidrogênio ( $C$ ) e de reação ( $K_p$ ). As taxas de transferência de cadeia espontânea ( $\gamma$ ) e de desativação catalítica ( $K_d$ ) são consideradas conhecidas e mantidas fixas durante o monitoramento.

O processo resulta em polímero de alto grau de isotaticidade (cerca de 98% de diádes isotáticas) e  $MI$  na faixa de 1 a 80 g/ 10min. O tempo característico deste processo é de aproximadamente 1h.

Foi observado na prática que a drenagem de líquido condensado nos compressores do gás de reciclo provoca a formação de uma mistura fumegante, quando o líquido drenado entra em contato com o ar. Como essa é uma característica marcante

dos compostos de alquil-alumínio, admitiu-se que parte do TEA recircula no processo com a corrente de reciclo (SILVA e PINTO 1999b). Os autores realizaram estudos de simulação e verificaram que o fator de recirculação de TEA na corrente de reciclo pode exercer grande influência sobre o comportamento dinâmico e estacionário do processo e sobre a qualidade final da resina produzida. Assim, é fundamental a identificação deste fator para o bom entendimento do processo de polimerização. Observa-se ainda que a razão TEA/PEEB pode apresentar dinâmica lenta ou rápida, a depender do valor do fator de recirculação de TEA e das vazões praticadas para a corrente de purga. Foi verificado que para fatores maiores que 0,2 a política de operação da corrente de purga pode exercer grande influência sobre o comportamento estacionário e dinâmico da reação. Foi observado ainda que para fatores maiores que 0,2 a modificação simultânea das vazões de alimentação de TEA e da corrente de purga pode induzir o aparecimento de comportamentos dinâmicos mais complexos, como *overshoots*. Sabe-se que a razão TEA/PEEB é fundamental para o controle do *XS* da resina final produzida. Em geral, o aumento do *XS* provoca redução de rigidez do material, por estar relacionado ao aumento da fração de material atático na resina final.

A compreensão formal das respostas dinâmicas de *XS* frente a mudanças das condições de operação no processo LIPP tem ainda que ser atingida. Isto é muito importante, porque o *XS* é uma propriedade final chave da resina polimérica produzida. Então, compreender a dinâmica de *XS* é importante para o desenvolvimento de esquemas de controle avançados e automatização do processo LIPP. No universo da tecnologia LIPP, geralmente acredita-se que é difícil modelar a dinâmica de *XS* por causa da lentidão e do comportamento fortemente não-linear das trajetórias (SILVA e PINTO, 1999a), sendo que o controle adequado de *XS* em tempo real é um dos problemas mais relevantes do processo LIPP. Neste sentido OLIVEIRA JÚNIOR e PINTO (1999), baseados em dados coletados nos meses de setembro e outubro de 1998 na planta de Duque de Caxias, desenvolveram um modelo dinâmico para *XS* com base nos dados históricos de laboratório. Entretanto, este modelo não será utilizado neste trabalho, uma vez que *XS* não é medido em linha e em tempo real; logo, esta variável não pode ser reconciliada.

Nos trabalhos de PRATA (2005), PRATA *et al.* (2006) e OLIVEIRA JÚNIOR (2006) os dados medidos de *XS* eram, na verdade, dados disponibilizados no sistema com base em um filtro de ordem zero, determinado em função de valores antigos de *XS* analisados em laboratório.

Já a variável  $MI$  é medida em linha e tempo real por um reômetro localizado na saída da extrusora, a jusante do reator, na qual pode ser introduzido peróxido orgânico, que eleva o valor desta variável por craqueamento. Por isto, a equação de  $MI$  originalmente desenvolvida por LATADO *et al.* (2001) e utilizada por PRATA *et al.* (2006), que infere  $MI$ , foi modificada por PRATA *et al.* (2007) com base no trabalho de OLIVEIRA *et al.* (2006), utilizando mais de 200 dados experimentais para predição do  $MI$  após craqueamento. Este modelo é utilizado neste trabalho para descrever o comportamento da propriedade final da resina polimérica produzida.

A Figura 4.1 ilustra o sistema de polimerização em massa estudado.

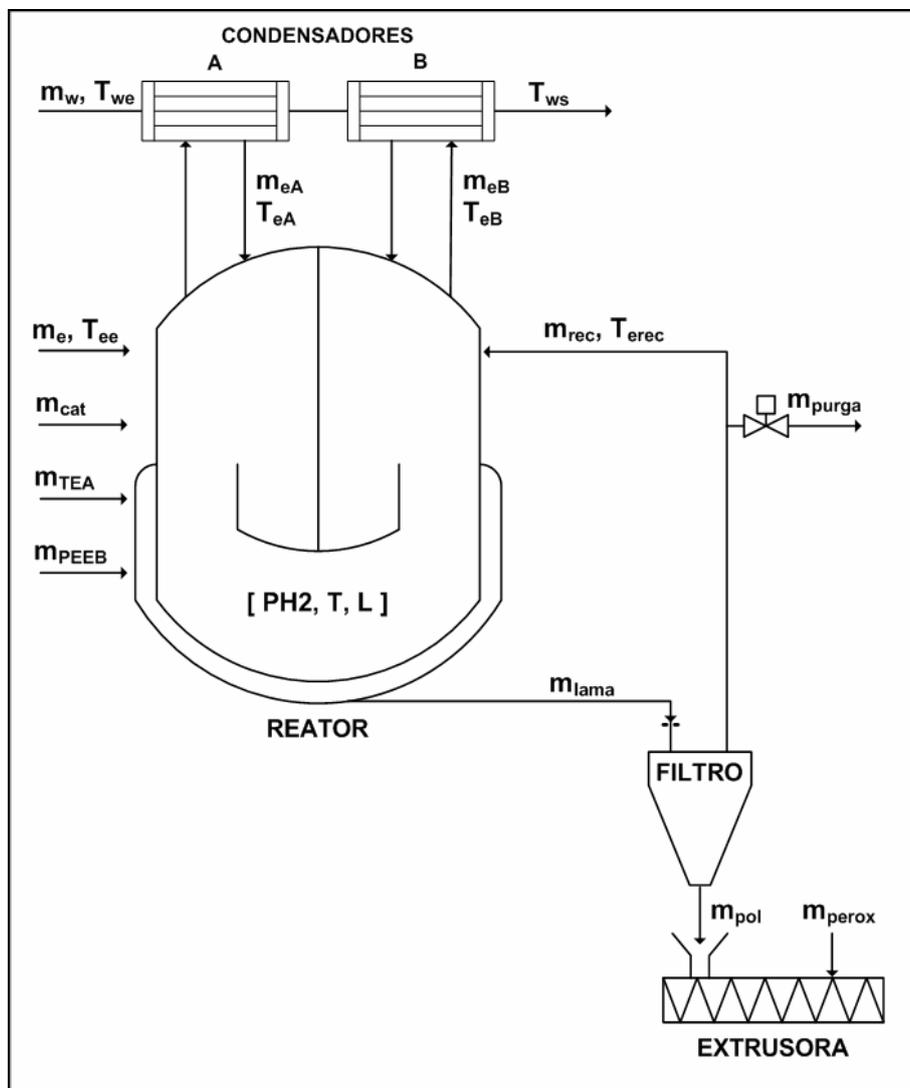


Figura 4.1: Diagrama simplificado do reator de polimerização, com reciclo e purga.

### 4.3. O Modelo

Os balanços de massa e energia que constituem o modelo fenomenológico podem ser obtidos com base no diagrama simplificado do processo apresentado na Figura 4.1.

#### 4.3.1. Hipóteses simplificadoras

- Sistema reacional constituído de três fases (gasosa, líquida e sólida), as quais estão em equilíbrio termodinâmico;
- Reator isotérmico (restrição operacional);
- Reações ocorrem na fase sólida;
- 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;
- Aditividade de volumes;
- Mistura perfeita e ideal (calor de mistura igual a zero);
- Distribuição do tempo de residência idêntica à do CSTR ideal;
- Dinâmica desprezível nos tubos e conexões;
- Não é considerado o acúmulo de massa no filtro e no divisor de corrente;
- Não é considerada existência de propano e propeno na corrente de polímero produzido ( $m_{pol}$ );
- Não é considerada existência de polímero, PEEB e Catalisador na corrente de reciclo ( $m_{rec}$ );
- Considera-se que pode haver fração de TEA na corrente de reciclo;
- Não é considerado o efeito de borbulhamento durante a medição do nível do reator;
- O trabalho do eixo efetuado pelo sistema de mistura é considerado desprezível;
- Os termos relativos às energias cinética e potencial são desprezíveis.

### 4.3.2. Equações do Modelo

O modelo fenomenológico foi desenvolvido por PRATA *et al.* (2006) e modificado por PRATA *et al.* (2008d) e pode ser descrito como:

**Balço de massa para o propeno:**

$$\frac{dPe}{dt} = m_e \cdot (1 - w_a) - R_{pol} - \left( \frac{Pe}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga} \quad (4.1)$$

**Balço de massa para o propano:**

$$\frac{dPa}{dt} = m_e \cdot w_a - \left( \frac{Pa}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{purga} \quad (4.2)$$

**Balço de massa para o polímero (polipropileno):**

$$\frac{dPol}{dt} = R_{pol} - m_{pol} \quad (4.3)$$

Nas Equações (4.1), (4.2) e (4.3), **Pe**, **Pa** e **Pol** são respectivamente as massas de propeno, propano e polímero no reator. A fração mássica de propano na corrente de propeno é designada por  $w_a$ . A taxa de formação de polímero é designada por  $R_{pol}$ . A vazão de alimentação de propeno fresco é designada por  $m_e$ , a vazão de purga é representada por  $m_{purga}$  e  $m_{pol}$  é a vazão de polipropileno produzido.

**Balço de massa para a TEA:**

$$\frac{dTEA}{dt} = m_{TEA} - \alpha \cdot \left( \frac{TEA}{Pe + Pa} \right) \cdot m_{purga} - (1 - \alpha) \cdot \left( \frac{TEA}{Pol} \right) \cdot m_{pol} \quad (4.4)$$

Na Equação (4.4), **TEA** é a massa de TEA no reator,  $m_{TEA}$  é a vazão de alimentação de TEA e  $\alpha$  é o fator de reciclo de TEA.

**Balço de massa para o PEEB:**

$$\frac{dPEEB}{dt} = m_{PEEB} - \left( \frac{PEEB}{Pol} \right) \cdot m_{pol} \quad (4.5)$$

Na Equação (4.5), **PEEB** é a massa de PEEB no reator e  $m_{PEEB}$  é a vazão de alimentação de PEEB.

**Balço de massa para o catalisador:**

$$\frac{dCat}{dt} = m_{cat} - \left( \frac{Cat}{Pol} \right) \cdot m_{pol} - K_d \cdot Cat \quad (4.6)$$

Na Equação (4.6), **Cat** é a massa de catalisador no reator,  $m_{cat}$  é a vazão de alimentação de catalisador e  $K_d$  é a constante de desativação do sítio catalítico.

**Balço de massa global no divisor de corrente, expresso em função de  $m_{lama}$ :**

$$m_{lama} = \frac{m_{rec} + m_{purga}}{1 - w_{pol}} \quad (4.7)$$

Na Equação (4.7),  $m_{lama}$  é a vazão de retirada de lama do reator,  $m_{rec}$  é a vazão de reciclo e  $w_{pol}$  é a fração mássica de polímero na lama.

**Equação para a corrente de polímero produzido:**

$$m_{pol} = m_{lama} \cdot w_{pol} \quad (4.8)$$

**Equação para a fração mássica de polímero:**

$$w_{pol} = \frac{Pol}{Pe + Pa + Pol + Cat + TEA} \quad (4.9)$$

Não foi considerada a massa de PEEB no cálculo da fração mássica de polímero na lama, pois, além da massa de **PEEB** ser muito menor do que a soma das massas de **Pe**, **Pa** e **Pol**, isto torna o cálculo de PEEB na condição inicial, descrito na Equação (4.31), mais simples.

**Equação para a massa total no reator:**

$$M = Pe + Pa + Pol + Cat + TEA + PEEB \quad (4.10)$$

**Equação para a concentração de propano na corrente de reciclo:**

$$Ca = \frac{Pa}{Pa + Pe} \quad (4.11)$$

**Equação da taxa de produção de polímero:**

$$R_{pol} = \frac{K_p \cdot Cat \cdot Pe}{M} \quad (4.12)$$

Na Equação (4.12),  $K_p$  é a constante cinética de reação.

**Equação para índice de fluidez:**

$$MI = K_0 \cdot (M_w^{ac})^\lambda + \beta \cdot \frac{m_{perox}}{m_{pol}} \quad (4.13)$$

Na Equação (4.13),  $K_0$ ,  $\lambda$  e  $\beta$  são parâmetros,  $m_{perox}$  é a vazão de peróxido na extrusora e a massa molar média em massa acumulado ( $M_w^{ac}$ ) é dado por:

$$M_w^{ac} = PD \cdot M_n^{ac} \quad (4.14)$$

Na Equação (4.14),  $PD$  é o índice de polidispersão.

Por sua vez, a massa molar média em número acumulado ( $M_n^{ac}$ ) é dada por:

$$M_n^{ac} = \frac{Pol}{N} \quad (4.15)$$

O número de moles totais de polímero no reator ( $N$ ) é obtido pela integração da sua equação de balanço.

$$\frac{dN}{dt} = \frac{R_{pol}}{M_n^I} - \frac{m_{pol}}{M_n^{ac}} \quad (4.16)$$

Admitindo-se que o mecanismo de polimerização inclui as etapas clássicas de iniciação, propagação e que a transferência de cadeia para o hidrogênio controla a massa molar de resina, é possível escrever a massa molar média em número instantâneo ( $M_n^I$ ) como,

$$M_n^I = \frac{PMPe}{\gamma + C \cdot \left( \frac{Pe}{Pa + Pe} \right)} \quad (4.17)$$

onde  $\gamma$  é a taxa de transferência de cadeia espontânea, uma constante próxima de zero que relaciona as constantes cinéticas de transferência de cadeia para o monômero e a constante cinética de propagação, e  $C$  é uma constante que relaciona a constante cinética de transferência de cadeia para o hidrogênio e a constante cinética de propagação.  $PMPe$  é a massa molar do propeno (monômero) e  $PH_2$  é a pressão parcial de hidrogênio no reator.

A seguinte restrição de volume tem que ser ainda satisfeita durante a modelagem do reator.

$$V = \left( \frac{Pa}{\rho_a(T)} + \frac{Pe}{\rho_e(T)} + \frac{Pol}{\rho_{pol}(T)} \right) \quad (4.18a)$$

Na Equação (4.18a),  $V$  é o volume do reator e  $\rho_a$ ,  $\rho_e$  e  $\rho_{pol}$  são respectivamente as densidades de propano, propeno e polímero, em função da temperatura do reator  $T$ .

O volume na unidade industrial é calculado a partir do nível do reator ( $L$ ) segundo o equacionamento:

$$V(L) = -5.8400 \cdot 10^{-2} \cdot (L)^3 + 1.0678 \cdot 10^1 \cdot (L)^2 + 9.5306 \cdot 10^2 \cdot (L) + 2771.8 \quad (4.19)$$

As densidades  $\rho_a$ ,  $\rho_e$  e  $\rho_{pol}$  foram obtidas por meio das equações abaixo em função da temperatura do reator ( $T$ ):

#### Densidade do propeno:

$$\rho_e(T) = -1.0878 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 4.7376 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6.0683 \cdot 10^{-2} \quad (4.20)$$

#### Densidade do propano:

$$\rho_a(T) = -9.2551 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3.9340 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.4448 \cdot 10^{-1} \quad (4.21)$$

### Densidade do polímero (polipropileno):

$$\rho_{pol}(T) = -2.0888 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 9.5767 \cdot 10^{-4} \cdot T + 8.0950 \cdot 10^{-1} \quad (4.22)$$

Com as hipóteses previamente adotadas, o balanço de energia transiente assume a forma apresentada a seguir.

### Cálculo da troca térmica nos condensadores

$$Q_e = m_{eA} \cdot \lambda_e(T) + m_{eA} \cdot C_{p_e}(T) \cdot (T - T_{eA}) + m_{eB} \cdot \lambda_e(T) + m_{eB} \cdot C_{p_e}(T) \cdot (T - T_{eB}) \quad (4.23)$$

Na Equação (4.23),  $m_{eA}$ ,  $m_{eB}$ ,  $T_{eA}$  e  $T_{eB}$  são vazões de refluxo e temperatura das correntes de propeno dos condensadores de topo.  $\lambda_e$  é o calor latente de vaporização do propeno e  $C_{p_e}$  e  $C_{p_a}$  são as capacidades caloríficas de propeno e propano, respectivamente.

### Balanço de energia no reator

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m_e \cdot C_{p_e}(T) \cdot (T_{ee} - T) + m_{rec} \cdot C_{p_e}(T) \cdot (T_{erec} - T) + (-\Delta H) \cdot R_{pol} - Q_e}{(Pa \cdot C_{p_a}(T) + Pe \cdot C_{p_e}(T) + Pol \cdot C_{p_{pol}}(T))} \quad (4.24)$$

Na Equação (4.24),  $C_{p_{pol}}$  é a capacidade calorífica do polímero,  $T_{ee}$  e  $T_{erec}$  são as temperaturas de correntes de entrada e reciclo de propeno e  $\Delta H$  é calor de reação.

### Cálculo para a temperatura de água na saída dos condensadores

O calor de 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 descrita por:

$$T_{ws} = \frac{Q_e + m_w \cdot C_{p_w}(T) \cdot T_{we}}{m_w \cdot C_{p_w}(T)} \quad (4.25)$$

Na Equação (4.25),  $C_{p_w}$  é a capacidade calorífica da água,  $m_w$  e  $T_{we}$  são, respectivamente, a vazão e a temperatura de entrada de água no trocador de calor de topo.

O calor latente  $\lambda_e$  e as capacidades caloríficas  $Cp_e$ ,  $Cp_a$  e  $Cp_w$  foram obtidas de MATTOS NETO e PINTO (2000) e  $Cp_{pol}$  foi obtido de WILKINSON e DOLE (1962), todos como função da temperatura do reator ( $T$ ), descritas na forma indicada a seguir.

**Cálculo do calor latente de vaporização do propeno:**

$$\lambda_e(T) = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{4.1855} \cdot \left( \frac{2.6380 \cdot 10^{-7}}{PMP_e} \right) \cdot \left( 1 - \frac{T}{364.9} \right)^{0.37261} \quad (4.26)$$

**Cálculo do calor específico do propeno:**

$$Cp_e(T) = \frac{1.98685 \cdot 10^{-3}}{\left( 1 - \frac{T}{364.9} \right)} + 0.646454 - 0.846918 \left( 1 - \frac{T}{364.9} \right) + 1.3177 \left( 1 - \frac{T}{364.9} \right)^2 - 3.00842 \left( 1 - \frac{T}{364.9} \right)^3 + 14.04220 \left( 1 - \frac{T}{364.9} \right)^4 - 17.4783 \left( 1 - \frac{T}{364.9} \right)^5 \quad (4.27)$$

**Cálculo do calor específico do propano:**

$$Cp_a(T) = \frac{2.14927 \cdot 10^{-3}}{\left( 1 - \frac{T}{364.83} \right)} + 0.615654 - 0.43216 \left( 1 - \frac{T}{364.83} \right) + 0.2980664 \left( 1 - \frac{T}{364.83} \right)^2 - 0.724132 \left( 1 - \frac{T}{364.83} \right)^3 + 1.4983 \left( 1 - \frac{T}{364.83} \right)^4 - 0.8226722 \left( 1 - \frac{T}{364.83} \right)^5 \quad (4.28)$$

**Cálculo do calor específico do polímero:**

$$Cp_{pol}(T) = 0.3669 + 0.00242(T - 273.15) \quad (4.29)$$

**Cálculo do calor específico da água:**

$$Cp_w(T) = 3.6653 - 2.77195 \cdot 10^{-2} \cdot T + 1.07756 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1.87210 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 1.24269 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 \quad (4.30)$$

Um modelo dinâmico rigoroso deste processo envolve um sistema de equações algébricas e diferenciais de considerável dimensão, cuja complexidade torna seu uso

inviável para RDESP em tempo real. Por isto, foi desenvolvido e implementado o modelo dinâmico simplificado do processo como apresentado. Como será mostrado, o modelo é apropriado para o fim ao qual se destina. O modelo envolve 16 variáveis entrada ( $m_e, m_{rec}, m_{cat}, m_{TEA}, m_{PEEB}, m_{purga}, m_{eA}, m_{eB}, m_w, m_{perox}, T_{ee}, T_{rec}, T_{eA}, T_{eB}, T_{we}, PH_2$ ), todas medidas; 3 variáveis de estado medidas ( $MI, L, T$ ); 3 variáveis de saída, funções dos estados e entradas ( $C_a, m_{pol}, T_{ws}$ ), todas medidas; 7 condições iniciais para cada janela móvel ( $Pe_0, Pa_0, Cat_0, TEA_0, N_0, L_0, T_0$ ), desconhecidas e estimadas como parâmetros ( $L_0$  e  $T_0$  são medidos, mas devem ser ajustados no primeiro tempo da janela móvel para serem obtidas as estimativas para ambos a cada tempo de amostragem com auxílio do modelo); 2 parâmetros de processo ( $K_p, C$ ), desconhecidos, como também são desconhecidas as condições iniciais de cada janela variantes no tempo.

Em outras palavras, a cada janela de amostragem, o modelo é atualizado com os valores destes dois parâmetros  $K_p$  e  $C$  e das condições iniciais, para adaptarem-se às condições operacionais, resultando em um monitoramento mais preciso. Todas as demais variáveis não medidas ( $m_{lama}, M, M_n^I, M_n^{ac}, M_w^{ac}, Q_e, R_{pol}, V, w_{pol}$ ) são observáveis e todos os demais parâmetros ( $\alpha, \beta, \Delta H, \gamma, \lambda, K_0, K_d, PD, w_a$ ) são considerados conhecidos e seus valores são mantidos fixos, como apresentado na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Valores dos parâmetros fixos no modelo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
$K_0$	$2,26 \cdot 10^{18}$	$[g \cdot 10min^{-1}/(kg/kmol)^\lambda]$
$K_d$	2,00	$[h^{-1}]$
$PD$	3,50	[adimensional]
$w_a$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	[kg/kg]
$\alpha$	0,002	[adimensional]
$\beta$	$6,50 \cdot 10^4$	$[g \cdot 10min^{-1}]$
$\Delta H$	$5,94 \cdot 10^2$	[kcal/kg]
$\gamma$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	[adimensional]
$\lambda$	-3,242	[adimensional]

A condição inicial para a massa de polímero (arbitrada, pois poderia ser considerada tanto a massa de propano ou de propeno) é calculada através da Equação (4.18a), expressa da forma,

$$Pol_0 = V(L_0) - \frac{\left( \frac{Pa_0}{\rho_a(T_0)} + \frac{Pe_0}{\rho_e(T_0)} \right)}{\rho_{pol}(T_0)} \quad (4.18b)$$

uma vez que as densidades são obtidas por meio do ajuste da condição inicial da temperatura ( $T_0$ ), o volume do reator é obtido em função da condição inicial do nível do reator ( $L_0$ ) e das condições iniciais das massas de propano ( $Pa_0$ ) e propeno ( $Pe_0$ ).

De acordo com o estudo de classificação de variáveis realizado por OLIVEIRA JÚNIOR (2006), neste reator, a condição inicial para a massa de  $PEEB_0$  no reator deve ser fornecida, para que haja redundância suficiente para a observabilidade do sistema. Admite-se que o teor inicial de  $PEEB_0$  pode ser obtido em condições estacionárias, por:

$$PEEB_0 = \frac{(Pa_0 + Pe_0 + Pol_0 + Cat_0 + TEA_0) \cdot m_{PEEB}}{m_{lama}} \quad (4.31)$$

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os limites para parâmetros (incluindo condições iniciais) e variáveis de entrada, respectivamente. A Tabela 4.2 apresenta também as estimativas iniciais para os parâmetros, sendo considerados como condições iniciais das variáveis de entrada seus respectivos valores medidos. Com condições iniciais, parâmetros e variáveis de entrada e com o auxílio do modelo fenomenológico são obtidas as estimativas para as variáveis de estado e saída a cada instante de tempo.

**Tabela 4.2:** Limites e estimativas iniciais para condições iniciais e parâmetros.

Parâmetro ou Condição inicial	Limite inferior	Limite superior	Estimativa inicial
$K_p$	$1,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^4$
$C$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$
$Pe_0$	$1,00 \cdot 10^4$	$4,00 \cdot 10^4$	$3,00 \cdot 10^4$
$Pa_0$	$1,00 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^4$	$9,00 \cdot 10^3$
$Cat_0$	0,000	$1,00 \cdot 10^1$	$2,50 \cdot 10^0$
$TEA_0$	0,000	$1,00 \cdot 10^1$	$2,50 \cdot 10^0$
$L_0$	$1,00 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^2$	$6,50 \cdot 10^2$
$N_0$	0,000	$1,00 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^{-1}$
$T_0$	$3,00 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$	$3,31 \cdot 10^2$

De um modo geral, as estimativas iniciais mostraram-se eficazes para todos os conjuntos de dados reais avaliados anteriormente por PRATA (2005) e PRATA *et al.* (2006), quando foram utilizados métodos de otimização determinísticos. Estas estimativas iniciais podem ser utilizadas para a primeira janela móvel, durante o monitoramento, sendo as estimativas iniciais das próximas janelas atualizadas com as estimativas finais obtidas para as janelas anteriores. Estas estimativas iniciais também podem ser atribuídas à primeira partícula do método de otimização do enxame de partículas, no lugar de ser calculada aleatoriamente com base nos limites das mesmas.

**Tabela 4.3:** Limites de credibilidade para as variáveis de entrada.

Variável	Limite inferior	Limite superior	Unidade
$PH_2$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^1$	[atm]
$m_e$	$1,00 \cdot 10^4$	$3,50 \cdot 10^4$	[kg/h]
$m_{rec}$	$1,00 \cdot 10^4$	$3,50 \cdot 10^4$	[kg/h]
$m_{cat}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^1$	[kg/h]
$m_{TEA}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^1$	[kg/h]
$m_{PEEB}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^1$	[kg/h]
$m_{purga}$	0,00	$2,00 \cdot 10^3$	[kg/h]
$m_{perox}$	0,00	$1,00 \cdot 10^1$	[kg/h]
$m_{eA}$	$1,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^6$	[kg/h]
$m_{eB}$	$1,00 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^6$	[kg/h]
$m_w$	$1,00 \cdot 10^5$	$2,00 \cdot 10^6$	[kg/h]
$T_{ee}$	$2,80 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$	[K]
$T_{erec}$	$2,80 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$	[K]
$T_{eA}$	$2,80 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$	[K]
$T_{eB}$	$2,80 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$	[K]
$T_{we}$	$2,80 \cdot 10^2$	$3,50 \cdot 10^2$	[K]

### Balço de massa para o XS

De acordo com SILVA e PINTO (1999a) e OLIVEIRA JÚNIOR e PINTO (1999), foram utilizados dados coletados durante 5 dias de operação contínua, após a introdução de pequenas perturbações na razão TEA/PEEB, alimentada ao processo com

o intuito de investigar as principais características das respostas dinâmicas de XS frente a essas perturbações. Foi então possível obter a seguinte expressão dinâmica para XS, em função desta razão,

$$\frac{d(XS)}{dt} = \frac{R_{pol}}{Pol} \cdot \left[ XS^R + K_{xs} \cdot \left( \frac{TEA}{PEEB} - 1 \right) - XS \right] \quad (4.32)$$

onde  $XS^R$  é o valor de referência dos materiais extraíveis em xileno e  $K_{XS}$  é um parâmetro que representa um ganho linear. Esta equação pode ser usada para fins de reconciliação, desde que os parâmetros  $XS^R$  e  $K_{XS}$  e uma medida em linha e em tempo real estejam disponíveis, seja por um instrumento físico ou por um sensor virtual. Esta estratégia é implementada e analisada no Apêndice I, quando a medida de XS é monitorada em linha e em tempo real com auxílio de um equipamento de ressonância magnética de baixa intensidade.

#### 4.4. Caracterização das Variâncias dos Erros de Medida

O procedimento utilizado para estimar as variâncias (os erros de medida foram considerados não correlacionados) consiste em identificar uma situação de estado estacionário para cada variável ao longo de um intervalo histórico de tempo e calcular sua variância neste período. O estado estacionário é identificado quando a autocorrelação entre pontos afastados por 5 minutos de amostragem é menor do que 0,5 (SCHWAAB e PINTO, 2007). Evita-se assim que se introduzam flutuações provocadas por perturbações dinâmicas na caracterização das variabilidades naturais do processo.

Para cada variável medida do processo foram escolhidos 10 intervalos históricos de 3h (37 amostragens de 5 minutos) durante o ano de 2007, que atendiam a condição de estado estacionário estabelecida. A variância foi estimada pela MADn, para cada intervalo e para cada variável, sendo então obtidos os valores médios apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Variâncias para as variáveis medidas do processo de polimerização

Variável	Variância **
$PH_2$	$5,000 \cdot 10^{-3}$
$m_e$	$3,600 \cdot 10^5$
$m_{rec}$	$3,600 \cdot 10^5$
$m_{purga}$	$3,600 \cdot 10^2$
$m_{cat}$	$2,500 \cdot 10^{-3}$
$m_{TEA}$	$2,500 \cdot 10^{-3}$
$m_{PEEB}$	$2,500 \cdot 10^{-3}$
$m_{eA}$	$4,000 \cdot 10^6$
$m_{eB}$	$4,000 \cdot 10^6$
$m_w$	$4,000 \cdot 10^8$
$m_{perox}$	$2,500 \cdot 10^{-3}$
$T_{ee}$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$T_{erec}$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$T_{eA}$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$T_{eB}$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$T_{we}$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$C_a$	$2,500 \cdot 10^{-7}$
$m_{pol}$	$3,600 \cdot 10^5$
$L$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$MI$	$5,000 \cdot 10^{-2}$
$T$	$5,000 \cdot 10^{-1}$
$T_{ws}$	$5,000 \cdot 10^{-1}$

\*\* A unidade da variância é o quadrado da unidade da variável correspondente.

## CAPÍTULO 5:

# MONITORAMENTO EM TEMPO REAL

---

*“O tempo é a imagem móvel da eternidade imóvel.”*

Platão

*“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”*

Cora Coralina

Uma vez entendido o problema de retificação de dados, o processo e o modelo fenomenológico que o representa, deve ser entendido também como são obtidos os dados medidos em linha para o monitoramento em tempo real do sistema de polimerização analisado. Além disso, é necessário também descrever a sistemática proposta e implementada com base na estrutura do sistema de aquisição de dados desenvolvido.

### 5.1. O sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados deve ser capaz de coletar e armazenar os dados em uma matriz (janela móvel) para serem reconciliados. Neste processo, em função do cenário industrial disponível, isto não pode ser feito diretamente do SDCD. Os dados medidos são, então, enviados do SDCD pelo sistema de gerenciamento de Informações de Processo (PI) para uma planilha EXCEL<sup>®</sup>, rodando no sistema operacional Windows<sup>®</sup> (versão XP).

Desta maneira, a estrutura computacional, apresentada na Figura 5.1, está escrita em VBA para EXCEL<sup>®</sup>, com exceção de ESTIMA-R (FORTRAN executável), pacote computacional, desenvolvido especificamente no presente trabalho, para reconciliação

robusta de dados, estimação dos estados não medidos, estimação de parâmetros do processo e detecção dos múltiplos erros grosseiros (valores espúrios e desvios sistemáticos). O nome ESTIMA-R é uma homenagem ao pacote computacional ESTIMA (NORONHA *et al.*, 1993), sendo utilizada a extensão “R” de robusto.

Faz-se necessário também escrever a saída em EXCEL<sup>®</sup>, pois ainda não é permitido transmitir o arquivo de saída para o SDCD.

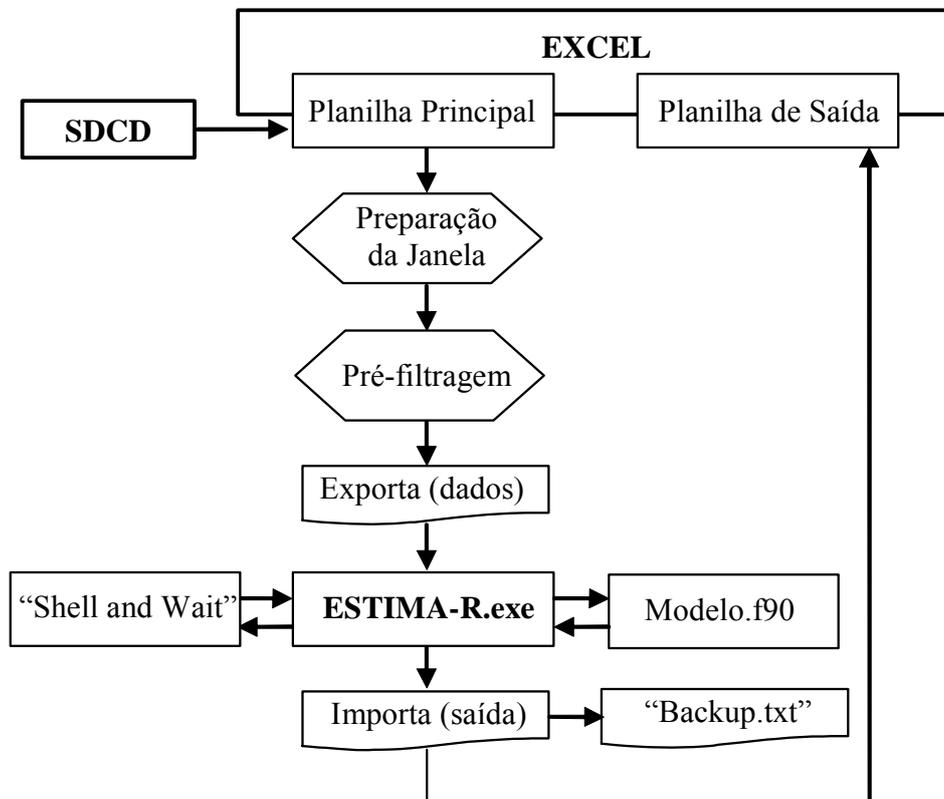
A “planilha principal” controla os tempos de amostragem e o fluxo de dados entre os diferentes módulos. Nesta planilha é formada uma janela de dados com base nos *Tags* dos instrumentos e no tempo corrente, disponível no relógio do sistema operacional sincronizado com o SDCD.

Primeiramente a rotina “preparação da janela” organiza os dados na atual janela móvel a partir do SDCD-PI, que também acerta as unidades das variáveis, se necessário. A cada nova amostragem, o último ponto do conjunto é descartado e o mais recente é inserido (estratégia de solução para problemas dinâmicos, baseada em janelas móveis). A janela móvel tem dimensão H por NV, onde H é o número de amostragens (tamanho da janela móvel) e NV é o número de variáveis medidas, incluindo as variáveis de entrada, saída e estado. A aquisição é feita de 5 em 5 minutos (1/12 do tempo característico do processo), em tempos múltiplos de 5. Mesmo que no início o programa seja acionado fora deste sincronismo, por exemplo; as 13:56, ele irá esperar até as 14:00 e a partir daí anexar dados à janela até que esta esteja completa.

Como os dados medidos enviados do SDCD pelo PI para as células da planilha principal do EXCEL podem estar corrompidos, por exemplo, com valores “em branco/vazio”, “#Valor!”, “Bad Input” e “Shutdown”, os mesmos precisam ser tratados. Este tratamento é realizado na sub-rotina “pré-filtragem”, que verifica se estes dados são não numéricos e em caso positivo usa um filtro de ordem zero para substituir os valores inconsistentes, exceto se esta célula representar o primeiro ponto da janela móvel. Neste caso é usado um valor pré-estabelecido.

A janela válida é então exportada como arquivo de dados (dados.txt), que é lido pelo código ESTIMA-R. Durante a execução do código ESTIMA-R o módulo “*Shell and Wait*” é usado para interromper o código VBA até que o problema de RDESP e DMEG esteja completamente resolvido. Uma vez terminado, o programa ESTIMA-R escreve o arquivo de texto de saída (saída.txt). O arquivo de saída é então importado para a planilha de saída (resultados) e escrito no arquivo de texto já existente “Backup.txt”.

O sistema de aquisição foi desenvolvido de maneira simples para facilidade de operação dos operadores da planta industrial. Em caso de mudança no processo, basta reescrever a rotina “modelo.f90” em FORTRAN e introduzir ou remover os códigos das variáveis a serem utilizadas, oriundas do SDCD-PI, no cabeçalho da planilha principal. Não obstante, os valores para os limites dos parâmetros e das variáveis e suas respectivas variâncias também deverão ser modificados nos arquivos de texto “limites.txt” e “variâncias.txt”. O Tamanho da janela e o número de parâmetros ou variáveis modificados também devem ser alterados no arquivo “entrada.txt”. A estrutura não precisa ser modificada. Por isto, preferiu-se organizar a mesma com arquivos tipo \*.txt de fácil alteração em caso de modificação do processo.



**Figura 5.1:** Estrutura computacional para aquisição e reconciliação de dados.

Em situações de parada de planta, onde geralmente o valor das variáveis de entrada, como vazões, é nulo, o sistema entra em modo de espera até que uma janela completa possa ser formada com valores não nulos.

É necessário enfatizar que todo o procedimento de aquisição de dados até as escritas de saída no EXCEL e no arquivo de “Backup.txt” deve ocorrer em tempo

inferior a 5 minutos, antes da nova amostragem, garantindo o monitoramento em tempo real.

## 5.2. Solução do Problema

O procedimento de RDESP e DMEG é realizado pela rotina ESTIMA-R. A função objetivo é definida na forma de uma função de verossimilhança, baseada na distribuição de Welsch, sujeita ao modelo dinâmico com restrições não lineares descrito pelas Equações (4.1) até (4.31), acrescentado dos limites individuais de parâmetros e variáveis de entrada, Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente. É admitido que os erros de medida sejam não correlacionados. As variâncias das variáveis medidas, utilizadas no estimador-M de Welsch para o ajuste estatisticamente coerente, dadas as distintas ordens de grandeza das variáveis envolvidas no processo, são descritas na Tabela 4.4.

Muitas estratégias foram propostas para resolver este problema de otimização dinâmica com restrições não lineares (BIEGLER e GROSSMANN, 2004). Neste trabalho é aplicada uma estratégia de solução seqüencial, onde o sistema de equações algébrico-diferenciais é resolvido por integração numérica através do código DASSL (PETZOLD, 1989). É utilizada uma janela móvel, que reduz a complexidade do problema e captura o comportamento mais recente do processo. O estágio interno do algoritmo consiste na resolução deste sistema, dados os valores das variáveis de entrada, dos parâmetros e das condições iniciais de cada equação do modelo. O estágio externo do algoritmo consiste no procedimento de otimização destes valores, realizado pela rotina ESTIMA-R. A otimização iterativa da formulação do problema de RDESP é resolvida em dois estágios, ambos com o estimador-M robusto de Welsch não convexo. No primeiro estágio o método do enxame de partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995), adaptado para estimação de parâmetros por SCHWAAB *et al.* (2008), foi usado no início da otimização. Os parâmetros necessários para implementação são descritos na Tabela 2.8. Foram utilizadas 31 partículas. A primeira partícula é designada pelo usuário para a primeira janela, e é atualizada com a estimativa mais recente para as próximas janelas. As outras 30 partículas são geradas aleatoriamente dentro os limites individuais estabelecidos de parâmetros e variáveis de entrada (região de busca),

conforme as Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente. São dois os critérios de parada do enxame de partículas para o próximo estágio. O primeiro critério é o designado pela Equação (2.41), relacionada à convergência favorável do procedimento numérico. O segundo critério, caso o anterior não seja satisfeito, é o número máximo de iterações arbitrado, aqui em 2000. No segundo estágio o método de Newton (com cálculo numérico das derivadas primeira e segunda) é utilizado para a otimização.

Do ponto de vista quantitativo, o problema de otimização dinâmica para uma janela móvel de 1h resulta em 13 amostragens de 5 minutos para cada variável. Como o problema é composto por 16 variáveis de entrada ( $m_e, m_{rec}, m_{cat}, m_{TEA}, m_{PEEB}, m_{purga}, m_{eA}, m_{eB}, m_w, m_{perox}, T_{ee}, T_{erec}, T_{eA}, T_{eB}, T_{we}, PH_2$ ), 3 estados medidos ( $MI, L, T$ ) e 3 variáveis de saída ( $C_a, m_{pol}, T_{ws}$ ), a função objetivo envolve 286 variáveis [(16+3+3) x 13] para reconciliar, com 7 parâmetros ( $K_p, C$ , incluindo as condições iniciais  $Pe_0, Pa_0, Cat_0, TEA_0, N_0$  desconhecidas) para estimar, adaptando o modelo às condições operacionais. Observa-se que as condições iniciais a serem ajustadas,  $L_0$  e  $T_0$ , já estão contabilizadas nas variáveis de estado medidas.

Durante a primeira etapa da otimização realizada pelo método do enxame de partículas é adotada uma cláusula “se” antes da entrada para o integrador numérico. Isto é necessário para evitar que os valores sorteados aleatoriamente para as condições iniciais das variáveis de estado  $L_0, Pa_0$  e  $Pe_0$  (respectivamente, nível do reator, massa de propano e de propeno no reator), exceto para a primeira partícula, resultassem em valores negativos para a massa de polímero, causando assim a interrupção da rotina de integração numérica. Se a massa de polímero fosse menor que zero, novos números aleatórios eram sorteados antes da integração, sem aumento do custo computacional.

É importante notar que o tempo computacional necessário para realizar todos os cálculos em cada janela móvel (de tamanho 1h) para RDESP dinâmica, com o procedimento proposto, esteve sempre abaixo de 250s, um valor menor do que o tempo de amostragem de 5 minutos (300s). Este resultado garante o monitoramento em tempo real. O computador utilizado foi um Pentium 4 (modelo 530 com 3.0 GHz, núcleo simples, 1MB de cachê L2 e 800 MHz de FSB) com 1024 MB de memória (DDR 400 MHz). Este é um computador tipo “desktop” comum, podendo ser substituído pelos modernos computadores encontrados no mercado atualmente. Isto resultaria em cálculos ainda mais rápidos.

### 5.3. Estratégia para Detecção de Erros Grosseiros

A estratégia para DMEG (valores espúrios e desvios sistemáticos) é baseada no critério de detecção de valores espúrios desenvolvido por ÖZYURT e PIKE (2004), que consiste em checar o resíduo padronizado obtido após a regressão contra um valor pré-estabelecido, com base na função de influência e na idéia de interpretar o desvio sistemático como uma seqüência consecutiva de valores espúrios polarizados. Esta polarização pode ser positiva, quando o valor medido é sistematicamente maior que o reconciliado, ou negativa quando ocorre o contrário.

Se existem poucos valores espúrios em uma mesma janela móvel, então não é necessário detectá-los quando um estimador-M do tipo “descendente” é usado na regressão (a menos que esta informação seja necessária, como, por exemplo, para manutenção de instrumentos). Isto ocorre porque a função de influência torna-se nula para valores espúrios de grande magnitude, anulando seu efeito negativo sobre as estimativas. Entretanto, se há muitos valores espúrios e existe a possibilidade de desvio sistemático nas medidas, então uma estratégia de detecção para ambos é necessária.

Neste trabalho é construída uma estratégia simples para sistemas dinâmicos, utilizando a janela móvel. Considerou-se que na primeira janela móvel (ou seja, ao iniciar o monitoramento) não existe desvio sistemático (seqüência consecutiva de valores espúrios polarizados, menos freqüentes que um único valor espúrio). Os valores espúrios são detectados com o critério alternativo (ÖZYURT e PIKE, 2004), baseado no valor máximo da função de influência para o estimador-M de Welsch, segundo:

$$\text{valor espúrio quando } \xi_i \geq 2,1105 \quad (5.1)$$

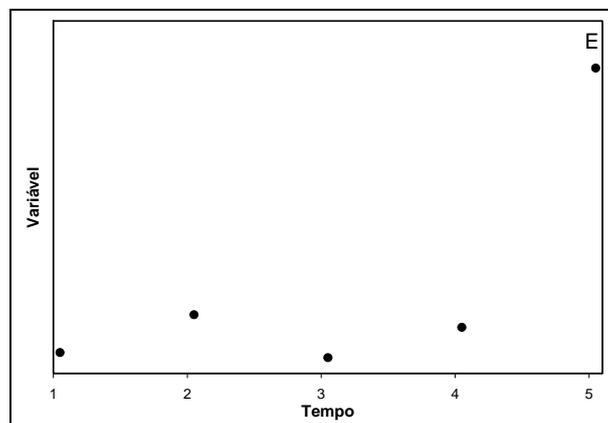
Outro critério, como o de FARISS e LAW (1979), também poderia ser aplicado.

Os valores espúrios detectados na janela atual são então substituídos pelos seus respectivos valores reconciliados para a próxima janela. Esta estratégia evita que um grande número de valores espúrios ou até mesmo um desvio sistemático estejam presentes na janela móvel atual, o que poderia levar a estimativas errôneas. Esta estratégia será ilustrada a seguir nas Figuras 5.1 a 5.6.

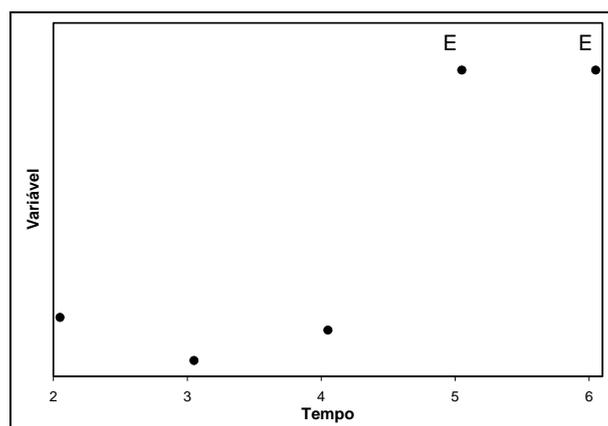
Um contador assinala somente os valores espúrios detectados no tempo corrente da janela móvel ( $t=t_c$ ). O valor espúrio recebe o valor +1, desvio positivo, se o valor

medido é maior que o valor reconciliado, e -1 no caso contrário. O vetor de variáveis medidas  $\mathbf{z}$  é escrito com 3 dimensões (tempo, variável, contador). O problema é repetido para cada novo tempo de amostragem e então uma regra heurística é estabelecida para o somatório dos contadores de cada variável medida (incluindo as que foram substituídas nos tempos anteriores) dentro da janela móvel de tamanho  $H$  ( $H > 5$ ). Quando o somatório dos contadores para as cinco mais recentes medidas é igual a 5 ou -5, um desvio sistemático positivo ou negativo é detectado, respectivamente. Esta regra heurística é baseada no trabalho clássico de SHEWHART (1931), onde cinco não conformidades consecutivas caracterizam que o processo está fora de controle, com 95% de confiança.

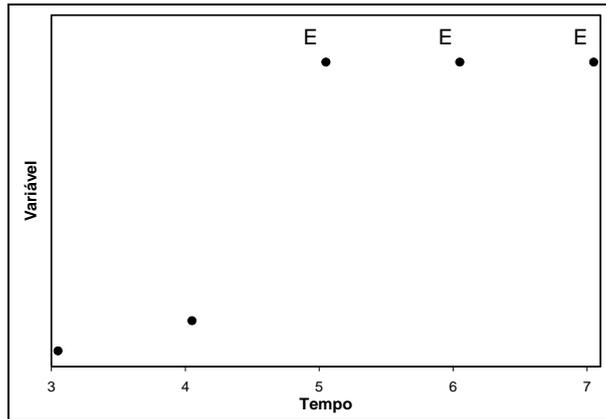
As Figuras 5.1 a 5.3 representam a realidade na planta através das medidas.



**Figura 5.1:** Realidade na planta industrial. (●) Medidas e (E) valores espúrios.

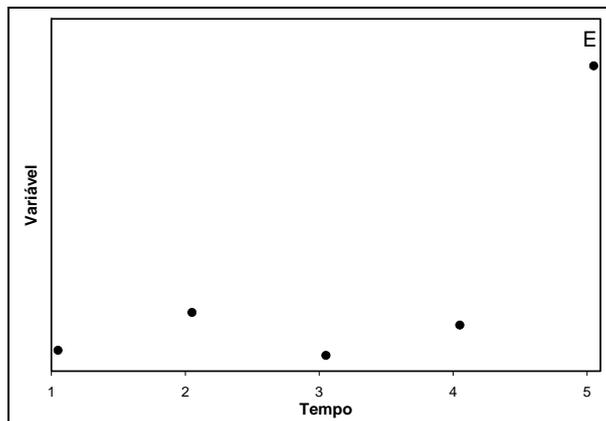


**Figura 5.2:** Realidade na planta industrial. (●) Medidas e (E) valores espúrios.

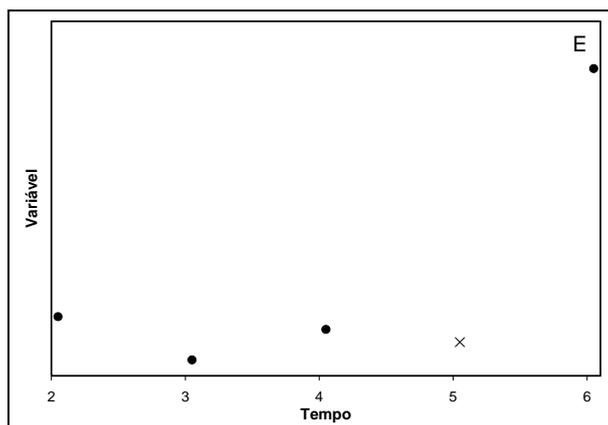


**Figura 5.3:** Realidade na planta industrial. (●) Medidas e (E) valores espúrios.

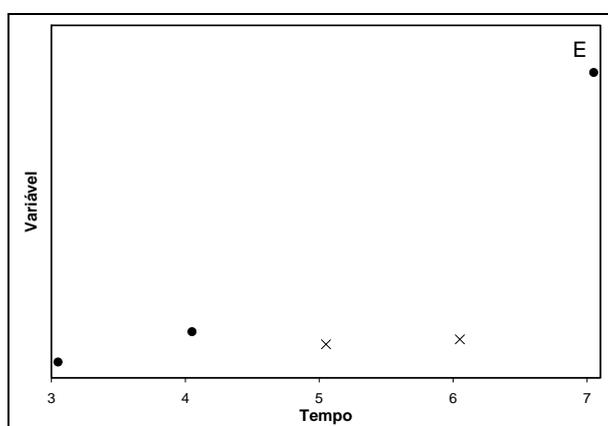
A Figura 5.1 representa a primeira janela. Observe que no tempo corrente existe um valor espúrio. Com um novo tempo de amostragem a janela se move (Figura 5.2), descartando a amostragem mais antiga e incorporando a informação da mais recente. Um novo valor espúrio é encontrado no tempo atual. Posteriormente, um novo tempo de amostragem é obtido e a janela se move (Figura 5.3), descartando a amostragem mais antiga e incorporando informação da mais recente. A RD na janela mais atual (Figura 5.3) com os dados medidos poderia levar a estimativas errôneas, pois o número de valores espúrios nas medidas é maior que o número de medidas com erros aleatórios. Na estratégia proposta, como ilustrado nas Figuras 5.4 a 5.6, isto não ocorre.



**Figura 5.4:** Valores medidos nas janelas móveis para RD. (●) Valores medidos e (x) valores medidos substituídos, quando em janelas anteriores foram detectados como valores espúrios (E).



**Figura 5.5:** Valores medidos nas janelas móveis para RD. (●) Valores medidos e (x) valores medidos substituídos, quando em janelas anteriores foram detectados como valores espúrios (E).

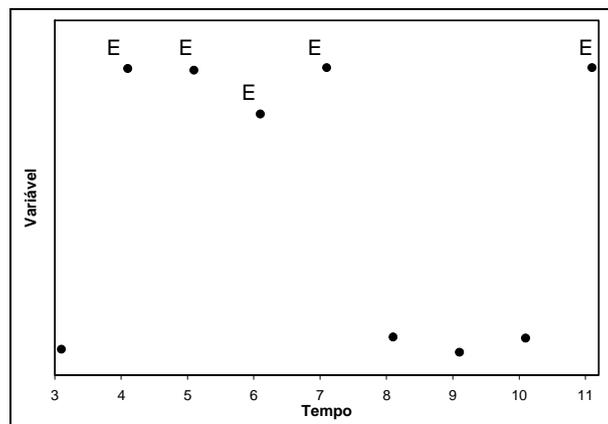


**Figura 5.6:** Valores medidos nas janelas móveis para RD. (●) Valores medidos e (x) valores medidos substituídos, quando em janelas anteriores foram detectados como valores espúrios (E).

Como mostrado na Figura 5.4, a primeira janela é formada e um valor espúrio durante a RD é detectado no tempo corrente. Apenas esta medida detectada como valor espúrio é substituída pelo seu respectivo valor reconciliado pelo estimador-M robusto de Welsch; um contador +1, desvio positivo, é assinalado. Não é necessário para isto modificar valores no SDCD. O próprio pacote ESTIMA-R armazena os H-1 valores das janelas anteriores, inserindo a amostragem mais atual. Com um novo tempo de amostragem, a janela se move (Figura 5.5), descartando a amostragem mais antiga e incorporando informação da mais recente. Entretanto, o pacote ESTIMA-R contém a medida reconciliada na janela anterior (x), detectada como valor espúrio. Durante a RD, a medida no tempo recente é detectada como valor espúrio. Com isto, seu valor medido é substituído pelo respectivo valor reconciliado pelo estimador-M robusto de Welsch e novamente um contador +1, desvio positivo, é assinalado. Posteriormente, um novo tempo de amostragem é obtido e a janela se move (Figura 5.6), descartando a amostragem mais antiga e incorporando informação da mais recente. A RD é realizada e

o pacote ESTIMA-R contém duas medidas reconciliadas anteriormente (x) detectadas como valores espúrios. Durante a RD, a medida no tempo recente é novamente detectada como valor espúrio. Com isto, seu valor medido é substituído pelo respectivo valor reconciliado pelo estimador-M robusto de Welsch e novamente um contador +1, desvio positivo, é assinalado.

Observa-se que se não existirem valores espúrios nos H-1 tempos de amostragem na primeira janela, como os valores detectados como valores espúrios são substituídos pelos seus respectivos valores reconciliados, não mais de um valor espúrio por variável é esperado em cada janela. Assim, a regressão robusta não é afetada por um número excessivo de valores espúrios. O somatório dos contadores nesta janela, buscando por um desvio sistemático, é +3. Se fosse mantida a situação atual, neste exemplo, nas próximas duas amostragens seria então assinalado um desvio sistemático, uma vez que o somatório nesta janela móvel seria de +5. A idéia do somatório das cinco medidas mais recentes é para evitar falsos alarmes de detecção de desvios sistemáticos, como ilustra a Figura 5.7.



**Figura 5.7:** Valores medidos nas janelas móveis para RD. (●) Valores medidos e (E) valores espúrios.

Se fosse realizado um somatório para todas as medidas contidas na janela móvel de tamanho H, poderia ser atingido o critério heurístico para detecção de desvio sistemático. No entanto, esta detecção poderia não ser verdadeira, uma vez que os valores espúrios poderiam estar distantes (não consecutivos), como ilustrado na Figura 5.7. O somatório de todos os contadores na janela móvel ilustrada é +5; entretanto, o desvio sistemático não é caracterizado, o que pode ser comprovado pelo somatório das cinco últimas medidas, que resulta em +2.

## CAPÍTULO 6:

# RESULTADOS

---

*“Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.”*

Mahatma Gandhi

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos com o procedimento proposto de reconciliação robusta de dados. A apresentação dos resultados é dividida em três partes. Na primeira parte apresenta-se uma discussão sucinta sobre as várias aplicações desenvolvidas e seus respectivos resultados desde o trabalho de PRATA (2005), sendo um destes trabalhos inserido na forma de apêndice. Na segunda parte é apresentado um comparativo de desempenho entre os resultados do procedimento robusto proposto com base no estimador-M de Welsch e os obtidos pelo estimador-M de MQP, com foco principal na propriedade final de resina produzida do índice de fluidez. Por último é apresentado apenas o resultado do procedimento robusto proposto em uma representação completa com todas as variáveis do processo industrial de polimerização analisado.

### 6.1. Resultados Preliminares

As aplicações desenvolvidas na evolução deste trabalho no tocante ao procedimento de retificação de dados em um reator industrial de polimerização são sumarizadas na Tabelas 6.1.

**Tabela 6.1:** Evolução desta tese de doutorado.

Referência (ano)	Método de Otimização *	DMEG **	Descrição do Trabalho
PRATA (2005)	D	Não	Modelo descrito somente por balanços de massa. Resultados mostraram a eficácia do procedimento de RD no sistema de polimerização analisado.
PRATA <i>et al.</i> (2006)	D	Não	Inclusão do balanço de energia ao modelo previamente desenvolvido. A inclusão do balanço de energia aumentou a redundância espacial do modelo, melhorando a qualidade dos resultados obtidos.
PRATA <i>et al.</i> (2008a)	ND	Sim	Comparação de alguns estimadores-M. Estudo de simulação em um sistema dinâmico e não linear representado por um reator tipo CSTR descrito em LIEBMAN <i>et al.</i> (1992). O estimador-M de Welsch obteve o melhor resultado global no tocante a minimização do efeito negativo dos valores espúrios sobre as estimativas. A otimização foi realizada pelo método do enxame de partículas.
PRATA <i>et al.</i> (2008b)	H	Sim	Aplicação do estimador de Welsch, que apresentou melhor resultado no estudo comparativo previamente realizado, ao sistema de polimerização analisado. Avaliação satisfatória do método de otimização híbrido em dois estágios. A otimização inicia com o enxame de partículas e após 2000 iterações ou o critério de parada alternativo, Equação (2.41), inicia-se o segundo estágio com método de Newton.
PRATA <i>et al.</i> (2008c)	D	Sim	Avaliação da técnica de agrupamentos ( <i>clusters</i> ).
PRATA <i>et al.</i> (2008d)	D	Não	Desenvolvimento da estrutura computacional em VBA para EXCEL para o monitoramento em tempo real (aquisição de dados e RDESP em linha). Modificação no modelo da equação para <i>MI</i> com base em mais de 200 experimentos.
PRATA <i>et al.</i> (2009) ***	ND	Não	Comparação entre os métodos de otimização do enxame de partículas e de Gauss-Newton, este último realizado pelo pacote ESTIMA (NORONHA <i>et al.</i> , 1993). Resultados mostraram que mesmo utilizando um estimador-M convexo – MQP (não robusto) o método de Gauss-Newton pode não convergir para o mínimo global. É proposta uma abordagem para sintonia do tamanho da janela móvel com base no erro de predição paramétrica.

\*D – Determinístico; ND – Não Determinístico e H – Híbrido.

\*\* Apenas valores espúrios, a estratégia para erros grosseiros (valores espúrios e desvios sistemáticos é desenvolvida no presente trabalho).\*\*\* Trabalho disponibilizado no apêndice.

## 6.2. Resultados Comparativos entre Estimadores-M

Alguns dos resultados obtidos são apresentados abaixo, usando dados industriais em linha referentes ao mês de Março de 2007. Estes dados representam um intervalo histórico de 9h (exceto para índice de fluidez, *MI*, analisado em outros períodos do mesmo mês), com intervalo de amostragem de 5 minutos (300s), usando uma janela móvel de 1h (o que resulta em 13 amostragens de 5 minutos para cada variável). O MI foi analisado em quatro *grades* diferentes. As análises de laboratório obtidas para o MI com até 8 horas de atraso são sincronizadas com os dados reconciliados obtidos após o procedimento de RDESP. Os símbolos ( $\circ$ ), ( $\bullet$ ), ( $\odot$ ) e (+) representam os valores medidos em planta e em laboratório e os reconciliados pelos estimadores-M de Welsch e de MQP, respectivamente. Os símbolos ( $\square$ ) e ( $\mathbf{E}$ ) representam os valores estimados para parâmetros (incluindo estados não medidos) e os erros grosseiros (valores espúrios e desvios sistemáticos), respectivamente, ambos obtidos com o estimador-M de Welsch. É utilizada a estratégia para DMEG proposta no Capítulo 5.

As Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 apresentam os valores medidos e reconciliados para a concentração de propano na corrente de reciclo, temperatura e nível no reator, respectivamente. Verifica-se que os resultados obtidos com o estimador-M robusto de Welsch são melhores do que os obtidos com o estimador-M de MQP, que na presença de erros grosseiros apresentou piores valores. Na Figura 6.1 é caracterizado um desvio sistemático de acordo com a estratégia para DMEG proposta, para a concentração de propano. Este resultado mostra a eficácia da estratégia proposta uma vez que os valores reconciliados não sofreram polarização comparada aos valores reconciliados pelo estimador de MQP.

É importante enfatizar que desvios com relação ao *setpoint* da temperatura (340,15K) não podem ser maiores que 1 K; do contrário, ações de controle são tomadas para evitar condições operacionais potencialmente perigosas. A Figura 6.2 mostra que alguns valores reconciliados pelo estimador-M de MQP violariam esta regra. Entretanto, valores reconciliados com estimador Welsch mostram que ações de controle não são necessárias. Resultados semelhantes podem ser observados para o nível do reator (Figura 6.3), nos mesmos instantes de amostragem, o que poderia caracterizar uma falha no sistema de medição para este instante de tempo.

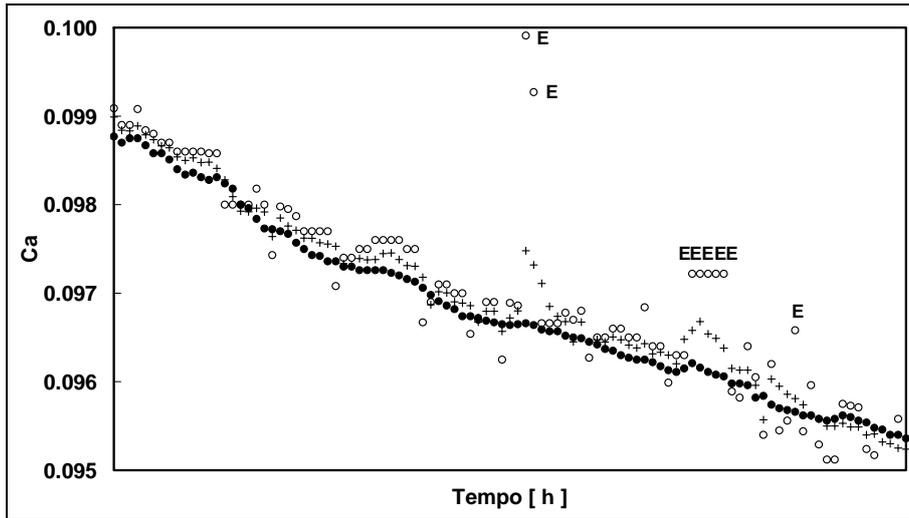


Figura 6.1:  $C_a$  - Concentração de propano na corrente de reciclo.

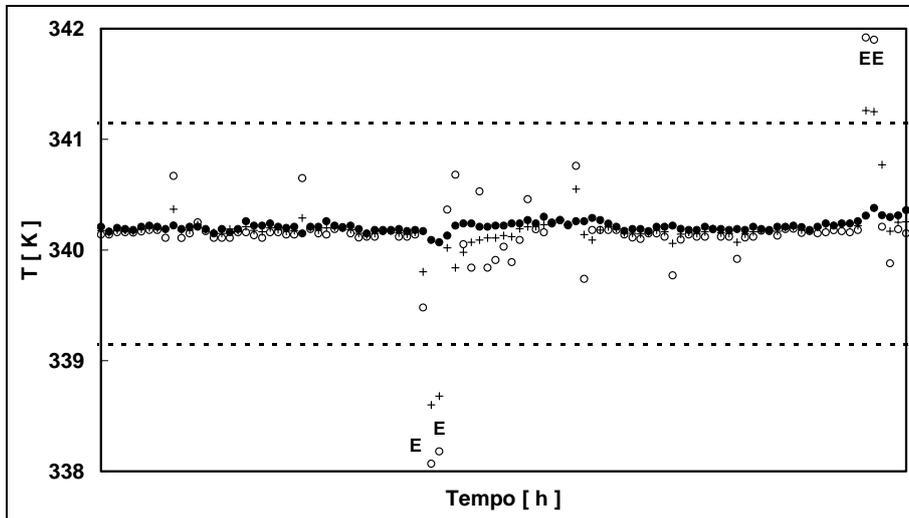


Figura 6.2:  $T$  - Temperatura no reator, (---) limites aceitáveis para variações com relação ao *setpoint*.

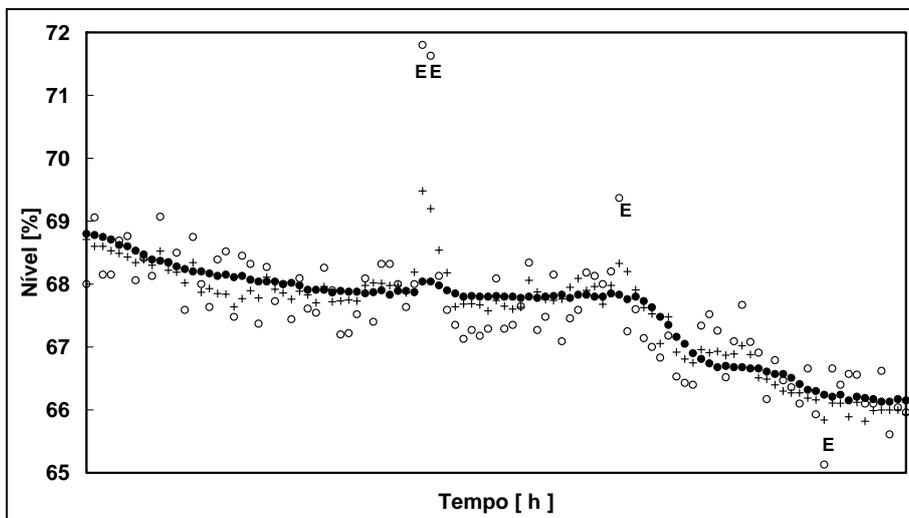


Figura 6.3:  $L$  - Nível do reator.

Observa-se nas Figuras 6.1 e 6.3 um decréscimo ao longo do tempo para a concentração de propano e nível do reator. Isto é resultado da manipulação nas vazões de entrada de propeno fresco e de purga (em tempos diferentes), conforme ilustram as Figuras 6.4 e 6.5, respectivamente.

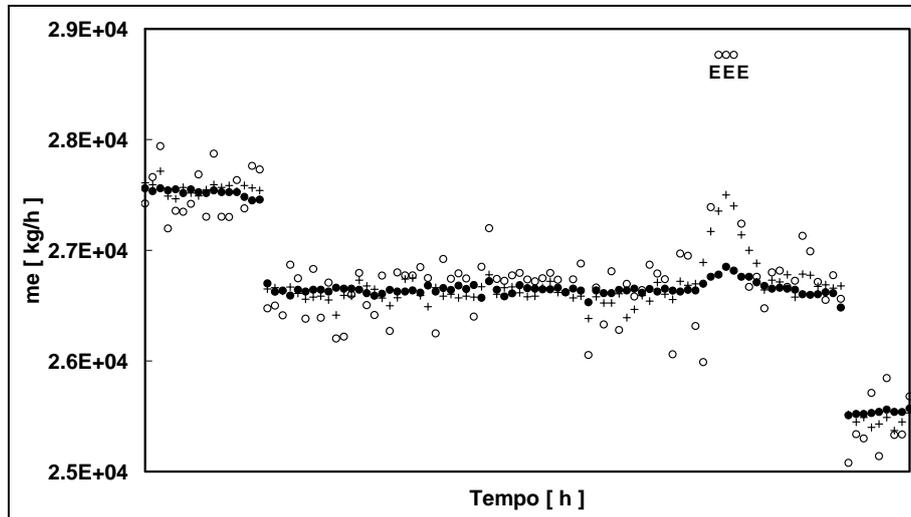


Figura 6.4:  $m_e$  – Vazão de alimentação de propeno fresco.

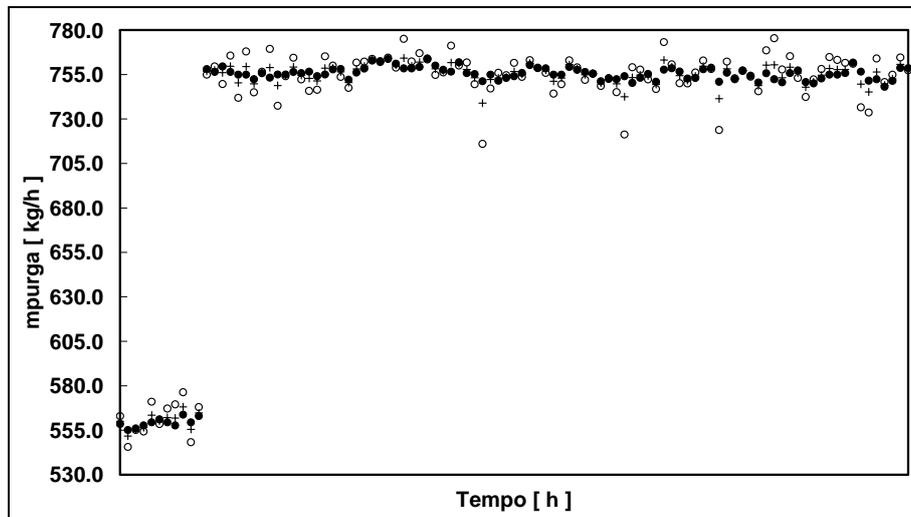
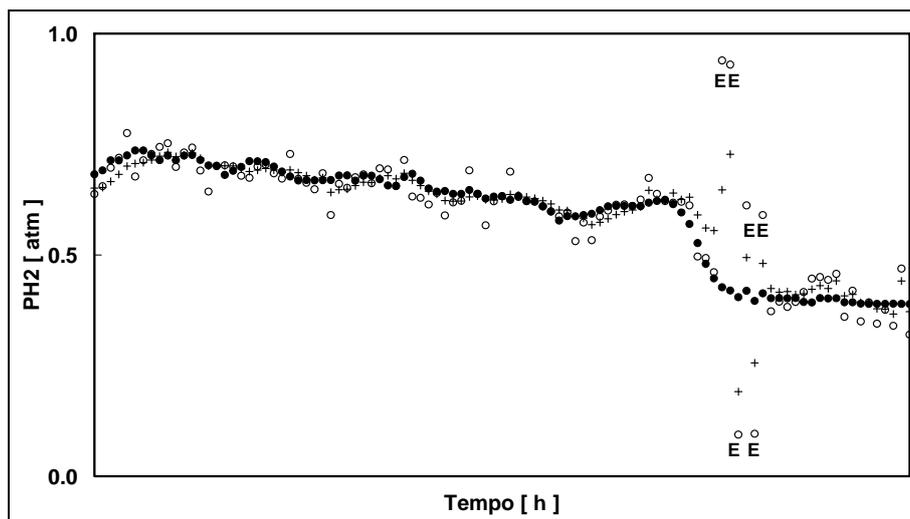


Figura 6.5:  $m_{purga}$  – Vazão de purga.

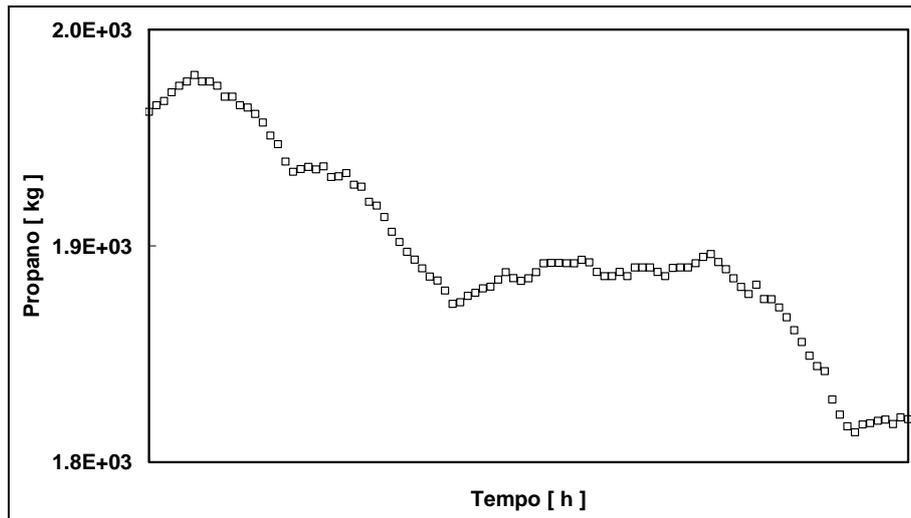
A Figura 6.6 ilustra o resultado da reconciliação para a pressão parcial de hidrogênio no reator.



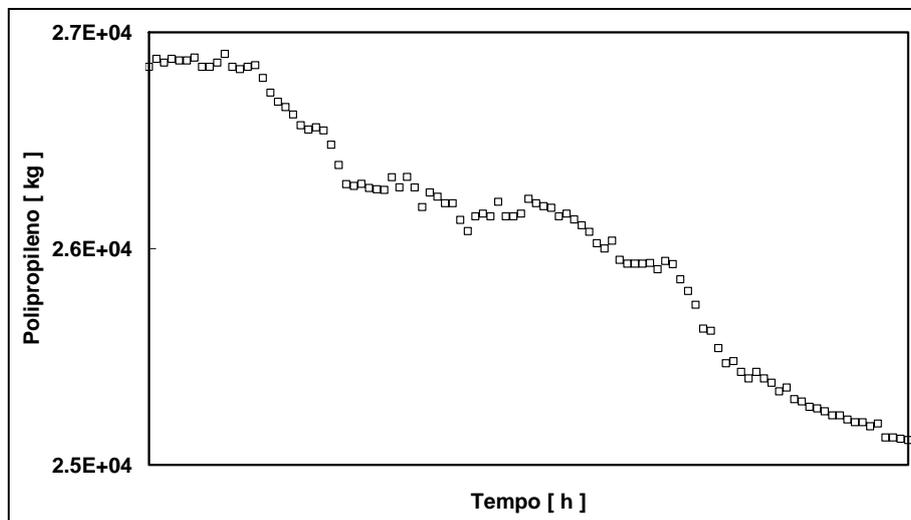
**Figura 6.6:**  $PH_2$  – Pressão parcial de hidrogênio no reator.

É importante observar nas Figuras 6.1 a 6.6 que os múltiplos erros grosseiros (comumente encontrados em plantas industriais, por derivarem de falhas comuns) exercem influência significativa sobre o estimador-M de MQP, embora sejam reconciliados adequadamente pelo estimador robusto de Welsch. Isto permite aumentar consideravelmente a robustez e confiabilidade do sistema de monitoramento proposto. Estes resultados ilustram de maneira inequívoca a ação estabilizadora que o procedimento proposto exerce sobre o desempenho do processo.

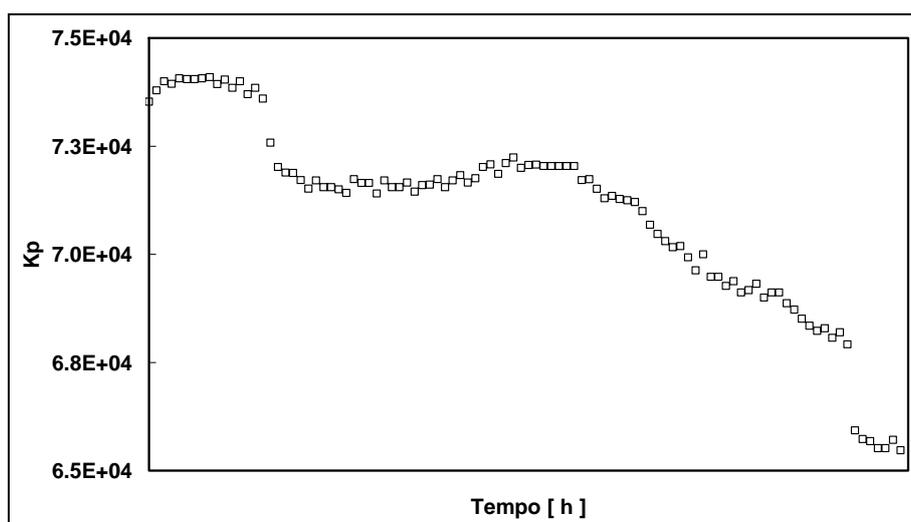
A manipulação das vazões de entrada de propeno fresco e de purga leva a uma menor concentração de propano no reator. Isto é captado nas estimativas da massa de propano e polipropileno no reator (variáveis de estado não medidas) e na constante cinética de homo-propagação, que corrobora os resultados obtidos, conforme ilustram as Figuras 6.7, 6.8 e 6.9. A Figura 6.9, em particular, permite monitorar uma variável não medida extremamente importante (a atividade catalítica) em tempo real, com óbvios benefícios à operação. Por exemplo, a queda observada na atividade pode ser compensada através de manipulação do sistema de alimentação de catalisador da planta.



**Figura 6.7:**  $P_a$  – Massa de propano no reator.



**Figura 6.8:**  $Pol$  – Massa de polipropileno no reator.



**Figura 6.9:**  $K_p$  – Constante cinética de reação.

As Figuras 6.10 a 6.13 ilustram os resultados da reconciliação para o  $MI$  em quatro *grades*.

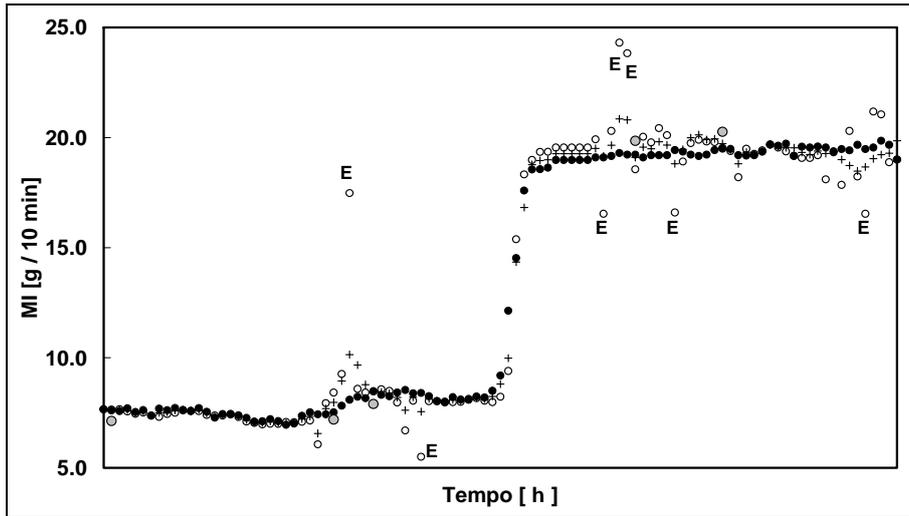


Figura 6.10: *MI* – Índice de fluidez – *grade 1*.

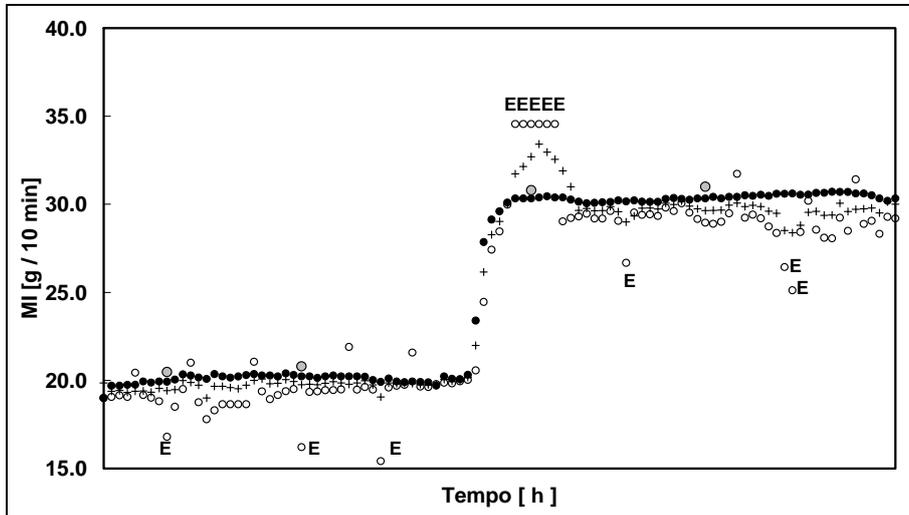


Figura 6.11: *MI* – Índice de fluidez – *grade 2*.

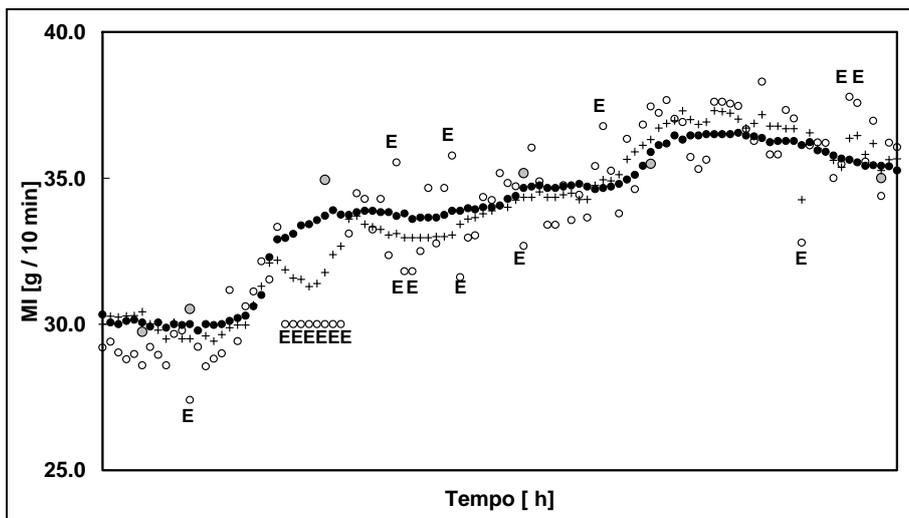
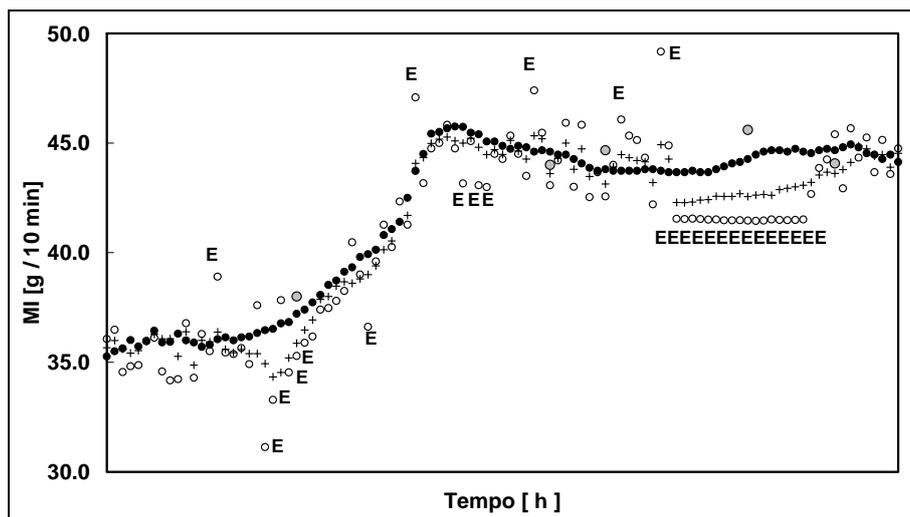


Figura 6.12: *MI* – Índice de fluidez – *grade 3*.



**Figura 6.13:** *MI* – Índice de fluidez – grade 4.

Mais uma vez, observa-se que são apresentados melhores resultados pelo estimador-M robusto de Welsch, que minimizou o efeito negativo dos erros grosseiros (valores espúrios e desvios sistemáticos) sobre as estimativas. Em todos os casos, as inferências do MI obtidas em linha foram corroboradas pelas análises de laboratório (disponibilizadas com 8h de atraso e posteriormente sincronizadas com os resultados obtidos), a despeito dos múltiplos erros grosseiros introduzidos pelo reômetro de processo. Fica claro, portanto, que o esquema de reconciliação robusta com base no estimador-M de Welsch fornece resultados mais precisos que os dados obtidos por um reômetro em linha, que precisa ser frequentemente recalibrado, mesmo quando este apresenta valores sistematicamente desviados, Figuras 6.11, 6.12 e 6.13, durante a operação. Isto melhora efetivamente o desempenho operacional e agrega valor ao processo.

### 6.3. Resultados em Tempo Real

Os resultados apresentados foram obtidos com os dados industriais referentes ao mês de Janeiro de 2008. Estes dados representam um intervalo histórico de 7h, com intervalo de amostragem de 5 minutos (300s), usando uma janela móvel de 1h (o que resulta em 13 amostragens de 5 minutos para cada variável). As análises de laboratório obtidas para o MI com até 8 horas de atraso são sincronizadas com os dados reconciliados obtidos após o procedimento de RDESP. Os símbolos (○), (●) e (◐)

representam os valores medidos em planta e em laboratório e os reconciliados pelo estimador-M de Welsch, respectivamente. Os símbolos ( $\square$ ) e (**E**) representam os valores estimados para parâmetros (incluindo estados não medidos) e os erros grosseiros (valores espúrios e desvios sistemáticos), respectivamente, ambos obtidos com o estimador-M de Welsch. É utilizada a estratégia para DMEG proposta no Capítulo 5.

As Figuras 6.14 a 6.19 ilustram os resultados obtidos para as variáveis de estado não medidas  $Pe$ ,  $Pa$ ,  $Pol$ ,  $Cat$ ,  $TEA$  e  $PEEB$ , que são respectivamente as massas de propeno, propano, polímero (polipropileno), catalisador, TEA e PEEB no reator. Todas as massas foram obtidas a partir das condições iniciais estimadas em cada janela móvel, adaptando as mesmas as condições operacionais do processo.

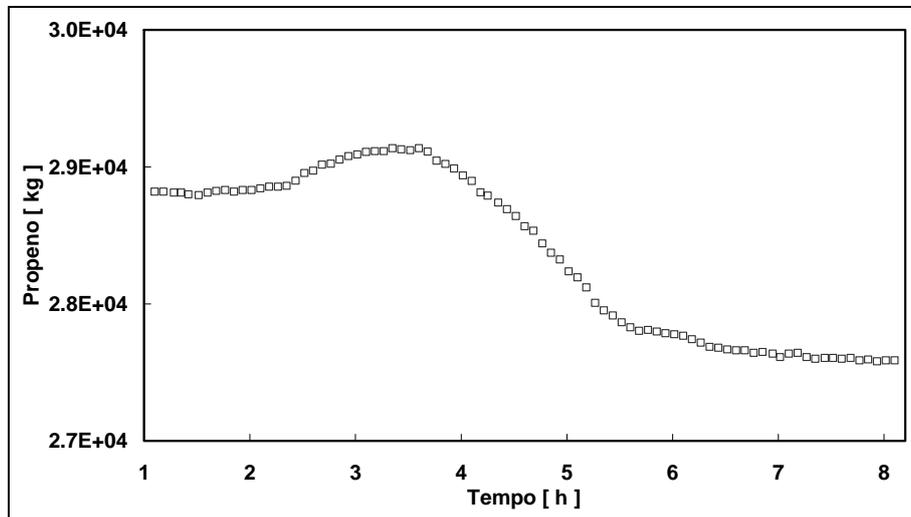


Figura 6.14:  $Pe$  – Massa de propeno no reator.

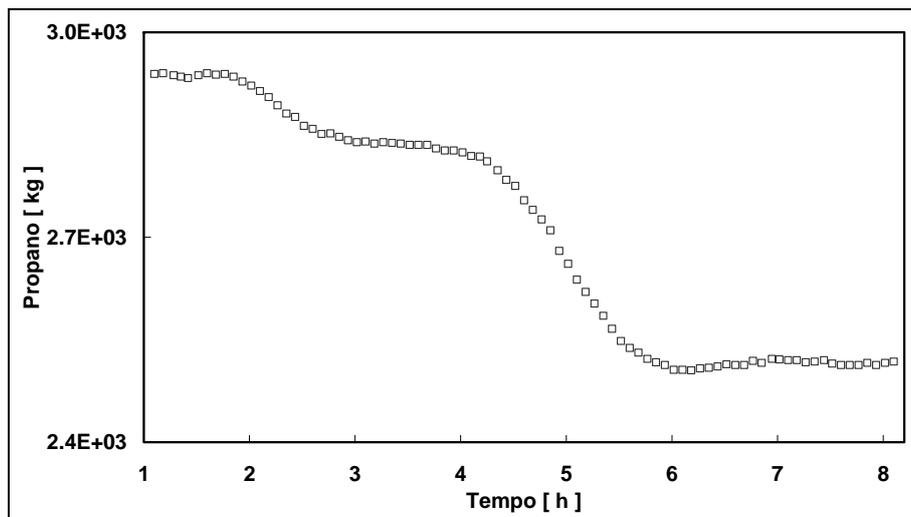


Figura 6.15:  $Pa$  – Massa de propano no reator.

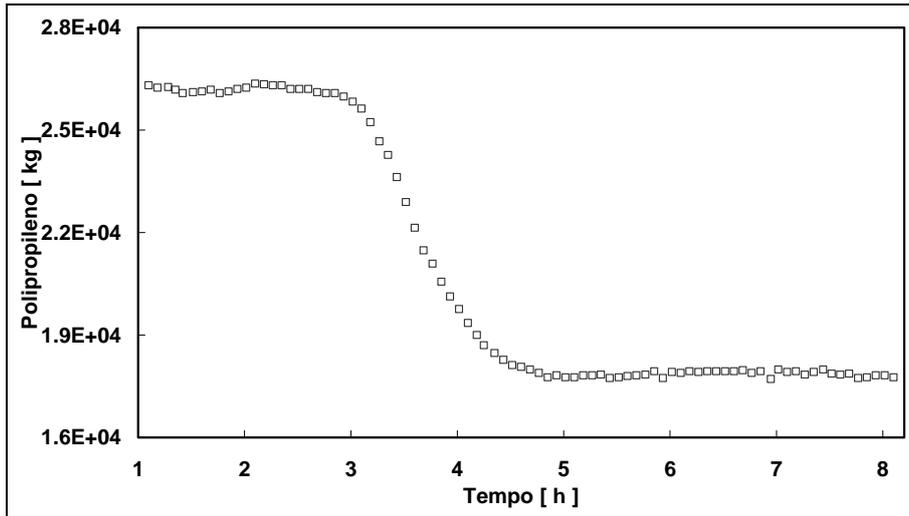


Figura 6.16: *Pol* – Massa de polipropileno no reator.

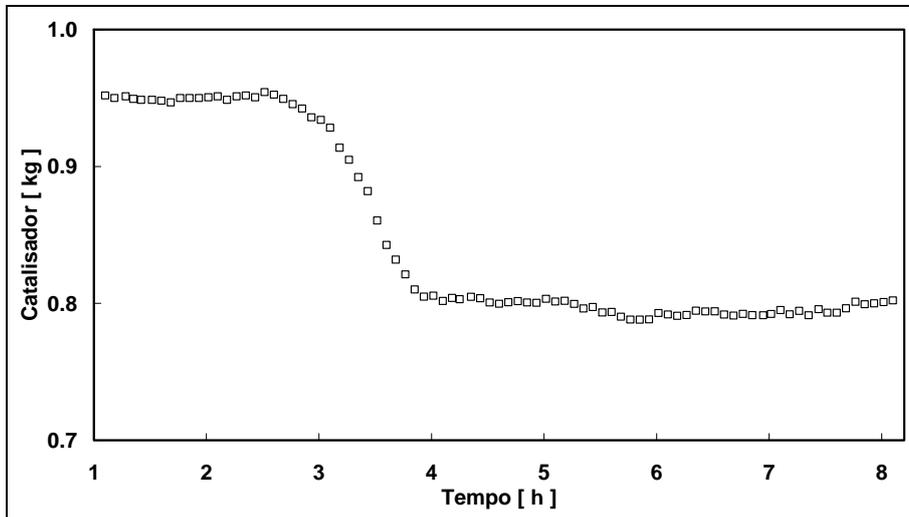


Figura 6.17: *Cat* – Massa de catalisador no reator.

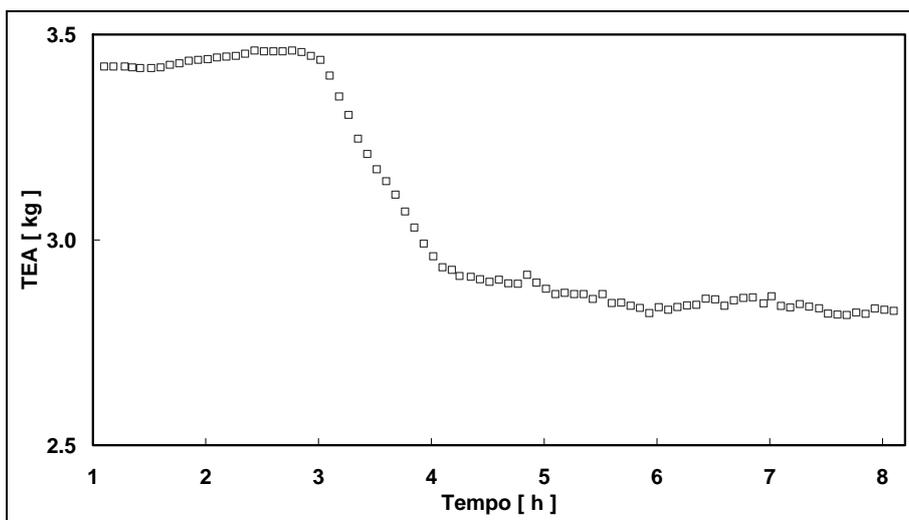
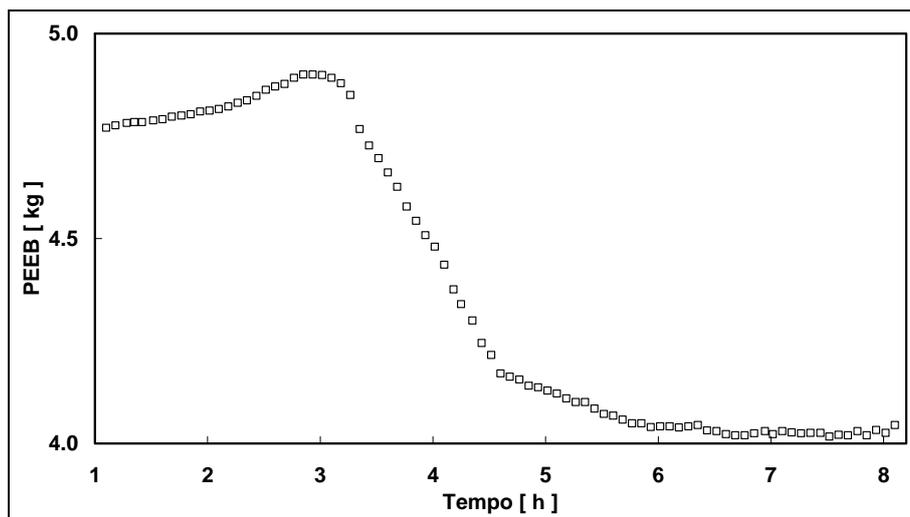


Figura 6.18: *TEA* – Massa de TEA no reator.



**Figura 6.19: PEEB** – Massa de PEEB no reator.

Observa-se nas Figuras 6.14 a 6.19 que os valores estimados oscilam muito pouco e que os mesmos estão de acordo com as variáveis de entrada. Por exemplo, a massa de propano no reator,  $Pa$ , na Figura 6.15, está decaindo, uma vez que a vazão de purga,  $m_{purga}$ , na Figura 6.26, está totalmente aberta e também porque a vazão de alimentação de propeno fresco,  $m_e$ , na Figura 6.22, foi diminuída através de manipulação da mesma no instante de tempo 3h. Como uma quantidade menor de propano entra no sistema e uma quantidade menor é recirculada, ocorre uma diminuição na massa de propano no reator. Esta manipulação também é responsável pelo decréscimo na massa de propeno no reator, Figura 6.14 e, conseqüentemente, também no nível no reator e na concentração de propano recirculada, Figuras 6.37 e 6.38. As estimativas das massas de catalisador,  $Cat$ , TEA, e PEEB no reator, nas Figuras 6.17, 6.18 e 6.19, respectivamente, estão diminuindo em conseqüência da diminuição, por manipulação, no instante de tempo 3h, nas vazões de alimentação destas variáveis, conforme indicam as Figuras 6.21, 6.24 e 6.25, respectivamente. Assim, as inferências disponíveis para estas variáveis de estado não medidas são consideradas satisfatórias.

A Figura 6.20 mostra os dados medidos e reconciliados para a pressão parcial de hidrogênio no reator,  $PH_2$ . Observa-se que os valores reconciliados possuem uma menor variância do que os valores medidos e que os erros grosseiros (apenas valores espúrios) foram detectados (uma vez que nenhum desvio sistemático foi encontrado) e tiveram sua influência negativa minimizada. Esta variável foi considerada isenta de erro no trabalho de PRATA (2005); como conseqüência, as estimativas do índice de fluidez eram mais oscilatórias. Melhores resultados para o índice e fluidez são obtidos considerando esta variável durante a reconciliação. Esta informação é muito importante

do ponto de vista prático, dado que o índice de fluidez é a variável mais importante no esquema de controle da qualidade da planta.

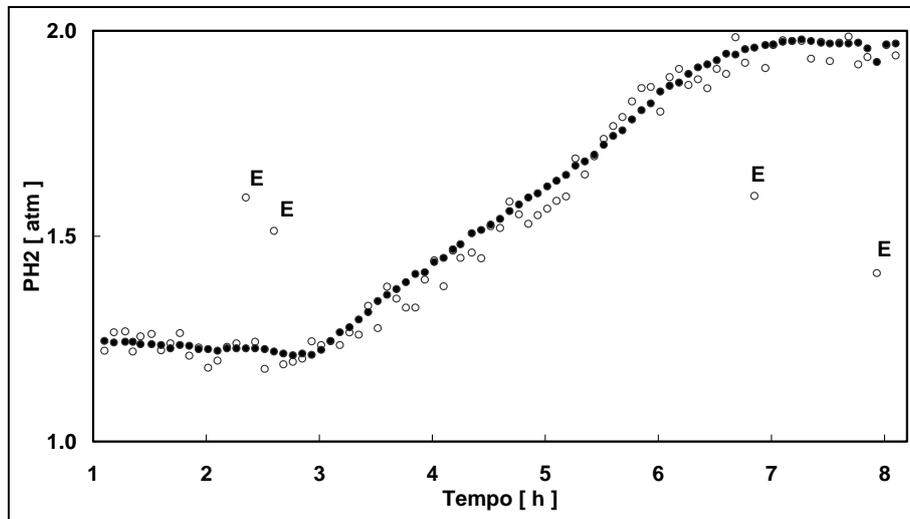


Figura 6.20:  $PH_2$  – Pressão parcial de hidrogênio no reator.

As Figuras 6.21 a 6.29 apresentam os dados medidos e reconciliados das variáveis  $m_{cat}$ ,  $m_e$ ,  $m_{rec}$ ,  $m_{TEA}$ ,  $m_{PEEB}$ ,  $m_{purga}$ ,  $m_w$ ,  $m_{eA}$  e  $m_{eB}$ , que representam, respectivamente, as vazões de alimentação de catalisador, propeno, recirculação de propeno, *TEA*, *PEEB*, purga líquida, água no trocador de calor de topo e refluxos de propeno dos condensadores de topo (A e B). Observa-se que os valores reconciliados possuem uma variância muito menor do que os valores medidos para todas as variáveis. Observa-se também que em todas estas figuras erros grosseiros (apenas valores espúrios) foram detectados (uma vez que nenhum desvio sistemático foi encontrado) e tiveram sua influência negativa minimizada. Assim, considera-se que todos os resultados obtidos são satisfatórios, categorizando os valores medidos consistentemente em adequados ou desviados (assinalados como erros grosseiros) no sistema analisado. Nas Figuras 6.20, 6.21, 6.22, 6.24, 6.25 e 6.27 ocorre manipulação conjunta de variáveis no tempo 3 h, o que caracteriza uma mudança de *grade* de produção.

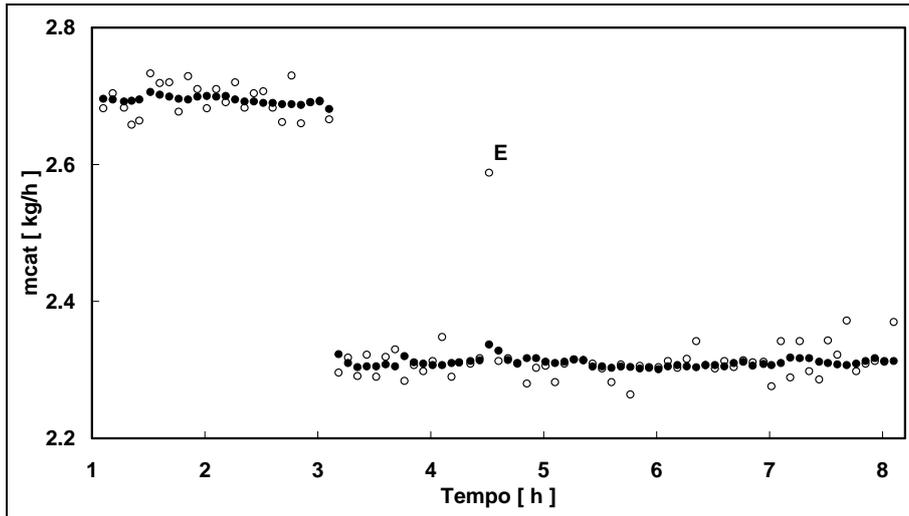


Figura 6.21:  $m_{cat}$  – Vazão de alimentação de catalisador.

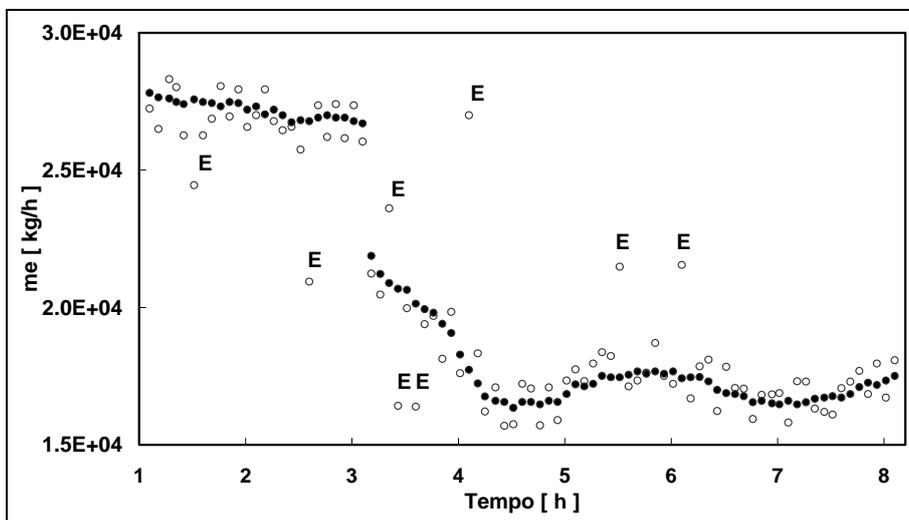


Figura 6.22:  $m_e$  – Vazão de alimentação de propeno fresco.

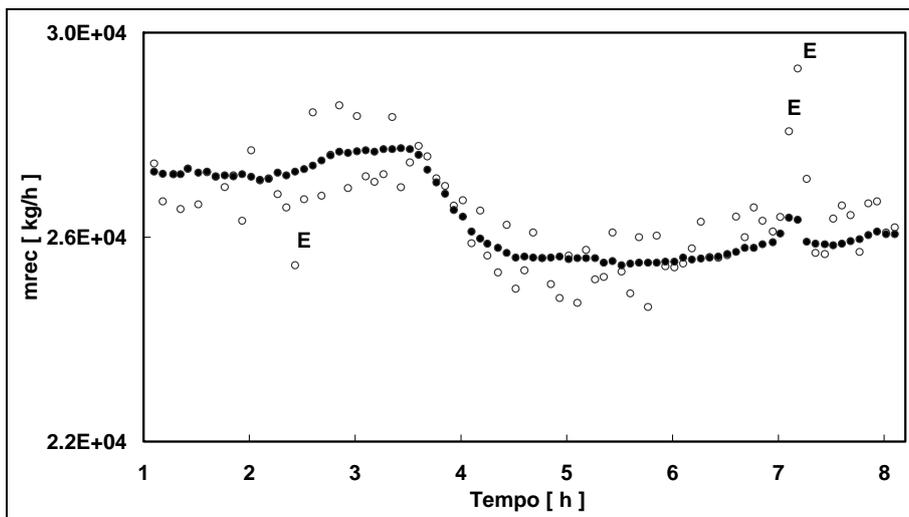


Figura 6.23:  $m_{rec}$  – Vazão de reciclo de propeno.

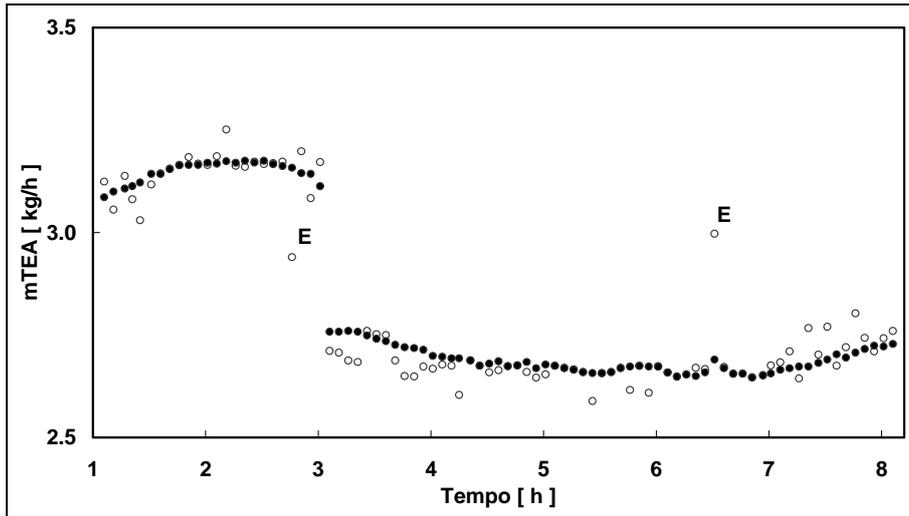


Figura 6.24:  $m_{TEA}$  – Vazão de alimentação de TEA.

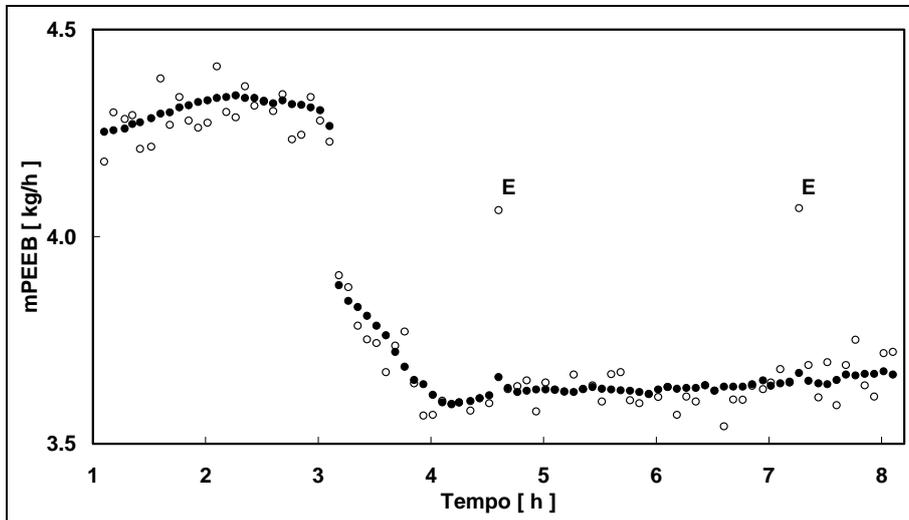


Figura 6.25:  $m_{PEEB}$  – Vazão de alimentação de PEEB.

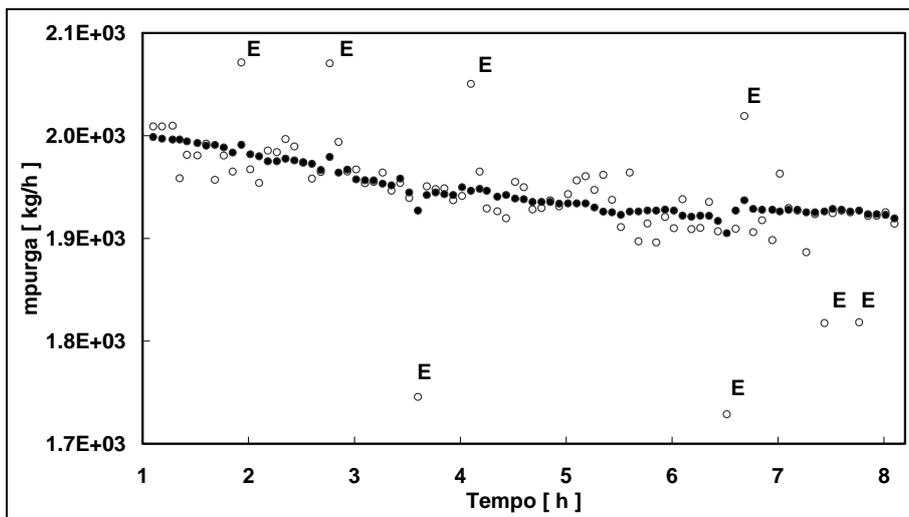


Figura 6.26:  $m_{purga}$  – Vazão de purga.

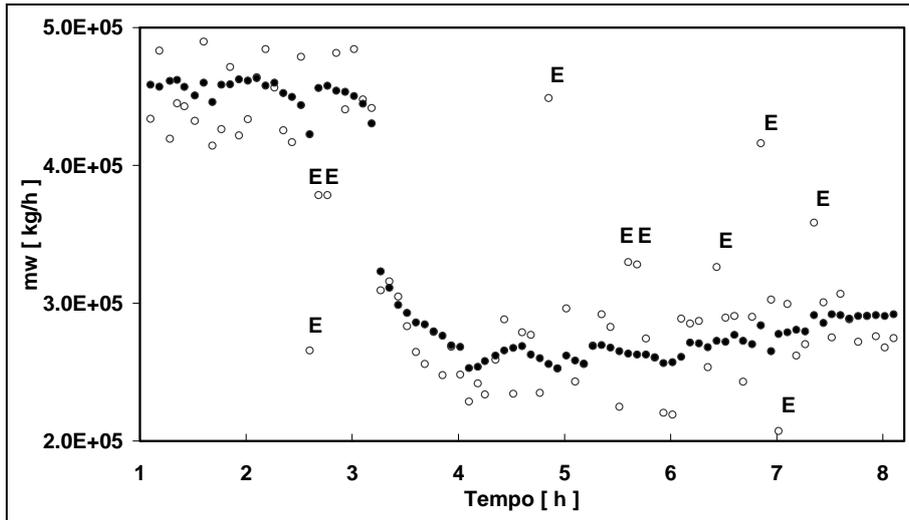


Figura 6.27:  $m_w$  – Vazão de alimentação de água nos trocadores de calor de topo.

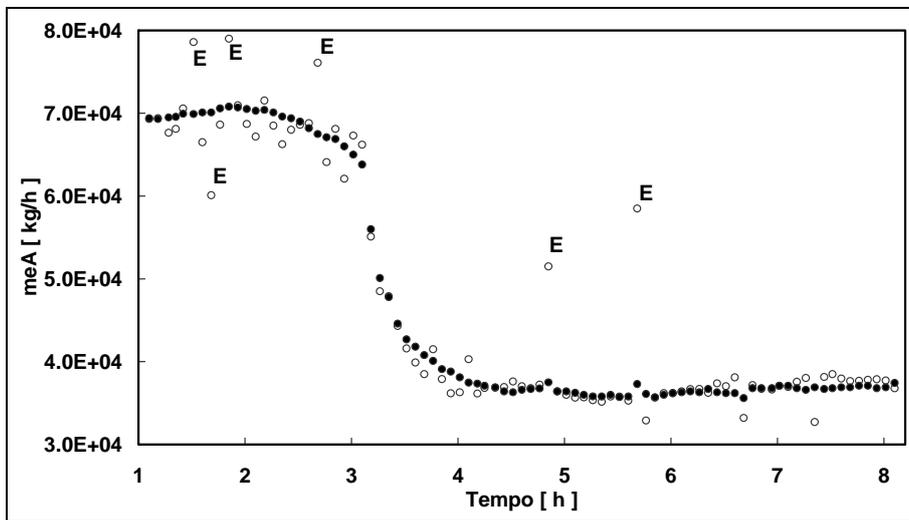


Figura 6.28:  $m_{eA}$  – Vazão de refluxo de propeno no condensador de topo A.

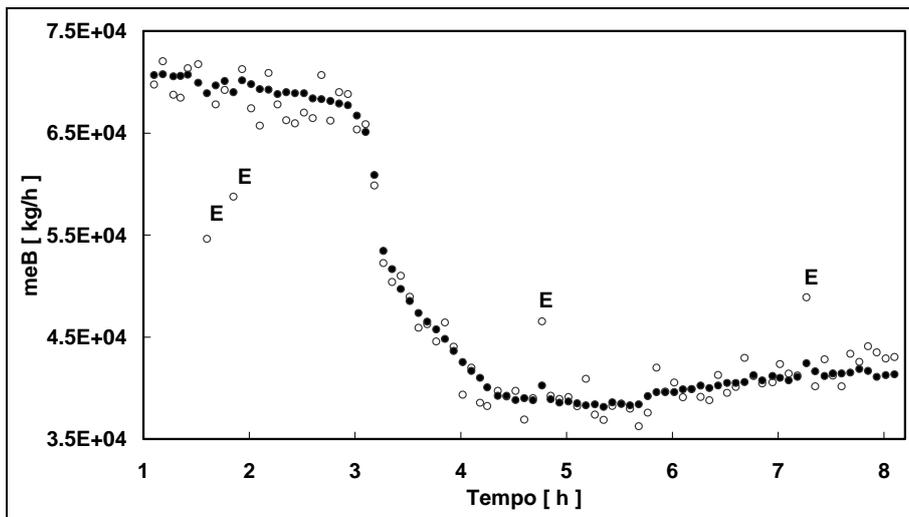


Figura 6.29:  $m_{eB}$  – Vazão de refluxo de propeno no condensador de topo B.

Observa-se ao longo da trajetória reconciliada a queda pronunciada das variáveis associadas à troca térmica ( $m_w$ ,  $m_{eA}$  e  $m_{eB}$ ). Isto ocorre por causa da redução da taxa de polimerização, causada pela redução da vazão de monômero fresco e de catalisador ao sistema.

As Figuras 6.30 a 6.36 apresentam os dados medidos e reconciliados para as variáveis  $T_{ee}$ ,  $T_{rec}$ ,  $T_{eA}$ ,  $T_{eB}$ ,  $T_{we}$ ,  $T_{ws}$ , e  $T$ , que representam, respectivamente, as temperaturas de correntes de entrada e reciclo de propeno, de refluxo nos condensadores de topo (A e B), de correntes de entrada e saída de água no trocador de calor de topo e a temperatura do reator, sendo estas duas últimas variáveis dependentes (saída e estado). Observa-se, mais uma vez, que os valores reconciliados possuem uma variância muito menor do que os valores medidos para todas as variáveis. Observa-se também que em todas estas figuras erros grosseiros (apenas valores espúrios) foram detectados (uma vez que nenhum desvio sistemático foi encontrado) e tiveram sua influência negativa minimizada. Assim, considera-se que todos os resultados obtidos são satisfatórios, categorizando consistentemente o sistema analisado.

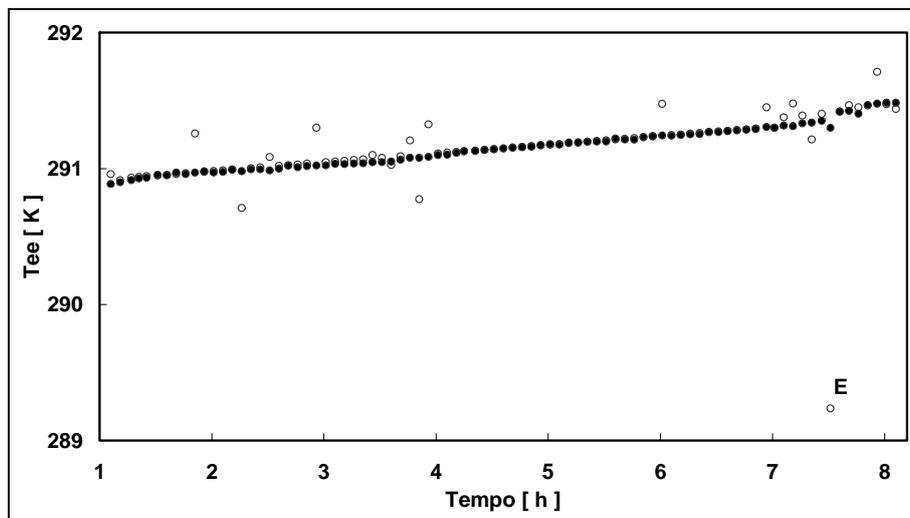


Figura 6.30:  $T_{ee}$  – Temperatura na corrente de alimentação de propeno.

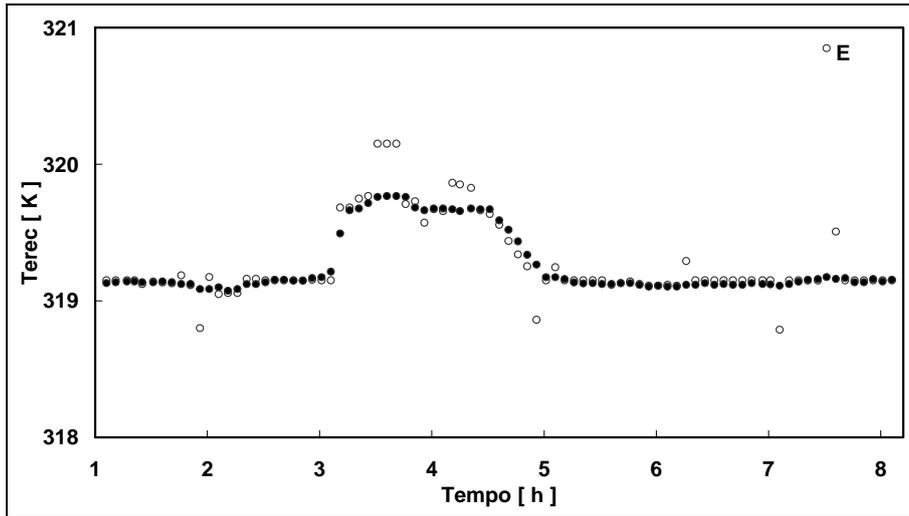


Figura 6.31:  $T_{erec}$  – Temperatura na corrente de reciclo de propeno.

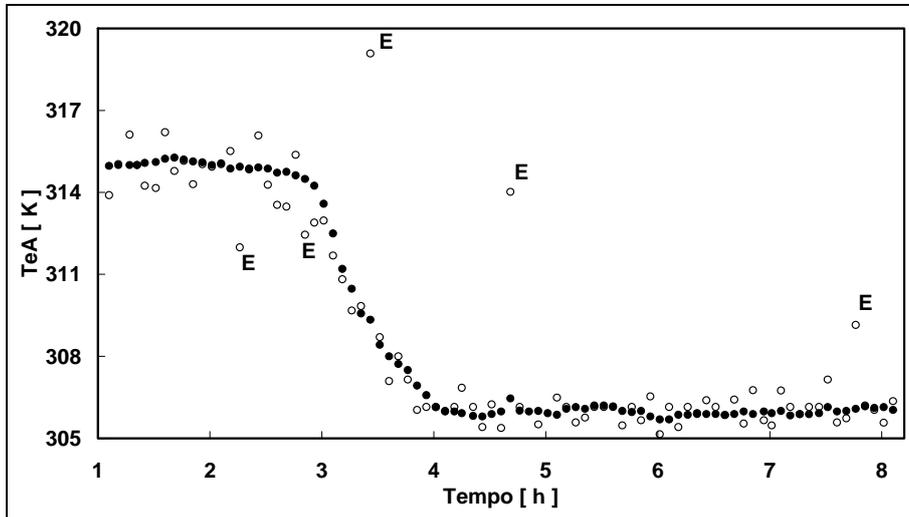


Figura 6.32:  $T_{eA}$  – Temperatura na corrente de refluxo de propeno do condensador de topo A.

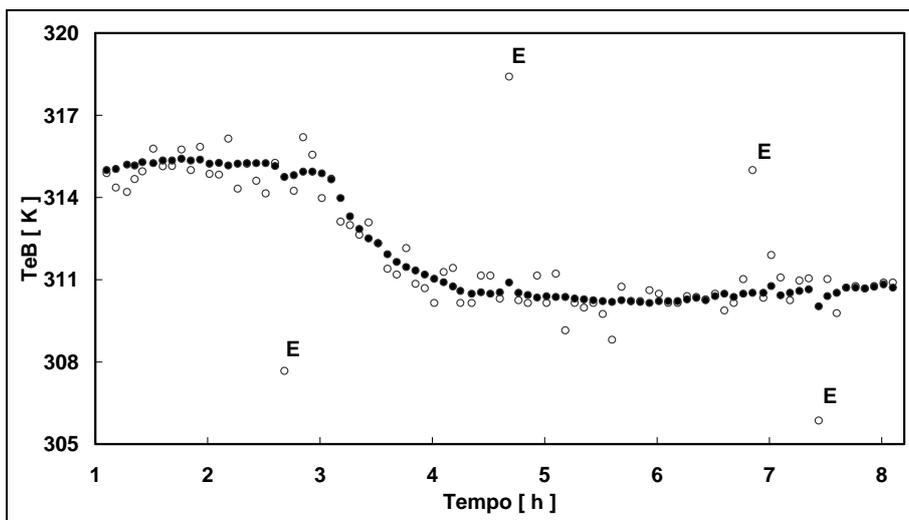


Figura 6.33:  $T_{eB}$  – Temperatura na corrente de refluxo de propeno do condensador de topo B.

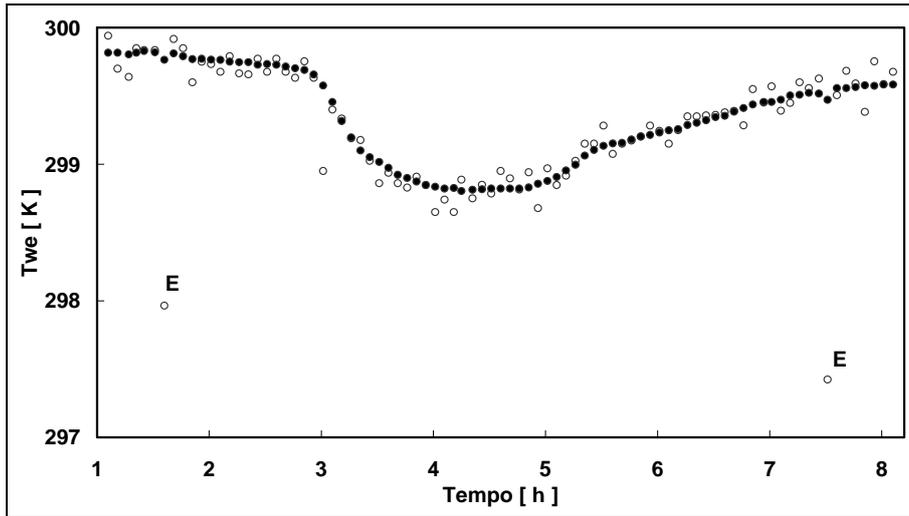


Figura 6.34:  $T_{we}$  – Temperatura na corrente de entrada de água nos condensadores de topo.

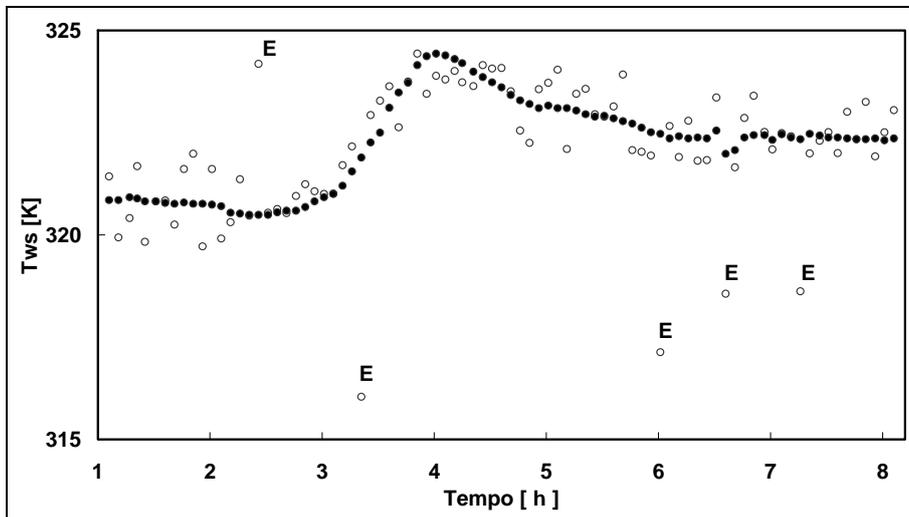


Figura 6.35:  $T_{ws}$  – Temperatura na corrente de saída de água nos condensadores de topo.

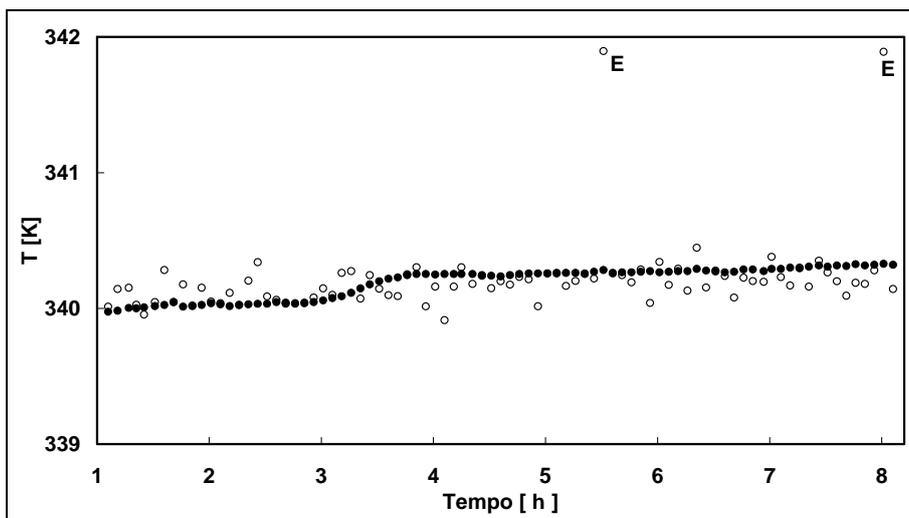


Figura 6.36:  $T$  – Temperatura no reator.

Observa-se em particular na Figura 6.36 um erro grosseiro que teria perturbado seriamente a operação da unidade, dado que desvios superiores a 1 K em relação ao *setpoint* não são tolerados.

Nas Figuras 6.30, 6.31 e 6.34 para as variáveis  $T_{ee}$ ,  $T_{erec}$  e  $T_{we}$ , que representam, respectivamente, as temperaturas de correntes de entrada e reciclo de propeno e de corrente de entrada de água no trocador de calor de topo, foram detectados erros grosseiros no mesmo tempo de amostragem (7 h e 25 minutos). Este é um exemplo de múltiplos erros grosseiros no mesmo instante de tempo em variáveis diferentes, o que também pode ser indício de uma falha no sistema de medição destas temperaturas.

A Figura 6.37 apresenta dados medidos e reconciliados para o nível do reator,  $L$ . Os resultados obtidos para esta variável de estado medida mostram que os valores reconciliados possuem menor variância que os valores medidos, onde erros grosseiros (apenas valores espúrios) foram detectados (uma vez que nenhum desvio sistemático foi encontrado) tiveram sua influência negativa minimizada, o que resulta, novamente, em uma categorização consistente do sistema analisado. O nível do reator está decaindo como consequência a mudança de *grade* de produção.

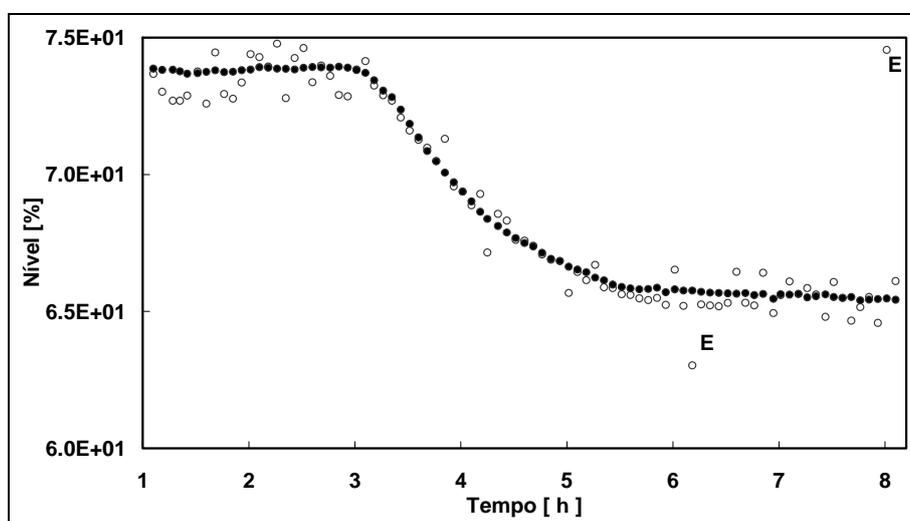


Figura 6.37:  $L$  – Nível no reator.

As Figuras 6.38 e 6.39 mostram os dados medidos e reconciliados para as variáveis de saída de concentração de propano na corrente de reciclo,  $C_a$ , e para a vazão de polímero produzido,  $m_{pol}$ , respectivamente. Os resultados obtidos para ambas variáveis de saída mostram que os valores reconciliados possuem menor variância que os valores medidos, onde erros grosseiros (apenas valores espúrios) foram detectados (uma vez que nenhum desvio sistemático foi encontrado) tiveram sua influência

negativa minimizada, o que resulta, novamente, em uma categorização consistente do sistema analisado. Ambas as variáveis estão decaindo como consequência a mudança de *grade* de produção.

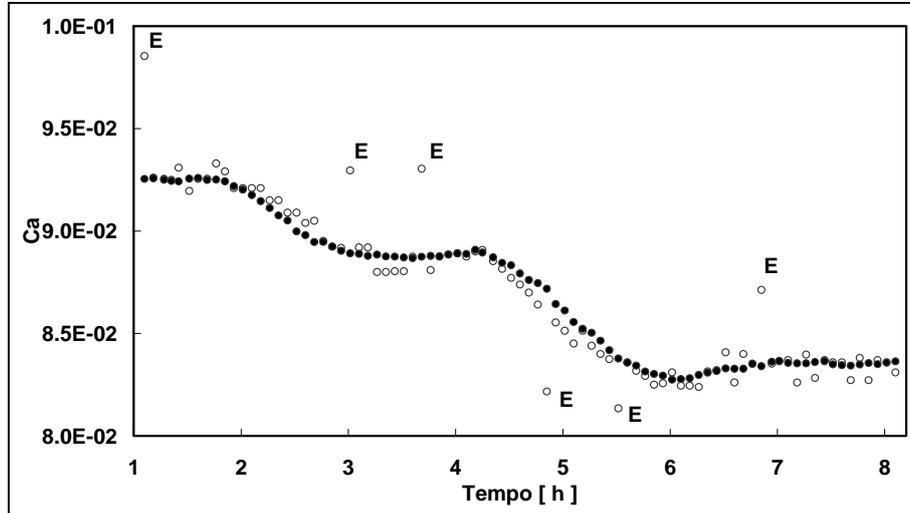


Figura 6.38:  $C_a$  - Concentração de propano na corrente de reciclo.

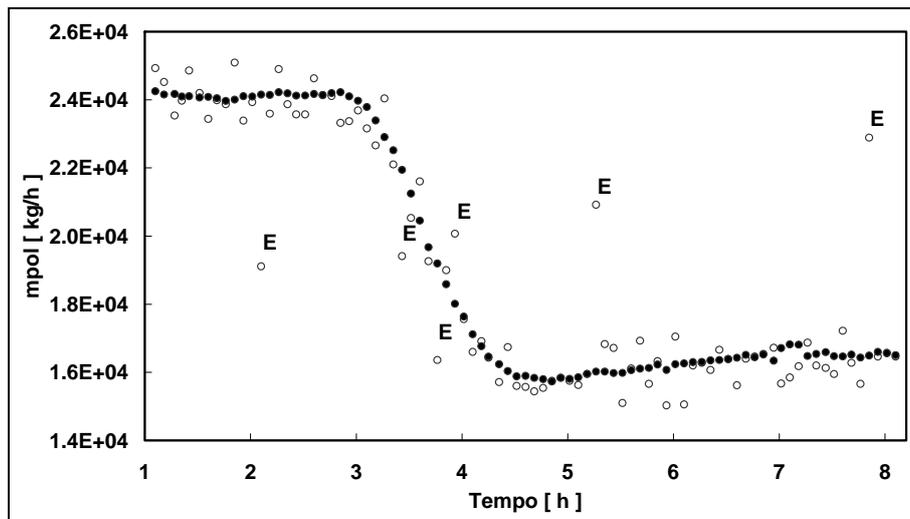


Figura 6.39:  $m_{pol}$  - Vazão de polipropileno produzido.

Os valores estimados para a constante cinética de polimerização,  $K_p$  (parâmetro associado à taxa de reação), ilustrada na Figura 6.40, acompanham a redução da produção de polímero observada na Figura 6.39. Deve ser notado que esta informação pode ser muito útil na operação da planta, como um indicativo da produtividade do processo. Portanto, observa-se não apenas a queda das taxas de alimentação de catalisador durante a transição, mas também a perda de eficiência catalítica. Comportamento similar pode ser verificado na Figura 6.41, que representa os valores estimados da constante cinética de transferência de hidrogênio,  $C$ , um importante

parâmetro para determinar o peso molecular do produto. Isto significa claramente que o desempenho do sistema catalítico está mudando durante a campanha analisada. Como os parâmetros mudam ao longo do tempo, de acordo com as condições operacionais da planta, os mesmos não devem ser usados para previsões futuras do processo sem análise cuidadosa do comportamento do processo e das tendências de produção. É claro também que o parâmetro  $K_p$  depende da concentração de hidrogênio e da vazão de alimentação de *PEEB*. Um decréscimo significativo nas estimativas de  $K_p$  pode ser observado após a transição de *grade* (aumento de  $PH_2$ , Figura 6.20, e decréscimo de  $m_{PEEB}$ , Figura 6.25), após o tempo de 3 h. Esta informação é muito importante para a otimização do processo, já que a modificação da vazão de alimentação de catalisador pode ser exigida para manter constante a produção de polímero.

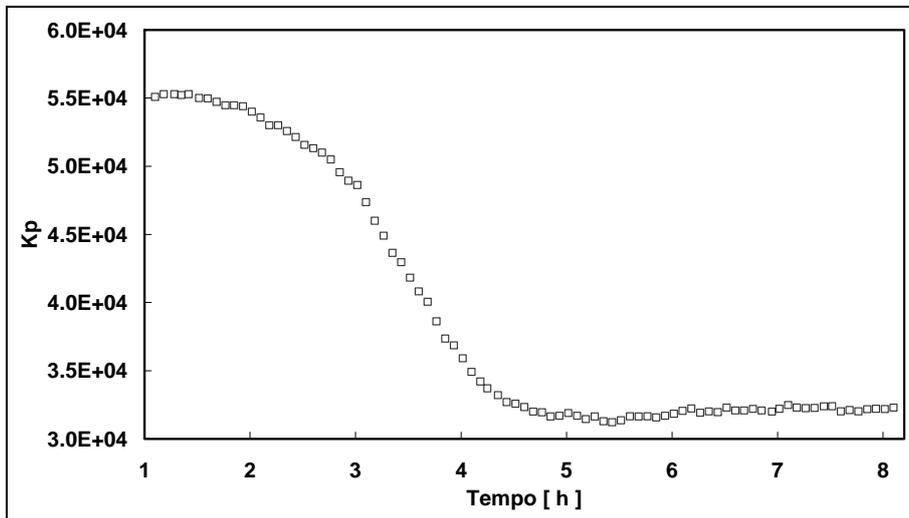


Figura 6.40:  $K_p$  – Constante cinética de reação.

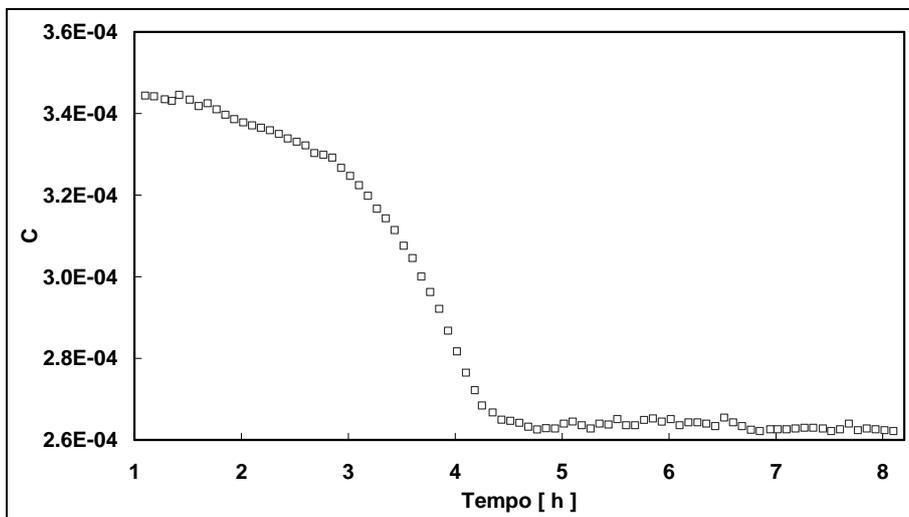
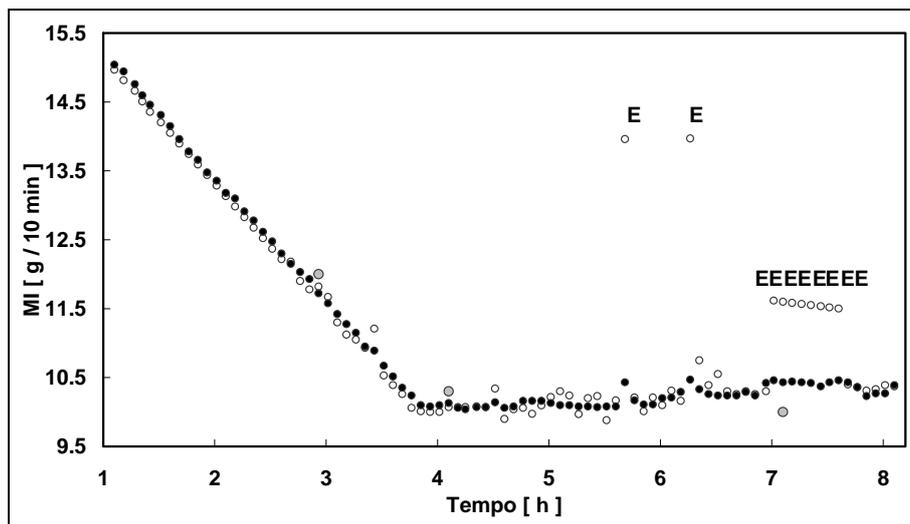


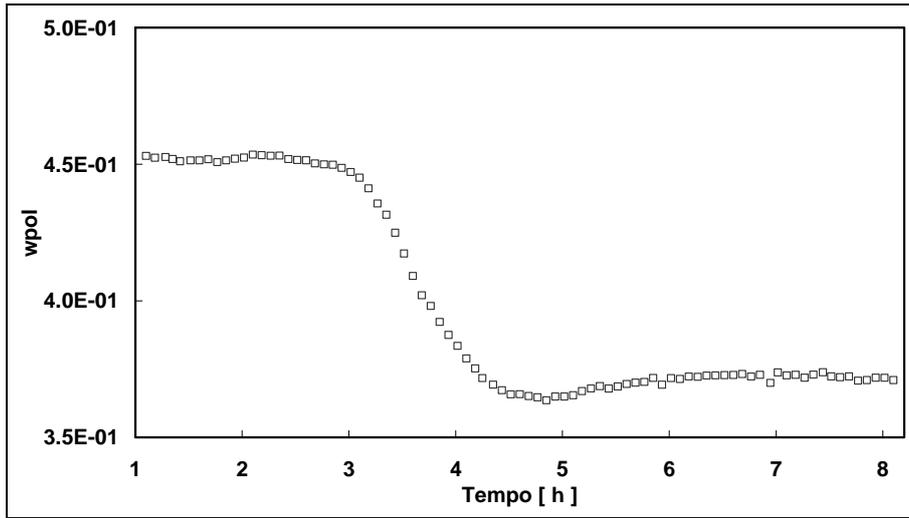
Figura 6.41:  $C$  – Constante cinética de transferência de hidrogênio.

A Figura 6.42 mostra os dados medidos, reconciliados e as análises de laboratório (disponibilizadas com 8h de atraso e posteriormente sincronizadas com os resultados obtidos) para o índice de fluidez,  $MI$ , uma importante variável de saída. Os resultados obtidos para estimativas de  $MI$  mostram que os valores reconciliados possuem menor variância que os valores medidos, onde erros grosseiros (valores espúrios e desvio sistemático) foram detectados e tiveram sua influência negativa minimizada, o que resulta, novamente, em uma categorização consistente do sistema analisado. Fica claro que o esquema de reconciliação robusta proposto fornece resultados mais precisos que os dados obtidos por um reômetro em linha, que precisa ser freqüentemente recalibrado, mesmo quando este apresenta valores sistematicamente desviados, o que parece ser comum nesta variável. Isto aumenta efetivamente o desempenho operacional e agrega valor ao processo.



**Figura 6.42:**  $MI$  – Índice de fluidez.

A Figura 6.43 mostra a concentração de polímero no reator. A mesma deve ser mantida em torno de 40%. Após mudança de *grade* reduziu-se de 45% para 37%. Observa-se, portanto, que a queda de eficiência do catalisador provoca uma redução indesejada de concentração de lama. Este efeito não é detectado sem o auxílio do esquema de RDESP proposto.



**Figura 6.43:**  $w_{pol}$  – Concentração mássica de polipropileno no reator.

## CAPÍTULO 7:

# CONCLUSÕES E SUGESTÕES

---

*“A personalidade criadora deve pensar e julgar por si mesma, porque o progresso moral da sociedade depende exclusivamente da sua independência.”*

Albert Einstein

Este capítulo apresenta conclusões gerais sobre o problema de reconciliação robusta de dados dinâmica e não linear, com simultânea estimação de parâmetros e detecção de múltiplos erros grosseiros para fins de monitoramento em tempo real de um processo industrial de polimerização. São apresentadas também a contribuição da proposta desta tese de doutorado e as sugestões para trabalhos futuros.

### 7.1. Conclusões Gerais

Uma das dificuldades principais para a otimização e o controle em tempo real de plantas industriais é representada pela falta de modelos apropriados. Normalmente, isto 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). Além disto, mesmo estando disponível um modelo, existem as incertezas inerentes aos seus parâmetros. 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, devido a variações nas condições operacionais praticadas nas campanhas de uma unidade industrial, como aquelas resultantes de mudanças de *grade* de produção.

A RD dinâmica tem sua raiz na estimação de estados de processo usando o conceito de filtragem. Posteriormente, o problema tem sido resolvido utilizando o conceito de modelo baseado na suavização dos dados.

Enquanto RD é uma ferramenta comum para sistemas em estado estacionário, a maioria das aplicações desta técnica em sistemas dinâmicos são apenas simulações (LIEBMAN *et al.*, 1992; ALBUQUERQUE e BIEGLER, 1996; BARBOSA Jr. *et al.*, 2000; VACHHANI *et al.*, 2005). A aplicação desta técnica em ambientes industriais reais ainda é escassa, principalmente para processos dinâmicos (MacBRAYER *et al.*, 1998; SODERSTROM *et al.*, 2000; PRATA *et al.*, 2006; PRATA *et al.*, 2008d; EMBIRUÇU *et al.*, 2008).

A implementação em tempo real de técnicas de RD dinâmica e de estimação de parâmetros constitui um problema fundamental para processos industriais não lineares, devido ao tamanho e complexidade do problema. Não é recomendado usar resultados experimentais e industriais sem uma análise detalhada da qualidade intrínseca desses dados. Métodos capazes de diagnosticar e avaliar a qualidade dos dados disponíveis em tempo real são, indubitavelmente, de grande interesse. A detecção de múltiplos erros grosseiros melhora a confiança e qualidade dos dados, evitando a propagação da informação errônea nos dados processados e a incorreta estimação dos parâmetros do processo, principalmente quando ações de controle são tomadas em tempo real.

Desta forma o principal objetivo deste trabalho foi formular e implementar , em linha e em tempo real, uma metodologia de reconciliação robusta de dados com simultânea estimação de parâmetros e detecção de múltiplos erros grosseiros, utilizando-se de um modelo fenomenológico apropriado capaz de acompanhar a dinâmica do processo, resultante de modificações nas condições operacionais para obtenção de diversos *grades* de produção em linha e em tempo real. Pretendeu-se com este estudo implementar algoritmos que permitissem a obtenção de parâmetros cinéticos (e outros) de modelos complexos de polimerização, não desviados, a partir dos dados disponíveis em unidades industriais em linha e em tempo real, mesmo na presença de múltiplos erros grosseiros (valores espúrios e desvio sistemáticos). Estes parâmetros poderão ser usados, por exemplo, para corrigir a operação da planta e, juntamente com os valores reconciliados das variáveis medidas (isentos de erros grosseiros), realizar os procedimentos de controle de variáveis chave do processo.

Os resultados obtidos mostraram que pode ser possível atingir tal objetivo, mediante implementação da proposta realizada com base no estimador-M de Welsch e

utilizando um modelo fenomenológico em conjunto com o sistema de aquisição de dados em linha desenvolvido.

## 7.2. Contribuição desta Tese de Doutorado

Atualmente, algumas novas restrições estão incorporadas ao dia-a-dia de operação de uma planta química, como a proximidade com as demandas de mercado, tanto para novos produtos quanto para programação de produção. Tais atividades promoveram o interesse em técnicas de monitoramento e controle de processos industriais cada vez mais precisas e confiáveis. Assim, os valores de vazões, composições, constantes cinéticas, rendimentos e propriedades finais devem ser conhecidos com boa precisão de forma a flexibilizar e melhorar os desempenhos das unidades industriais. Reconciliação robusta de dados com detecção de múltiplos erros grosseiros e estimação de parâmetros de sistemas baseados em modelos fenomenológicos é considerada uma ferramenta fundamental para aquisição destes conhecimentos.

O trabalho é inovador inovador, tendo em vista ser corrente na literatura a aparente inviabilidade da aplicação em tempo real do método de otimização do enxame de partículas, mesmo que de forma híbrida associado a outro método de otimização, e aparente impossibilidade de estimar parâmetros cinéticos precisos em modelos complexos de polimerização a partir de dados industriais. Contudo, os resultados mostraram exatamente o contrário, sendo que análises de laboratório confirmaram sua eficácia para diversos *grades* poliméricos produzidos. A implementação deste atrativo novo procedimento robusto, em linha e em tempo real, permite adaptação mais rápida e eficiente de modelos fenomenológicos elaborados de processos para as condições de chão de fábrica, aumentando o desempenho operacional, tornando o cenário de planta mais limpo e preciso para a tomada de decisão. É importante notar que não há relatos de estudos envolvendo a aplicação industrial do método de otimização do enxame de partículas. Como também, não há relatos de aplicação de técnicas de estimação de parâmetros e condições iniciais que variam com as condições de operação, predição de propriedades finais de resina, e de reconciliação robusta de dados com detecção de

múltiplos erros grosseiros em sistemas industriais reais de polimerização, para fins de monitoramento e controle em tempo real.

Acredita-se, assim, que além de inovadora a abordagem proposta também agrega indubitavelmente valor ao processo, tornando-se um importante ativo no mundo cada vez mais atrativo e concorrente das indústrias de polímeros. É importante enfatizar que as ferramentas desenvolvidas e implementadas neste trabalho podem ser facilmente adaptadas a outros processos laboratoriais e industriais.

### 7.3. Sugestões

A variável de propriedade final de resina produzida, material extraível em xileno (*XS*), é muito importante neste processo. Poderia ser elaborada uma nova equação que relacionasse esta variável com as demais variáveis de processo, incluindo o índice de fluidez (*MI*), por exemplo, em um sensor virtual que utilizaria dados reconciliados. Entretanto, este sensor virtual ainda não foi desenvolvido. A utilização conjunta, do sensor virtual para inferir *XS* e do modelo dinâmico de *XS* (OLIVEIRA JÚNIOR e PINTO, 1999), modificado para condições operacionais atuais, para correção do valor inferido pelo sensor em linha e em tempo real, em conjunto com o modelo fenomenológico, durante o procedimento de RDESP é também possível e aconselhável.

Quanto ao sistema de aquisição de dados, quando os mesmos estão corrompidos no EXCEL<sup>®</sup>, poderia ser utilizado outro artifício, que ao invés de utilizar um filtro de ordem zero ou um valor pré-estabelecido, poderia utilizar um valor anteriormente medido do referido valor medido corrompido. Entretanto esta idéia deveria ser testada, procurando o melhor tempo anterior (antes do imediatamente anterior afastado de 5 minutos), como por exemplo, a medida 30 s anterior a medida corrompida, armazenada no SDCD e de fácil acesso pelo PI.

Quanto à integração do modelo dinâmico desenvolvido, o mesmo pode ser convertido de um sistema algébrico-diferencial a um sistema puramente diferencial. Desta forma, o modelo dinâmico poderia ser resolvido por um pacote de integração numérica mais rápida, como por exemplo, Runge-Kutta ao menos na primeira parte do procedimento de otimização onde é utilizado o método do enxame de partículas. Isto resultaria em menor tempo computacional, o que é desejável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABU-EL-ZEET, Z. H., BECERRA, V. M., ROBERTS, P.D., 2002a, “Combined Bias and Outlier Identification in Dynamic Data Reconciliation”, *Computers and Chemical Engineering*, v.26, pp. 921-935.
- ABU-EL-ZEET, Z. H., ROBERTS, P. D., BECERRA, V. M., 2002b, “Enhancing Model Predictive Control using Dynamic Data Reconciliation”, *AIChE Journal*, v.48, pp. 324-333.
- AL-ARFAJ, 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*, v. 76, pp. 101-105.
- ALBUQUERQUE, J. S., BIEGLER, L. T., 1995, “Decomposition Algorithms for On-Line Estimation with Nonlinear Models”, *Computers and 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.
- ALDRICH, C., VAN DEVENDER, J. S. J., 1993, “The use of neural nets to detect systematic errors in process systems”, *International Journal of Mineral Processing*, v.39, pp. 173-197.
- ALHAJ-DIBO, M., MAQUIN, D., RAGOT, J., 2008 “Data Reconciliation: A Robust Approach Using a Contaminated Distribution”, *Control Engineering Practice*, v. 16, pp. 159-170.
- ALI, Y., NARASIMHAN, S. 1995, “Redundant sensor network for linear processes”, *AIChE Journal*, v.41, pp. 2237-2249.
- ALI, Y., NARASIMHAN, S., 1993, “Sensor network design for maximizing reliability of linear processes”, *AIChE Journal*, v. 39, pp. 820-828.

- ALICI, S., EDGAR, T. F., 2002, "Nonlinear Dynamic Data Reconciliation via Process Simulation Software and Model Identification Tools", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 3984-3992.
- ALMASY, G. A., 1990, "Principles of Dynamic Balancing", *AIChE Journal*, v.36, pp.1321-1330.
- ALMASY, G. A., SZTANO, T., 1975, "Checking and correction of measurements on the basis of linear system model", *Problems of Control and Information Theory*, v.4, pp. 57-69.
- ALMASY, G.A., MAH, R.S.H., 1984, "Estimation of measurement error variances from process data". *Ind. Engng. Chem. Process. Des. Dev.*, v.23, pp. 779-784.
- ALMASY, G.A., UHRIN, B., 1993, "Principles of Gross Error Measurement Error Identification by Maximum Likelihood Estimation", *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, v.21, pp. 309-317.
- AMAND, Th., HEYEN, G., KALITVENTZEFF, B., 2001, "Plant monitoring and fault Detection – Synergy between Data Reconciliation and Principal Component Analysis", *Computers and Chemical Engineering*, v.25, pp. 501-507.
- ANDERSON, T.F.; ABRAMS, D. S., GRENS II, E. A., 1978, "Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models", *AIChE Journal*, v. 24, pp.20-29.
- ANDREWS, D.F., P.J. BICKEL, F.R. HAMPEL, P.J. HUBER, W.H. ROGERS, J.W. TUKEY; 1972, *Robust Estimates of Location: Survey and Advances*, Princeton, NJ, Princeton University Press.
- ANSCOMBE, F. J., 1960, "Rejection of Outliers", *Tecnometrics*, v.2, pp. 123-147.
- ARORA, N., BIEGLER, L. T., 2001, "Redescending estimators for Data Reconciliation and Parameter Estimation", *Computers and Chemical Engineering*, v.25, pp. 1585-1599.
- ARORA, N., BIEGLER, L. T., 2004, "Parameter Estimation for a Polymerization Reactor Model with a composite-step Trust-Region NLP Algorithm", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 3616-3631.
- BAGAJEWICZ, M. J., 1996, "On the Probability Distribution and Reconciliation of Process Plant Data", *Computers and Chemical Engineering*, v.20, pp. 813-819.

- BAGAJEWICZ, M. J., 2000b, "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., CABRERA, E., 2003, "Data reconciliation in gas pipeline systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 5596-5606.
- 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., 1998, "Gross error modeling and detection in plant linear dynamic reconciliation", *Computers and Chemical Engineering*, v.24, pp. 1789-1809.
- BAGAJEWICZ, M., 1997, "Design and retrofit of sensor networks in process plants", *AIChE Journal*, v. 43, pp. 2300-2306.
- BAGAJEWICZ, M., J., 2000a, *Process Plant Instrumentation: Design and Upgrade*, CRC Press.
- BAGAJEWICZ, M., SÁNCHEZ, M., 1999a, "Design and upgrade of non-redundant and redundant sensor networks", *AIChE Journal*, v. 45, pp. 1927-1939.
- BAGAJEWICZ, M., SÁNCHEZ, M., 1999b, "Duality of sensor network design models for parameter estimation", *AIChE Journal*, v. 45, pp.661-664.
- BAGAJEWICZ, M., SÁNCHEZ, M., 2000a, "Cost-Optimal Design of Reliable Sensor Networks", *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, pp. 1757-1762.
- BAGAJEWICZ, M., SÁNCHEZ, M., 2000b, "Reallocation and Upgrade of Instrumentation in Process Plants", *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, pp. 1945-1959.
- BAI, S., McLEAN, D. D., THIBAUT, J., 2005b, "Enhancing Controller Performance via Dynamic Data Reconciliation," *The Canadian Journal Chemical Engineering*, v.83, pp. 515–526.
- BAI, S., McLEAN, D. D., THIBAUT, J., 2007, "Autoassociative Neural Networks for Robust Dynamic Data Reconciliation, *AIChE Journal*, v. 53, pp. 438-448.
- BAI, S., THIBAUT, J., McLEAN, D. D., 2005a, "Closed-Loop Data Reconciliation for the Control of a Binary Distillation Column," *Chemical. Engineering Communications*, v. 192, pp. 1444–1467.

- BALAKRISHNAN, N., 1992, *Handbook of the Logistic Distribution*, New York, Marcel Dekker.
- BARBOSA Jr., V. P., WOLF, M. R. M., MACIEL FO, R., 2000, "Development of Data Reconciliation for Dynamic nonlinear system: Application the Polymerization Reactor", *Computers and Chemical Engineering*, v.24, pp. 501-506.
- BARD, Y., 1974, *Nonlinear Parameter Estimation*, San Diego, Academic Press.
- BARNETT, V., LEWIS, T., 1994, *Outliers in statistical data*, New York, John Wiley.
- BASCUR, O. A., LINARES, R., 2006, "Grade recovery optimization using data unification and real time gross error detection", *Minerals Engineering*, v. 19 pp. 696–702.
- BASELGA, S., 2007, "Global Optimization Solution of Robust Estimation", *Journal of Surveying Engineering*, v. 133, pp. 123-128.
- BAZIN, C., HODOUIN, D., ZOUADI, M., 2005, "Data reconciliation and equilibrium constant estimation: application to copper solvent extraction", *Hydrometallurgy*, v. 80, pp. 45-53.
- BAZIN, C., ROCHON-TREMBLAY, S., GOSSELIN, C., 2003. "Estimation of gas flow rates and pellets temperature in an iron oxide in duration furnace", *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 42, pp. 301– 312.
- BEATON, A. E., TUKEY, J. W., 1974, "The fitting of power series, meaning polynomials, illustrated on band-spectroscopic data", *Technometrics*, v.16, pp. 147-185.
- BECKMAN, J. R., 1982, "Data adjustment for nonreactive batch or steady state process", *Chemical Engineering Communications*, v.15, pp. 357-366.
- BECKMAN. J. R., COOK. R. D., 1983, "Outlier...s", *Technometrics*, v. 25. pp. 119-163.
- BENQLILOU, C., GRAELLS, M., PUIGJANER, L., 2004, "Decision-Making Strategy and Tool for Sensor Network Design and Retrofit", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 1711-1722.
- BEQUETTE, B. W., 1991, "Nonlinear Control of Chemical Process: A Review", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 1391-1413.

- BERNOULLI, D., 1777, “Dijudicatio maxime probabilis plurium observationum discrepantium; atque verisimillim inductio inde formanda”, *Acta Acad. Sci. Petropolit*, v. 1, pp. 3-33.
- BERTON, A., HODOUIN, D., 2007, “Synchronized node imbalances for fault detection and isolation in plant networks involving material circulation”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, pp. 815–832.
- BHAT, S., A., SARAF, D., N., 2004, “Steady-state identification, gross error detection, and data reconciliation for industrial process units”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 4323-4336.
- BHUSHAN, B., ROMAGNOLI, J.A., 2006, “An Integrated Framework Based on Data Driven Techniques for Process Supervision”, *In: Proceedings of the ESCAPE-16*, Garmisch-Partenkirchen, Alemanha, Julho.
- BICKEL, P. J., 1976, “Another Look at Robustness: A Review of Reviews and Some New Developments”, *Scandinavian Journal of Statistics*, v.3, pp. 145-168.
- BIEGLER, L. T., 1984, “Solution of Dynamic Optimization Problems by Successive Quadratic Programming and Orthogonal Collocation”, *Computers and Chemical Engineering*, v.8, pp. 243-248.
- BIEGLER, L. T., GROSSMANN, I. E., 2004, “Retrospective on optimization”, *Computers and Chemical Engineering*, v.28, pp. 1169-1192.
- BINDLISH, R., RAWLINGS, J. B., YOUNG, R. E., 2003, “Parameter estimation for industrial polymerization processes”, *AIChE Journal*, v.49, pp.2071-2078.
- BONABEAU, E., DORIGO, M., THERAULAZ, G., 2000, “Inspiration for optimization from social insect behaviour”, *Nature*, v. 406, pp. 39-42.
- BORTOLOTTI, G., URBICAIN, M. J., ROMAGNOLI, J. A., 1985, “On-line implementation of a multichannel estimator”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 9, pp. 351-357.
- BOSCOVICH, R. J., 1757, “De litteraria expeditione per pontificiam ditionem, et synopsis ampliorisoperis, ac habenturplura eius ex exemplaria etiam sensorum impress”, *Bononiensi Scientiarum et Artium Instituto Atque Academia Commentarii*, v. 4, pp. 353-396.
- BOUROUIS, M., PIBOULEAU, L., FLOQUET, P., *et al.*, 1998, “ Simulation and data validation in multistage flash desalination plants”, *Desalination*, v.115, pp. 1-14.

- BOX, G. E. P., 1953, "Non-Normality and Test on Variances", *Biometrika*, v. 40, pp. 318-335.
- BOX, G. E. P, DRAPER, N. R., 1965, "The Bayesian Estimation of Common Parameters from Several Responses", *Biometrika*, v. 52, pp. 355-365.
- BRITT, H.I., LUECKE, R.H., 1973, "The Estimation of Parameters in Nonlinear Implicit Models", *Technometrics*, v. 15, pp. 233-247.
- BUSSANI, G., CHIARI, M., GROTTOLI, M. G., et al., 1995, "Application of data reconciliation and optimization procedure to hydrogen plant", *Computers and Chemical Engineering*, v.19, pp. 299-304.
- BUTLER, R. J., McDONALD, J. B., NELSON, R. D., WHITE, S. B., 1990, "Robust and Partially Adaptive Estimation of Regression Models", *Rev. Econ. Stat.*, v. 72, pp. 321-333.
- CAO, S., RHINEHART, R.R., 1995, "An Efficient Method for On-Line Identification of Steady-State", *Journal of Process Control*, v.5, pp. 363-374.
- CHARBONNIER, P., BLANC-FÉRAUD, L., AUBERT, G., BARLAUD, M., 1997, Deterministic Edge-Preserving Regularization in Computed Imaging, In: *Proceedings of the IEEE Transactions on Image Processing*, v. 6, pp. 298-311.
- CHATTERJEE, T., SARAF, D., "On-line estimation of product properties for crude distillation units", *Journal of Process Control*, v.14, pp. 61-77.
- CHEN, J., BANDONI, A., ROMAGNOLI, J. A., 1998a, "Outlier Detection in Process Plant Data", *Computers and Chemical Engineering*, v.22, pp. 641-646.
- CHEN, J., BANDONI, A., ROMAGNOLI, J.A., 1997, "Robust estimation of measurement error variance/covariance from process sampling data". *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, pp. 593-600.
- CHEN, J., ROMAGNOLI, J. A., 1998, "A Strategy for Simultaneous Dynamic Data Reconciliation and Outlier Detection", *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 559-562.
- CHEN, X., PIKE, R. W., HERTWIG, T. A., HOPPER, J. R., 1998b, "Optimal Implementation of On-Line Optimization", *Computers and Chemical Engineering*, v.22, pp. S435-S442.

- CHIARI, M., BUSSANI, G., GROTTOLI, M. G., *et al.*, 1997, "On-line Data Reconciliation and Optimisation: Refinery Applications", *Computers and Chemical Engineering*, v.21, pp. 1185-1190.
- CHRISTIANSEN, L., J., BRUNICHE-OLSEN, N., CARTENSEN, J., H., SCHRODER, M., 1997, "Performance evaluation of catalytic process", *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, pp. 1179-1184.
- 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.
- CHUM, P. S., SWOGER, K. W., 2008, "Olefin polymer technologies-History and recent progress at The Dow Chemical Company", *Progress in Polymer Science*, v. 33, pp. 797-819.
- CROUX, C., ROUSSEEUW, P. J., 1992, "Time-efficient algorithms for two highly robust estimators of scale", *Computational Statistics*, v.1, pp. 411-428.
- CROUX, C., ROUSSEEUW, P. J., HÖSSJER, O., 1994, "Generalized S-estimators", *Journal of the American Statistical Association*, v. 89, pp. 1271-1281.
- 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., 1989a, "Observability and redundancy of process data for steady state reconciliation", *Chemical Engineering Science*, v.44, pp. 2909-2917.
- CROWE, C. M., 1989b, "Test of maximum power for detection of gross errors in process constraints", *AIChE Journal*, v. 35, pp. 869-872.
- 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.
- DANIELL, P.J., 1920, "Observations Weighted According to Order", *American Journal of Mathematics*, v. 42, pp. 222-36.
- DAROUACH, M., RAGOT, J., FAYOLLE, J., MAQUIN, D., 1986, "Validation des mesures par équilibrage de bilans matière", *International Journal of Mineral Processing*, v.17, pp. 273-285.
- DAROUACH, M., RAGOT, R., ZASADZINSKI, M., KARZAKALA, G., 1989, "Maximum likelihood estimator of measurement error variances in data reconciliation", IFAC, AIPAC Symposium, v.2, pp. 135-139.
- DAROUACH, M., ZASADZINSKI, M., 1991, "Data Reconciliation in Generalized Linear Dynamic Systems", *AIChE Journal*, v. 37, pp. 193-201.
- DAVIES, L., GATHER, U., 1993, "The identification of multiple outliers" *Journal of American Statistical Association*, v. 88, pp. 782-801.
- DE ANDRADE LIMA, L. R. P., 2006, "Nonlinear data reconciliation in gold processing plants", *Minerals Engineering*, v. 19, pp. 938-951.
- DE KOK, H. E., ROELS, J.A., 1980, "Method for the Statistical Treatment of Elemental and Energy Balances with Applications to Steady State Continuous Culture", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 22, pp. 1097-1104.
- DELTOUR, J.L., CANIVET, E., SANFILIPPO, F., SAU, J., 2005, "Data Reconciliation on Complex Hydraulic System: Canal de Provence", *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, v. 131, pp. 291-297.
- DEMING, W. E., 1943, *Statistical adjustment of data*, Wiley, New York.
- DEMPF, D. LIST., T., 1998, "On-line data reconciliation in chemical plants. Industrial application of known Methods", *Computers and Chemical Engineering*, v.22, pp. 1023-1025.
- DENNIS, J. E., WELSCH, R. E., 1976, "Techniques for Nonlinear Least Squares and Robust Regression", In: *Proceedings of American Statistical Association*, Washington, D.C.

- DEVANATHAN, S., ROLLINS, D. K., VARDEMAN, S. B., 2000, "A new approach for improved identification of measurement bias", *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, pp. 2755-2764.
- DODGE, Y., 1984, "Robust estimation of regression coefficients by minimizing a convex combination of least squares and least absolute deviations", *Computational Statistics Quarterly*, v. 1, pp. 139-153.
- DONATO, M., 1972, *O mundo do plástico: o plástico na história, o plástico no mundo, o plástico no Brasil*. São Paulo, Editora Goyana S.A.
- DORIGO, M., GAMBARDELLA, L. M., 1997, "Ant Colonies for the Traveling Salesman Problem", *Biosystems*, v. 43, pp 73-81.
- DORIGO, M., MANIEZZO, V., COLORNI, A., 1996, "Ant System: Optimization by a Colony of Cooperating Agents", In: *Proceedings of the IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*, v. 26, pp. 29-41.
- DOVI, V.G., DEL BORGHI, A., 2001, "Rectification of Flow Measurements in Continuous Process Subject to Fluctuations", *Chemical Engineering Science*, v. 56, pp. 2851-2857.
- DU, Y.G., THIBAUT, J., HODOUIN, D., 1997, "Data reconciliation for simulated flotation process", *Artificial Intelligence in Engineering*, v. 11, pp. 357-364.
- DUNIA, R., QIN, J. S., EDGAR, T. F., McAVOY, T. J., 1996, "Use of principal component analysis for sensor fault identification", *Computers and Chemical Engineering*, v. 20, pp. 713-718.
- EDGEWORTH, F.Y., 1887, "On observations relating to several quantities", *Hermathena*, v. 6, pp. 279-285.
- EKSTEEN, J., J., FRANK, S., J., REUTER, M. A., 2002, "Dynamic structures in variance based data reconciliation adjustments for a chromite smelting furnace", *Minerals Engineering*, v. 15, pp. 931-943.
- 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, pp. 1574-1590.
- EMBIRUÇU, M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 1996, "A Survey of Advanced Control of Polymerization Reactors", *Polymer Engineering and Science*, v. 36, pp. 433-447.

- EMBIRUÇU, M., PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008, “Continuous Soluble Ziegler-Natta Ethylene Polymerizations in Reactor Trains, 2 - Estimation of Kinetic Parameters from Industrial Data”, *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 2, pp. 142-16.
- ERICKSON, L.E., MINKEVICH, I.G., EROSHIN, V.K., 1978a, “Applications of Mass and Energy Balances Regularities in Fermentation”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, pp. 1595-1621.
- ERICKSON, L.E., SELGA, S.E., VIESTURS, U.E., 1978b, “Applications of Mass and Energy Balances Regularities to Product Formation”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 20, pp. 1623-1638.
- FABER, R., ARELLANO-GARCIA, H., LI, P., WOZNY, G., 2007, “An optimization framework for parameter estimation of large-scale systems”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 46, pp. 1085-1095.
- FABER, R., LI, B., LI, P., WOZNY, G., 2006, “Data reconciliation for real-time optimization of an industrial coke-oven-gas purification process”, *Simulation Modelling Practice and Theory*, v. 14, pp. 1121–1134.
- FABER, R., LI, P., WOZNY, G., 2003, “Sequential Parameter Estimation for Large-Scale Systems with Multiple Data Sets.1. Computation Framework”, *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 42, pp. 5850-5860.
- 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.
- FAIR, R. C., 1974, “On the robust estimation of econometric models”, *Annals of Economic and Social Measurement*, v. 3, pp. 667–677.
- FARRIS, R. H., LAW, V. J., 1979, “An efficient computational technique for generalized application of maximum likelihood to improve correlation of experimental data”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 3, pp. 95–104.
- 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 and Chemical Engineering*, v. 19, pp. S293-S298.
- GAUSS, C. F., 1809, "Theoria Motus Corporum Coelestium", Translation reprinted as Theory of the Motions of the Heavenly Bodies Moving about the Sun in Conic Sections, 1963, New York, Dover Publications.
- GELB, A., 1969, *Applied Optimal Estimation*, MIT Academic Press, Cambridge, MA.
- GEMAN, S., McCLURE, D. E., 1987, "Statistical methods for tomographic image reconstruction", In: *Proceedings of the 46<sup>th</sup> Session of the International Statistical Institute, Bulletin of the ISI*, v. 4, pp. 5-21.
- GENTLEMAN, W. M., 1965, *Robust Estimation of Multivariate Location by Minimizing p-th Power Transformations*, Ph.D. Thesis, Princeton University, N.J., United States.
- GERTLER, J., 1979, "A constrained minimum variance input-output estimator for linear dynamic systems", *Automatica*, v. 15, pp. 353-368.
- GERTLER, J., ALMASY, G. A., 1973, "Balance Calculation through Dynamic System Modeling", *Automatica*, v. 9, pp. 79-91.
- GOLDBERG, D., 1989, *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, MA.
- GUPTA, G., NARASIMHAN, S., 1993, "Application of Neural Networks for Gross Error Detection", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp. 1651-1667.
- HAMPEL, F. R., 1968, Contributions to the Theory of Robust Estimation, Ph.D. Thesis, University of California, Berkeley, United States.
- HAMPEL, F. R., 1971, "A General Qualitative Definition of Robustness", *Annals of Mathematical Statistics*, v. 42, pp. 1887-1896.
- HAMPEL, F. R., 1973, "Robust Estimation: A Condensed Partial Survey", *Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und verwandte Gebiete*, v. 27, pp. 87-104.
- HAMPEL, F. R., 1974, "The influence Curve and its Role in Robust Estimation", *Journal of American Statistical Association*, v. 69, pp. 383-393.

- HAMPEL, F. R., 1985, "The Breakdown Points of the Mean Combined with some Rejection Rules", *Technometrics*, v.27, pp. 95-107.
- HAMPEL, F.R., RONCHETTI, E. M., ROUSSEEUW, P. J., STAHEL, W. A., 1986, *Robust Statistics- The approach based on influence functions*. New York, John Wiley.
- HARIKUMAR, P., NARASIMHAN, S., 1993, "A method to incorporate Bounds in Data Reconciliation and Gross Error Detection – II. Gross Error Detection Strategies", *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, pp. 1121-1128.
- HILDREBAND, F.B., 1964, *Advanced Calculus for Applications*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- HIMMELBLAU, D. M., 1978, *Fault detection and diagnosis in chemical and petrochemical processes*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- HINICH, M. J., TALWAR, P. P., 1975, "A Simple Method for Robust regression", *Journal of the American Statistical Association*, v. 70, pp. 113-119.
- HLAVÁČEK, V., 1977, "Analysis of a Complex plant-Steady state and transient Behavior", *Computers and Chemical Engineering*, v.1, pp. 75-80.
- HOAGLIN, D. C., MOSTELLER, F., TUKEY, J. W., 1983, *Understanding Robust and Exploratory Data Analysis*, New York, John Wiley.
- 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.
- HODOUIN, D., EVERELL, M. D., 1980, "A hierarchical procedure for adjustment and material balancing of mineral process data", *International Journal of Mineral Processing*, v.7, pp. 91-116.
- HODOUIN, D., MAKNI, S., 1996, "Real-time reconciliation of mineral processing plant data using bilinear material balance equations coupled to empirical dynamic models", *International Journal of Mineral Processing*, v. 48, pp. 245-264.
- HOGG, R. V., 1974, "Adaptive Robust Procedures: A Partial Review and Some Suggestions for Future Applications and Theory", *Journal of the American Statistical Association*, v. 69, pp. 909-923.

- HOLLAND, P. W., WELSCH, R. E, 1977, Robust Regression Using Iteratively Reweighted Least-Squares”, *Communications in Statistics, Theory and Methods*, v. A6, pp. 813-828.
- HOLLY, W., COOK, R., CROWE, C. M., 1989, “Reconciliation of mass flow rate measurements in a chemical extraction plant”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*. v. 67, pp. 595-601.
- HU, M., SHAO, H., 2006, “Theory Analysis of Nonlinear Data Reconciliation and Application to a Coking Plant”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 8973-8984.
- HUANG, H. P., LUO, K. Y., 2007, “On-Line Wavelets Filtering with Application to Linear Dynamic Data Reconciliation”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, pp. 8746-8755.
- HUBER, P. J. 1973, “Robust regression: Asymptotics, conjectures and Monte Carlo,” *Annals of Statistics*, v. 1, pp. 799-821.
- HUBER, P. J., 1964, “Robust Estimation of a Location Parameter”, *Annals of Mathematical Statistics*, v. 35, pp. 73-101.
- HUBER, P. J., 1972, “The 1972 Wald Lecture Robust Statistics: A Review”, *The Annals of Mathematical Statistics*, v. 43, pp. 1055-1098.
- HUBER, P. J., 1981, *Robust Statistics*. New York, John Wiley.
- ISLAM, K. A., 1994, “Non-linear data reconciliation for an industrial pyrolysis reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, v.18, pp. 217-221.
- JACOB, J., PARIS, J., 2003, “Data Sampling and Reconciliation, Application to Pulp and Paper Mills – Part I: Methodology and Implementation”, *Appita Journal*, v. 56, pp. 25-29 e 52.
- JAECKEL, L. A., 1972, “Estimating regression coefficients by minimizing the dispersion of the residuals”, *Annals of Mathematics Statistics*, v. 23, pp.1449-1458.
- JANG, S., JOSEPH, B., MUKAI, H., 1986, “Comparison of Two Approaches to on-line Parameter and State Estimation of Nonlinear Systems”, *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 25, pp. 809-814.
- JEFFREYS, H., 1932, “An alternative to the rejection of observations”, *Proceedings of the Royal Society of London*, v. A137, pp.78-88.

- JIA, F., MARTIN, E., MORRIS, J., 1998, "Analysis for Process Fault Detection" *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 851-854.
- JIANG, Q., SÁNCHEZ, M., BAGAJEWICZ, M., 1999, "On the Performance of Principal Component Analysis in Multiple Gross Error Identification", *Industrial Engineering and Chemical Research*, v.38, pp.2005-2012.
- JOHNSON, L. P. M., KRAMER, M. A., 1995, "Maximum Likelihood Data Rectification: Steady-State Systems", *AIChE Journal*, v. 41, pp. 2415-2426.
- JORDACHE, C., MAH, R. S. H., TAMHANE, A. C., 1985, "Performance studies of the measurement test for detection of gross errors in process data", *AIChE Journal*, v. 31, pp.1187-1201.
- JUREČKOVÁ, J. (1971), "Nonparametric estimate of regression coefficients", *Annals of Mathematical Statistics*, v. 42, pp. 1328-1338.
- KALMAN, R. E., 1960, "A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems", *Journal of Basic Engineering*, v. 82, pp. 35-45.
- KAO, C. S., TAMHANE, A. C., MAH, R. S. H., 1992, "Gross Error Detection in Serially Correlated Process Data. 2. Dynamic Systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 31, pp. 254-262.
- KARJALA, T. W., HIMMELBLAU, D. M., 1994, "Dynamic data rectification by recurrent neural networks versus traditional methods", *AIChE Journal*, v. 40, pp. 1865-1875.
- KARJALA, T. W., HIMMELBLAU, D. M., MIIKKULAINEN, R., 1992, Data Rectification using Recurrent (Elman) Neural Networks". In: *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks*, pp. 1-6, Baltimore.
- KARJALA, T.W., HIMMELBLAU, D. M., 1996, "Dynamic rectification of data via recurrent neural nets and the extended Kalman Filter", *AIChE Journal*, v. 42, pp. 2225-2239.
- KELLER, J.Y., DAROUACH, M., KRZAKALA, G., 1994, "Fault Detection of Multiple Biases or Process Leaks in Linear Steady State Systems", *Computers and Chemical Engineering*, v. 18, pp.1001-1004.
- KELLER, J.Y., ZASADZINSKI, M., DAROUACH, M., 1992, "Analytical estimator of measurement error variances in data reconciliation". *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, pp. 185-188.

- KELLY, D. J., 1998, "A regularization approach to the reconciliation of constrained data sets", *Computers and Chemical Engineering*, v. 12, pp. 1771-1778.
- KELLY, J. D., 2004a, "Formulating large-scale quantity-quality bilinear data reconciliation Problems", *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, pp.357-362.
- KELLY, J. D., 2004b, "Techniques for solving industrial nonlinear data reconciliation problems", *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, pp.2837-2843.
- KENNEDY, J., EBERHART, R., 1995, "Particle Swarm Optimization". In: Proc. IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, pp. 1942-1948.
- KENT, J. T., TYLER, D. E., 1996, "Constrained M-estimation for multivariate location and scatter", *The Annals of Statistics*, v. 24, pp. 1346-1370.
- KIM, I. W., EDGAR, T. F., BELL, N. H., 1991b, "Parameter Estimation for a Laboratory Water-Gas-Shift Reactor using a Nonlinear Error-in-Variables Method", *Computers and Chemical Engineering*, v. 15, pp. 361-367.
- KIM, I. W., KANG, M.S., PARK, S., *et al.*, 1997, "Robust Data Reconciliation and Gross Error Detection: The Modified MIMT Using NLP", *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, pp.775-782.
- KIM, I. W., LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., 1990, "Robust Error-in-Variables Estimation Using Nonlinear Programming Techniques", *AIChE Journal*, v. 36, pp. 985-993.
- KIM, I. W., LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., 1991a, "A sequential error-in-variables method for nonlinear dynamic systems", *Computers and Chemical Engineering*, v. 15, pp. 663-670.
- KIPARISSIDES, C., 1996, "Polymerization Reactor Modeling: A review of recent developments and future directions". *Chemical Engineering Science*, v. 51, pp. 1637-1659.
- KIPARISSIDES, C., SEFERLIS, P., MOURIKAS, G., *et al.*, 2002, "Online Optimization Control of Molecular Weight Properties in Batch Free-Radical Polymerizations Reactors", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.41, pp. 6120-6131.
- KNEPPER, J.C., GORMAN, J.W., 1980, "Statistical Analysis of constrained data Sets", *AIChE Journal*, v. 26, pp. 260-264.

- KONG, M., CHEN, B., HE, X., 2002, "Wavelet-based regularization of dynamic data reconciliation", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 41, pp. 3405-3412.
- KONG, M., CHEN, B., HE, X., HU, S., 2004, "Gross Error Identification for Dynamic System", *Computers and Chemical Engineering*, v.29, pp. 191-197.
- KONG, M., CHEN, B., LI, B., 2000, "An Integral to Dynamic Data Rectification", *Computers and Chemical Engineering*, v.24, pp. 749-753.
- 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., 1988a, "Observability and Redundancy Classification in Generalized Process Networks- I. Theorems", *Computers and Chemical Engineering*, v.12, pp. 671-687.
- KRETISOVALIS, A., MAH, R. S., 1988b, "Observability and Redundancy Classification in Generalized Process Networks- II. Algorithms", *Computers and Chemical Engineering*, v.12, pp. 689-703.
- KUHEN, D. R., DAVIDSON, H., 1961, "Computer control. II. Mathematics of control", *Chemical Engineering Progress*, v. 57, pp. 44-47.
- LAPLACE, P.S., 1774, "Mémoire sur la probabilité des causes par les événements", *Mémoires de Mathématique et de Physique*, v. 6, pp. 621-656.
- LARENTIS, A. L., BENTES JR., A. M. P., RESENDE, N. S., SALIM, V. M. M., PINTO, J. C., 2003, "Analysis of Experimental Errors in Catalytic Tests for Production of Synthesis Gas", *Applied Catalysis A*, v. 242, pp. 365-379.
- LASDON, L. S., WARREN, A. D., 1989, *GRG2 user's guide*. In: Technical Report, Department of Management Science and Information Systems, University of Texas at Austin, TX.
- 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.
- LAW, V. J., BAILEY, R. V., 1963, "A Method for the determination of Approximate Systems Transfer Functions", *Chemical Engineering Science*, v.18, pp. 189-202.

- LAWRENCE, P. J., 1989, "Data reconciliation: Getting better information", *Hydrocarbon*, v. 68, pp.55-60.
- LEE, M.H., LEE, S.J., HAN, C., et al., 1998, "Hierarchical on-line data reconciliation and optimization for an industrial utility plant", *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 247-254.
- LEGENDRE, A.M., 1805, "On the Method of Least Squares", Translated from the French in D. E. SMITH, ed., *A Source Book in Mathematics*, 1959, pp. 576-79, New York, Dover Publications.
- LI, B., CHEN, B., DUAN, D., KONG, M., 2000, "Correction coefficient method for gross error detection based on temporal redundancy", *Qinghua Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, v.40, pp. 65-69.
- LI, B., CHEN, J., WHANG, J., CONG, S., 2001, "Steady-state online data reconciliation in a crude oil distillation unit", *Hydrocarbon Processing*, v. 80, pp. 61-64.
- LID, T., SKOGESTAD, S., 2008a, "Data Reconciliation and Optimal of a Catalytic Naphtha Reformer", *Journal of Process Control*, v.18, pp. 320-331.
- LID, T., SKOGESTAD, S., 2008b, "Scaled steady State Models for Effective On-Line Applications", *Computers and Chemical Engineering*, v.32, pp. 990-999.
- LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., 1988, "Data reconciliation for Nonlinear Processes", *AIChE Annual Meeting*. Washington DC.
- LIEBMAN, M. J., EDGAR, T. F., LASDON, L. S., 1992, "Efficient Data Reconciliation and Estimation for Dynamic Processes Using Nonlinear Programming Techniques", *Computers and Chemical Engineering*, v. 16, pp. 963-986.
- MacDONALD, R. J., HOWAT, C. S., 1988, "Data reconciliation and Parameter Estimation in Plant Performance Analysis", *AIChE Journal*, v. 34, pp.1-8.
- MADRON, F., 1979, "Material Balance Calculations of Fermentation Process", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 21, pp. 1487-1490.
- MADRON, F., 1985, "A New Approach to the Identification of Gross Error in Chemical Engineering Measurements", *Chemical Engineering Science*, v.40, pp. 1855-1860.

- MADRON, F., 1992, *The Process Plant Performance: measurement and data processing for optimization and retrofits*, Ellis Horwood, Chichester, U.K.
- MADRON, F., VEVERKA, V., 1992, "Optimal Selection of Measuring Points in Complex Plants by Linear Models", *AIChE Journal*, v.38, pp. 227-236.
- 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., 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.
- MAH, R. S. H.; TAMHANE, A. C., 1982, "Detection of Gross Errors in Process Data", *AIChE Journal*, v. 28, pp.828-830.
- MAKNI, S., HODOUIN, D., BAZIN, C., 1995, "A Recursive Node Imbalance Method Incorporating a Model of Flowrate Dynamics for On-Line Material Balance of Complex Flowsheets", *Minerals Engineering*, v. 8, pp. 753-766.
- MALLOWS, C. L., 1975, "On some topics in robustness", Unpublished memorandum, Bell Telephone Laboratories, Murray Hill, NJ.
- MAQUIN, D., ADROT, O., RAGOT, J., 2000, "Data Reconciliation with Uncertain Models", *Isa Transactions*, v. 39, pp. 35-45.
- MARONNA, R. A. (1976), "Robust M-estimators of multivariate location and scatter", *The Annals of Statistics*, v. 4, pp. 51-67.
- MARONNA, R., MARTIN, D., YOHAI, V., 2006, *Robust Statistics – Theory and Methods*, New York, John Wiley.
- 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
- MATHIESEN, N. L., "Adjustment of inconsistent sets of measurements using linear programming", *Aumotatica*, v. 10, pp. 431-435.
- 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., PINTO, J. C., 2001, “Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v.56, pp. 4043-4057.
- MATTOS NETO, A.G., PINTO, J.C., 2000, *SIMULPOL 3.0 – A software for steady-state simulation of slurry and bulk olefin polymerization*. Registrado no INPI/Brasil com o N° 00031540.
- MATYUS T., GLEIB, A., GRUBER, K., BAUER, G., 2003, “Data reconciliation structure analysis and simulation of waste flows: case study Vienna”, *Waste Management and Research*, v. 21, pp. 93-109.
- 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 and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 1907-1911.
- MEERT, K., 1998, “A real-time recurrent learning network structure for data reconciliation”, *Artificial Intelligence in Engineering*, v. 12, pp. 213-218.
- MEI, C., SU, H., CHU, J., 2006, “An NT-MT Combined Method for Gross Error Detection and Data Reconciliation”, *Chinese J. Chem. Eng.*, v. 14, pp. 592-596.
- MERRILL, H. M., SCHWEPPE, F. C., 1971, “Bad Data Suppression in Power System Static State Estimation”, *In: Proceedings of IEEE: Transactions on Power Apparatus and Systems*, v. 6, pp. 2718-2725.
- METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A., ROSENBLUTH, M., TELLER, A., TELLER, E., 1953, “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines” *Journal of Chemical Physics*, v. 21, 1087-1092.
- MEYER, M., KOEHRET, B. e ENJALBERT, M., 1993, “Data reconciliation on Multicomponent Network Process”. *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, pp. 807-817.

- MONTAÑÉS, F., OLANO, A., IBÁÑEZ, E, FORNARI, T, 2007, “Modeling Solubilities of Sugars in Alcohols Based on Original Experimental Data”, *AIChE Journal*, v. 53, pp. 2411-2418.
- MONTENEGRO, R. S. P., ZAPORSKI, J., 1996, “A situação atual e futura da indústria de polipropileno”, *BNDES Setorial*, n. 4, setembro.
- MOORE Jr., E. P., LARSON, G. A., 1996, Introduction to PP in Business. In E.P. MOORE Jr. (Ed.), *Polypropylene handbook*. Hanser Publishers, Cincinnati.
- MORAD, K., SVRCEK, W.Y., McKAY, I., 1999, “A robust direct approach for calculating measurement error covariance matrix”. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, pp. 889-897.
- MURTHY, A. K. S., 1973, “A least-squares solution to mass balance around a chemical reactor”, *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 12, pp.246-248.
- MURTHY, A. K. S., 1974, “Material balance around a chemical reactor II”, *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 13, pp.347-349.
- MUSKE, K. R., RAWLINGS, J. B., 1995, “Nonlinear moving horizon state estimation”, *IEEE Transactions on automatic control*, v. 40, pp. 395-404.
- MUSKE, K., EDGAR, T., 1998, *Nonlinear Process Control*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- NARASHIMHAN, S., JORDACHE, C., 2000, *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*, Gulf Professional Publishing. Houston, TX,
- NARASIMHAN, S., MAH, R. S. H., 1988, “Generalized Likelihood ratio Method for Gross Error Identification in Dynamic Process”, *AIChE Journal*, v. 34, pp.1321-1331.
- NARASIMHAN, S., MAH, R.S.H., 1987, “Generalized Likelihood ratio Method for Gross Error Detection”, *AIChE Journal*, v. 33, pp.1514-1521.
- NARASIMHAN, S., SHAH, S., 2008, “Model identification and error covariance matrix estimation from noisy data using PCA”, *Control Engineering Practice*, v. 16, pp. 146-155.

- NEWCOMB, S., 1886, "A Generalized Theory of the Combination of Observations so as to Obtain the Best Result", *American Journal of Mathematics*, v. 8, 343-366.
- NOGITA, S., 1972, "Statistical test and Adjustment of Process Data", *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 11, pp.197-200.
- NORMAN, H.J., ROMEIN, B., LUYBEN, K.Ch.A.M., HEIJNEN, J.J., 1996, "Classification error detection and reconciliation for process in complex biochemical systems", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 49, pp. 364-376.
- 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.
- NOUNOU, M. N., BAKSHI, B., R., 1999, "On-Line Multiscale Filtering of Random and Gross Errors without Process Models", *AIChE Journal*, v. 45, pp. 1041-1058.
- OLIVEIRA JÚNIOR, A. M., 2006. *Estimação de parâmetros em modelos de processo usando dados industriais e técnica de reconciliação de dados*. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 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., October.
- OLIVEIRA, J. A., BISCAIA JR., E. C., FADIGAS, J. C. S., PINTO, J. C., 2006, "Controlled Degradation of Poly(propylene) in Industrial Extruders", *Macromolecular Material and Engineering*, v. 291, pp. 552-570.
- ÖZYURT, D. B., PIKE, R. W., 2004, "Theory and practice of simultaneous data reconciliation and gross error detection for chemical process", *Computers and 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 and Chemical Engineering*, v. 18, pp. 223-227.
- PAI, C. C. D., FISHER, G. D., 1988, "Application of Broyden's method to reconciliation of nonlinearly constrained data", *AIChE Journal*, v. 34, pp.873-876.
- PARSOPOULOS, K. E., LASKARI, E. C., VRAHATIS, M. N., 2001, "Solving  $l_1$  norm errors-in-variables problems using particle swarm optimization", *Artificial Intelligence and Applications*, pp. 185-190.

- PEARSON, K., 1924, "Historical Note on the Origin of the Normal Curve of Errors", *Biometrika*, v. 16, pp. 402-404.
- PEARSON, R. K., 2001, "Exploring process data," *Journal of Process Control*, v. 11, pp. 179–194.
- PEIRCE, B., 1852, "Criterion for the Rejection of Doubtful Observations", *Astronomical Journal*, v. 2, pp. 161-163.
- PENELOUX, A., DEYRIEUX, R., CANALS, E., NEAU, E., 1976, "The maximum likelihood test and the estimation of experimental inaccuracies: Application to data reduction for vapor-liquid equilibrium", *J. Chem. Phys.*, v.73, pp.706-716.
- PENLIDIS, A., 1994, "Polymer Reaction Engineering: From Reaction Kinetics to Polymer Reactor Control". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v., 72, pp. 385-391.
- PENNACCHI, P., 2008, "Robust Estimate of Excitations in Mechanical Systems using M-Estimators – Theoretical Background and Numerical Applications", *Journal of Sound and Vibration*, v. 310, pp. 923-946.
- PETZOLD, L. R., 1989. DASSL code, version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, Po Box 808, Livermore, CA 94559.
- PHILLIPS, A.G., HARISON, D.P., 1993, "Gross error detection and data reconciliation in experimental kinetics", *Industrial Engineering and Chemical Research*, v. 32, pp.2530-2539.
- PICCOLO, M., DOUGLAS, P.L., 1996, "Data reconciliation using AspenPlus", *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, v. 4, pp. 157-182.
- PIERUCCI, S., BRANDANI, P., RAZI, E., *et al.*, 1996, "An Industrial Application of On-Line Data Reconciliation and optimization problem", *Computers and Chemical Engineering*. v. 20, pp. 1539-1544.
- PINTO, J. C, 1999, *Understanding the Liquid Bleed Policy Practiced in Duque de Caxias*, In: Internal Report, Polibrasil Resinas S.A., Setember.
- PLÁCIDO, J., LOUREIRO, L. V., 1998, "Industrial Application of Data Reconciliation", *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 1035-1038.
- PRASAD, B. V. K., KUESTER, J. L., 1988, "Sequential and nonsequential process data coaptation", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 27, pp. 294-303.

- PRATA, D. M., 2005. *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PRATA, D. M., FREITAS, K. P., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008c, “Análise de Clusters para Detecção de Erros Grosseiros e Reconciliação de Dados: Aplicação Industrial”, In: *Proceedings of the COBEQ 2008*, Recife, Setembro.
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2006, “Simultaneous Data Reconciliation and Parameter Estimation in Bulk Polypropylene Polymerizations in Real Time”, *Macromolecular Symposia*, v. 243, pp. 91-103.
- PRATA, D. M., LIMA, E. L., PINTO, J. C., 2008d, “In-Line Monitoring of Bulk Polypropylene Reactors Based on Data Reconciliation Procedures”, *Macromolecular Symposia*, v. 271, p. 26-37, 2008.
- PRATA, D. M., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 2008a, “Análise Comparativa de Estimadores Robustos em Reconciliação de Dados Dinâmica e Não Linear”, In: *Proceedings of the COBEQ 2008*, Recife, Setembro.
- PRATA, D. M., SCHWAAB, M., PINTO, J. C., LIMA, E. L., 2008b, “Abordagem Híbrida para Detecção de Erros Grosseiros e Reconciliação Robusta de Dados: Aplicação Industrial”, In: *Proceedings of the COBEQ 2008*, Recife, Setembro.
- RAGHUNATHAN, A.U., PÉREZ-CORREA, J.R., BIEGLER, L.T., 2002, “Data Reconciliation and Parameter Estimation in Flux-Balance Analysis”, *Biotechnology and Bioengineering*, v. 84, pp. 700-709.
- RAGOT, J., CHADLI, M., MAQUIN, D., 2005, “Mass Balance Equilibration: A Robust Approach Using Contaminated Distribution”, *AIChE Journal*, v. 51, pp.1569-1575.
- 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., BEQUETTE, B.W., 1990, “Data reconciliation of systems with unmeasured variables using nonlinear techniques”, In: *Proceedings of the AIChE Spring National Meeting*, Orlando, Fla.
- RAMAMURTHI, Y., SISTU, P. B., BEQUETTE, P. W., 1993, “Control-Relevant Dynamic Data Reconciliation and Parameter Estimation”, *Computers and 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. 97-107.
- RAY, W. H., VILLA, C. M., 2000, "Nonlinear Dynamics Found in Polymerization Processes – a Review". *Chemical Engineering Science*, v., 55, pp. 275-290.
- REILLY, P. M., PATINO-LEAL, H., 1981, "A Bayesian study of the error-in-variable models", *Technometrics*, v.23, pp.221-231.
- REILLY, P., CARPANI, R., 1963, "Application of statistical theory of adjustment to material balances", In Proceedings of the 13th Canadian Chemical Engineering Conference, Montreal, Quebec.
- REIMERS, C., WERTHER, J., GRUHN, G., 2008, "Flowsheet simulation of solids processes Data reconciliation and adjustment of model parameters", *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, pp. 138–158.
- RENFRO, J. G., MORSHEDI, A. M., ASBJORSEN, O. A., 1987, "Simultaneous Optimization and Solution of Systems Described by Differential/ Algebraic Equations", *Computers and Chemical Engineering*, v.11, pp. 503-517.
- RENGANATHAN, T., NARASIMHAN, S., 1999, "A Strategy for Detection of Gross Errors in Nonlinear Processes", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, pp. 2391-2399.
- REY, W. J. J., 1983, *Introduction to robust and quasi-robust statistical methods*, Springer-Verlang, Berlin/New York.
- RIPPS, D. L., 1965, "Adjustment of Experimental Data". *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 61, pp. 8-13.
- ROBERTSON, D. G., LEE, J. H., RAWLINGS, J. B., 1996, "A moving Horizon-based approach for Least Square Estimation", *AIChE Journal*, v. 42, pp. 2209-2224.
- RODRIGUEZ, M. T. D., 1989, *Reconciliação de dados em um Programa Simulador de Processos*. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ROLLINS, D. K., DAVIS, J. F., 1992, "Unbiased Estimation of Gross Error in Process Measurements", *AIChE Journal*, v. 38 pp. 563-572.
- ROLLINS, D. K., DAVIS, J. F., 1993, "Gross error detection when variance-covariance matrices are unknown", *AIChE Journal*, v. 39, pp. 1335-1341.

- ROLLINS, D. K., DEVANATHAN, S., 1993, "Unbiased Estimation in dynamic data reconciliation", *AIChE Journal*, v. 39, pp. 1330-1334.
- ROLLINS, D. K., DEVANATHAN, S., BASCUÑANA, M. V. B., 2002, "Measurement bias detection in linear dynamic systems", *Computers and Chemical Engineering*, v.26, pp. 1201-1211.
- ROLLINS, D. K., ROELFS, S. D., 1992, "Gross Error Detection when Constraints are Bilinear", *AIChE Journal*, v. 38, pp. 1295-1305.
- 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. C., 2000, *Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*, Academic Press. San Diego.
- 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.
- ROSENBERG, J., MAH, R. S. H, JORDACHE, C., 1987, "Evaluation of schemes for detecting and identification of gross error in process data", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 26, pp. 3616-3631.
- ROUSSEEUW, P. J and YOHAI, V. J. (1984), Robust regression by means of S-estimators, *Robust and Nonlinear Time Series Analysis*, edited by J. Franke, W. Härdle and R.D. Martin (eds.), Lectures Notes in Statistics, v. 26, 256–272, New York, Springer-Verlang.
- ROUSSEEUW, P. J., 1984, "Least median of squares regression", *Journal of the American Statistical Association*, v. 79, pp. 871-880.
- ROUSSEEUW, P. J., CROUX, C., 1992, "Explicit scale estimators with high breakdown point", *In: Proceedings of  $L_1$ -Statistical Analysis and Related Methods*, Amsterdam, Holland, pp. 77-92.
- ROUSSEEUW, P. J., CROUX, C., 1993, "Alternatives to the median absolute deviation", *Journal of the American Statistical Association*, v. 88, pp. 1273-1283.

- ROUSSEEUW, P. J., LEROY, A., M., 1987, *Robust Regression and Outlier Detection*. New York, John Wiley.
- ROUSSEEUW, P. J., ZOMEREN, B., C., 1990, “Unmasking multivariate outliers and leverage points”, *Journal of the American Statistical Association*, v. 85, pp. 633-651.
- SÁNCHEZ, M., BANDONI, A., ROMAGNOLI, J. A., 1992, “PLADAT: A Package for Process Variable Classification and Plant Data Reconciliation”, *Computers and Chemical Engineering*. vol. 16, pp. 499-506.
- SÁNCHEZ, M., ROMAGNOLI, J. A., 1996, “Use of Orthogonal Transformations in Data Classification – Reconciliation”, *Computers and Chemical Engineering*. v. 20, pp. 483-493.
- SÁNCHEZ, M., ROMAGNOLI, J. A., JIANG, Q., BAGAJEWICZ, M., 1999, “Simultaneous Estimation of Biases and Leaks In Process Plants”, *Computers and Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 841-857.
- SÁNCHEZ, M., SENTONI, G., SCHHIB, S., *et al.*, 1996, “Gross Measurements Error Detection/ Identification for an Industrial Ethylene Reactor”, *Computers and Chemical Engineering*, vol. 20, pp. 1559-1564.
- SCHLADT, M., HU, B., 2007, “Soft Sensor Based on Nonlinear Steady-State Data Reconciliation in the Process Industry”, *Chemical Engineering and Processing*, v.46, pp. 1107-1115.
- SCHRAA, O. J., CROWE, C. M., 1998, “The numerical solution of bilinear data reconciliation problems using unconstrained optimization methods“, *Computers and Chemical Engineering*, v. 22, pp. 1215-1228.
- 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.
- SCHWAAB, M., BISCAIA Jr., E. C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., 2008, “Nonlinear Parameter Estimation through Particle Swarm Optimization”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, pp. 1542-1552.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, e-Papers, Rio de Janeiro.

- SCHWEPPE, F. C., WILDES, J., ROM, D. B., 1970, "Power system static-state estimation, Parts I, II and III", In: *Proceedings of the IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, v. PAS-89, pp. 120–135.
- SCHWETLICK, H., TILLER, V., 1985, "Numerical Methods for Estimating Parameters in non-linear Models", *Technometrics*, v.27, pp.17-24.
- SERTH, R. W., HEENAN, W. A., 1986 "Gross errors detection and data reconciliation in steam-metering systems", *AIChE Journal*, v. 32, pp. 733-742.
- SERTH, R. W., SRIKANTH, B., MARONGA, S. J., 1993, "Gross error detection and stage efficiency estimation in a separation process", *AIChE Journal*, v. 39, pp. 1726-1736.
- SERTH, R. W., VALERO, C. M., HEENAN, W. A., 1987, "Detection of gross errors in nonlinearly constrained data: a case study", *Chemical Engineering Communications* v.51, pp. 89-104.
- SHEEL, J. P., CROWE, C. M., 1969, "Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 47, pp. 183-187.
- SHEVLYAKOV, G. L., MORGENTHALER, S., SHURYGIN, A., 2008, "Redescending M-Estimators", *Journal of Statistical Planning and Inference*, v.138, pp. 2906-2917.
- SHEVLYAKOV, G. L., VILCHEVSKI, N. O., 2001, *Robustness in Data Analysis: Criteria and Methods*, Walter de Gruyter Inc.
- SHEWHART, W. A. (1931), *Economic Control of Quality of Manufactured Product*, Van Nostrand, New York.
- SHI, Y., EBERHART, R., 1998, "A Modified Particle Swarm Optimizer". In: Proc. Conference on Evolutionary Computation, Anchorage, Alaska, pp. 69-73.
- SIEGEL, A. F. 1982, "Robust regression using repeated medians", *Biometrika*, v. 69, pp.242-244.
- SILVA, F., PINTO, J. C., 1999a, *Modeling XS Dynamics in the LIPP Process. A conjectural Model*, In: Internal Report, Polibrasil Resinas S.A., November.
- SILVA, F., PINTO, J. C., 1999b, *Stochastic Simulation of the Liquid Bleed Operation*, In: Internal Report, Polibrasil Resinas S.A., November.

- SIMON, D., CHIA., T. L., 2002, "Kalman Filtering with State Constraints", *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, v 39, pp. 128-136.
- SIMPSON, D. E., VOLLER, V. R., EVERETT, M. G., 1991, "An efficient algorithm for mineral processing data adjustment", *International Journal of Mineral Processing*, v. 31, pp. 73-96.
- SINGH, S. R., MITTAL, N. K., SEN, P. K., 2001," Technical note a novel Data Reconciliation and Gross Error Detection tool for the Mineral Processing Industry", *Minerals Engineering*, v. 14., pp. 809-814.
- SIROHI, A., CHOI, K. Y., 1996, "On-Line Parameter Estimation in a Continuous Polymerization Process", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp.1332-1343.
- SISTU, P. B, GOPINATH, R. S., BEQUETTE, B. W., 1993, "Computational issues in nonlinear predictive control", *Computers and Chemical Engineering*, v. 17, pp. 361-366.
- SMITH, H. W., ICHIYEN, N., 1973, "Computers adjustment of metallurgical balances", *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, v. 66, pp. 97-100.
- SMITH, R.H., 1888, True average of observations ?. *Nature*, v. 37, pp. 464.
- SODERSTROM, T. A., EDGAR, T. F., RUSSO, L. P., YOUNG, R. E., 2000, "Industrial application of a large-scale dynamic data reconciliation strategy", *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, v. 39, pp. 1683-1693.
- SOROUSH, M., 1998, "State and Parameter Estimations and Their Applications in Process Control", *Computers and Chemical Engineering*. v. 23, pp. 229-245.
- 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 in Process Data Estimation", *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 259-272.
- STANLEY, G.M., MAH, R. S. H., 1981b, "Observability and Redundancy Classification in Process Networks: Theorems and Algorithms", *Chemical Engineering Science*, v. 36, pp. 1941-1954.
- STEPHENSON, G. R., SHEWCHUCK, C. F., 1986, "Reconciliation of Process data with Process Simulation", *AIChE Journal*, v. 32, pp. 247-254.

- STIGLER, S. M., 1973, "Simon Newcomb, Percy Daniell, and the History of Robust Estimation 1885–1920", *Journal of the American Statistics Association*, v. 68, pp. 872–879.
- STIGLER, S. M., 1980a, "An Edgeworth Curiosum", *The Annals of Statistics*, v. 8, pp. 931-934.
- STIGLER, S. M., 1980b, "Studies in the History of the Probability and Statistics XXXVIII. R. H. Smith, a Victorian Interested in Robustness", *Biometrika*, v. 67, pp. 217-221.
- STIGLER, S. M., 1981, "Gauss and the invention of least squares", *The Annals of Statistics*, v. 9, 465-474.
- STIGLER, S. M., 1999, "Studies in the History of Probability and Statistics. XXXIII Cauchy and the witch of Agnesi: An historical note on the Cauchy distribution", *Biometrika*, v. 61, pp. 375-380.
- 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.
- TAMHANE, A. C., 1982, "A Note on the use of Residuals for Detecting an Outlier in Linear Regression", *Biometrika*, v. 69, pp. 488-489.
- TAMHANE, A. C., MAH, R. S. H., 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 and Engineering Chemistry Research*, v. 32, pp. 3020-3028.
- TJOA, I. B., BIEGLER, L. T., 1991a, "Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Parameter Estimation of Differential-Algebraic Equation Systems", *Industrial and Engineering 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 and Chemical Engineering*, v. 15, pp. 679-690.
- TONA, R.V., BENQLILOU, C., ESPUÑA, A., PUIGJANER, L., 2005, "Dynamic data reconciliation base don Wavelet trend analysis", *Industrial Engineering and Chemistry Research*, v. 44, pp. 4323-4335.

- TONG, H., CROWE, C. M., 1995, "Detection of Gross Errors in Data Reconciliation by Principal Component Analysis", *AIChE Journal*, v. 41, pp. 1712-1722.
- TONG, H., CROWE, C. M., 1996, "Detecting persistent gross errors by sequential analysis of principal components", *AIChE Journal*, v. 41, pp. 1712-1722.
- TSAI, S. P., LEE, T. H., 1988, "Application of Metabolic Pathway Stoichiometry to Statistical Analysis of Bioreactor Measurement Data", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 32, pp. 713-715.
- TUKEY, J. W., 1960, "A Survey of Sampling from Contaminated Distributions", *In: Contributions to Probability and Statistics* (OLKIN, I., Ed.), Stanford, California, Stanford University Press, pp. 448-485.
- TUKEY, J. W., 1962, "The Future of Data Analysis", *Annals of Mathematics Statistics*, v. 33, pp. 1-67.
- UMEDA, T., NISHIO, M., KOMATSU, S., 1971, "A method for plant data analysis and parameters estimation", *Industrial Engineering and Chemical Process Design Development*, v. 10, pp. 236-243.
- VACCHANI, P., RENGASWAMY, R., GANGWAL, V., NARASIMHAN, S., 2005, "Recursive estimation in constrained nonlinear dynamic systems", *AIChE Journal*, v. 51, pp. 946-959.
- 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.
- VALKO, P., VADJA, S., 1987, "An extended Marquardt-type procedure for fitting error-in-variable models", *Computers and Chemical Engineering*, v. 11, pp. 37-43.
- VAN DER HEIJDEN, R. T. J. M., ROMEIN, B., HEIJNEN, J. J., 1993a, "Linear Constraint Relation in Biochemical Reaction Systems: I. Classification of the

- Calculability and the Balanceability of Conversion Rates”, *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, pp. 3-10.
- VAN DER HEIJDEN, R. T. J. M., ROMEIN, B., HEIJNEN, J. J., 1993b, “Linear Constraint Relation in Biochemical Reaction Systems: II. Diagnosis and Estimation of Gross Error”, *Biotechnology and Bioengineering*, v.43, pp. 11-20.
- VAN DER HEIJDEN, R. T. J. M., ROMEIN, B., HEIJNEN, J. J., 1994, “Linear Constraint Relation in Biochemical Reaction Systems: III. Sequential Application of Data Reconciliation for Sensitive Detection of Systematic Errors”, *Biotechnology and Bioengineering*, v.44, pp. 781-791.
- VERBOON, P., 1994, *A Robust Approach to Nonlinear Multivariate Analysis*, Netherlands, DSWO Press.
- VERHULST, P. F., 1838, “Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement”, *Correspondance mathématique et physique*, v. 10, pp. 113-121.
- VERVEKA, V., 1992, “A method of reconciliation of measured data with nonlinear constraints”, *Applied Mathematics and Computation*, v. 49, pp. 141-176.
- VERVEKA, V.V., MADRON, F., 1997, *Material and Energy Balancing in the Process Industries: From Microscopic Balances to Large Plant*, Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands.
- 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 and Chemical Engineering*, v. 27, pp. 1307-1327.
- VOLLER, V. R., RYAN, P. J., 1983, “Automated material balance and assay data adjustment around a piece of mineral processing equipment”, *International Journal of Mineral Processing*, v.10, pp. 279-288.
- WANG, D., ROMAGNOLI, J. A., 2003, “A framework for robust data reconciliation based on a generalized objective function”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, pp. 3075-3084.
- WANG, F., JIA, X., ZHENG, D., YUE, J., 2004, “An improved MT-NT method for gross error detection and data reconciliation”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 28, pp. 2189-2192.

- WANG, N. S., STEPHANOPOULOS, G. N., 1983, "Application of Macroscopic Balances to the Identification of Gross Measurements Errors", *Biotechnology and Bioengineering*, v. 25, pp. 2177-2208.
- WEISS, G. H., ROMAGNOLI, J. A., ISLAM, K. A., 1996, "Data Reconciliation – An Industrial Case Study", *Computers and Chemical Engineering*, v. 20, pp.1441-1449.
- WHITE, J. W., WINSLOW, R. L., ROSSITER, G. J., 1977, "A useful technique for metallurgical mass balances – applications in grinding", *International Journal of Mineral Processing*, v.4, pp. 39-49.
- WIEGEL, R. I., 1972, "Advances in mineral processing material balances", *Canadian Metallurgical Quarterly*, v.11, pp. 413-424.
- WILK, M. B., GNANADESIKAN, R., 1968, "Probability plotting methods for the analysis of data", *Biometrika*, v. 55, pp. 1-17.
- WILKINSON, R. W., DOLE, M., 1962, "Specific heat of synthetic high polymers. X. Isotactic and atactic polypropylene", *Journal of Polymer Science*, v.58, pp. 1089-1106.
- WILLS, B. A., 1986, "Complex circuit mass balancing – a simple, practical, sensitivity analysis method", *International Journal of Mineral Processing*, v.16, pp. 245-262.
- WOLFOWITZ, J., 1957, "The minimum distance method, *Annals of Mathematics Statistics*, v.28, pp. 75-88.
- WONGRAT, M., SRINOPHAKUN, T. SRINOPHAKUN, P., 2005, "Modified genetic algorithm for nonlinear data reconciliation" *Computers and Chemical Engineering*, v. 29, pp. 1059-1067.
- YAMAMURA, K., NAKAJIMA, M., MATSUYAMA, H., 1988, "Detection of Gross Errors in process data using mass and energy balances", *International Chemical Engineering*, v. 28, pp. 91.
- YANG, Y., TEN, R., JAO, L., 1995, "A Study of Gross Error Detection and Data Reconciliation in Process Industries", *Computers and Chemical Engineering*, v. 19, pp. 217-222.
- YI, H., S., HAN, C., 2004, "Industrial application of MILP-Based simultaneous compensation to a large-scale byproduct gas network in an iron and steel making plant", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, pp. 119-126.

- YOHAI, V. J., 1987, "High breakdown-point and high efficiency estimates for regression", *The Annals of Statistics*, v. 15, pp. 642–656.
- YOHAI, V. J., ZAMAR, R. H., 1988, "High breakdown estimates of regression by means of the minimization of an efficient scale", *Journal of the American Statistical Association*, v. 83, pp. 406–413.
- YOSHIMURA, T., KONISHI, K., KIYOZUMI, R., SOEDA, T., 1980, "Identification of unknown parameters in linear discrete time systems by a modified Extended Kalman Filter", *Int. J. System. Sci.*, v.11, pp.97-105.
- ZHANG, P., RONG, G., WANG, Y., 2001, "A new method of redundancy analysis in data reconciliation and its application", *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, pp. 941-949.
- ZHANG, Z., PIKE, R.W., HERTING, T., 1995, "Source Reduction from Chemical Plants Using On-line Optimization", *Waste Management*, v. 15, pp.183-191.
- ZHOU, L., SU, H., CHU, J., 2006, "A New Method to Solve Robust Data Reconciliation in Nonlinear Process", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 14, pp.357-363.

# APÊNDICE

---

Artigo aceito no periódico *Chemical Engineering Science*

## NONLINEAR DYNAMIC DATA RECONCILIATION AND PARAMETER ESTIMATION THROUGH PARTICLE SWARM OPTIMIZATION: APPLICATION FOR AN INDUSTRIAL POLYPROPYLENE REACTOR

Diego Martinez Prata, Marcio Schwaab, Enrique Luis Lima, José Carlos Pinto\*

Programa de Engenharia Química/ COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Cidade Universitária – CP: 68502 – Rio de Janeiro – RJ – 21945-970 – Brazil

### Abstract

This work presents a procedure to solve nonlinear dynamic data reconciliation (NDDR) problems with simultaneous parameter estimation based on particle swarm optimization (PSO). The performance of the proposed procedure is compared to the performance of a standard Gauss–Newton (GN) scheme in a real industrial problem, as presented previously by Prata et al. [2006. Simultaneous data reconciliation and parameter estimation in bulk polypropylene polymerizations in real time. *Macromolecular Symposia* 243, 91–103; 2008. In-line monitoring of bulk polypropylene reactors based on data reconciliation procedures. *Macromolecular Symposia* 271, 26–37]. Both methods are used to solve the NDDR problem in an industrial bulk propylene polymerization process, using real data in real time for the simultaneous estimation of model parameters and process states. A phenomenological model of the real process, based on the detailed mass and energy balances and constituted by a set of algebraic–differential equations, was implemented and used for interpretation of the actual plant behavior in real time. The resulting nonlinear dynamic optimization problem was solved iteratively on a moving time window, in order to capture the current process behavior and allow for dynamic adaptation of model parameters. Obtained results indicate that the proposed PSO procedure can be implemented in real time, allowing for estimation of more reliable process states and model parameters and leading to much more robust and reproducible numerical performance.

**Keywords:** Parameter identification; Polymerization; Transient response; Process control; Data reconciliation; Particle swarm optimization.

---

\* Corresponding author – pinto@peq.coppe.ufrj.br; Tel:+55-21-25628337; FAX: +55-21-25628300.



Contents lists available at ScienceDirect

## Chemical Engineering Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ces](http://www.elsevier.com/locate/ces)

# Nonlinear dynamic data reconciliation and parameter estimation through particle swarm optimization: Application for an industrial polypropylene reactor

Diego Martinez Prata, Marcio Schwaab, Enrique Luis Lima, José Carlos Pinto\*

Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro Cidade Universitária, CP: 68502, Rio de Janeiro, RJ 21945-970, Brazil

## ARTICLE INFO

*Article history:*

Received 8 December 2008

Received in revised form 9 May 2009

Accepted 15 May 2009

*Keywords:*

Parameter identification

Polymerization

Transient response

Process control

Data reconciliation

Particle swarm optimization

## ABSTRACT

This work presents a procedure to solve nonlinear dynamic data reconciliation (NDDR) problems with simultaneous parameter estimation based on particle swarm optimization (PSO). The performance of the proposed procedure is compared to the performance of a standard Gauss–Newton (GN) scheme in a real industrial problem, as presented previously by Prata et al. [2006. Simultaneous data reconciliation and parameter estimation in bulk polypropylene polymerizations in real time. *Macromolecular Symposia* 243, 91–103; 2008. In-line monitoring of bulk polypropylene reactors based on data reconciliation procedures. *Macromolecular Symposia* 271, 26–37]. Both methods are used to solve the NDDR problem in an industrial bulk propylene polymerization process, using real data in real time for the simultaneous estimation of model parameters and process states. A phenomenological model of the real process, based on the detailed mass and energy balances and constituted by a set of algebraic–differential equations, was implemented and used for interpretation of the actual plant behavior in real time. The resulting nonlinear dynamic optimization problem was solved iteratively on a moving time window, in order to capture the current process behavior and allow for dynamic adaptation of model parameters. Obtained results indicate that the proposed PSO procedure can be implemented in real time, allowing for estimation of more reliable process states and model parameters and leading to much more robust and reproducible numerical performance.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The rigorous monitoring of variables that describe the present and the long-term behavior of chemical processes is one of the first conditions required to guarantee the optimal operation of the plant. For this reason, process measurements are taken and used in process control procedures and for evaluation of process performance. With the advent of modern desktop computers, hundreds or thousands of process measurements are simultaneously measured and stored in massive storage media for the continuous monitoring of the process behavior and for performing process studies, such as the development of robust process models and the online optimization of the process operation. Therefore, modern industrial plants may provide very detailed and rich data sets for development of fundamental modeling studies. However, as information concerning such variables comes from real measurements, numerical values are normally corrupted by different kinds of errors. As a consequence, the

collected data generally do not satisfy the process constraints, such as the mass and energy balances. For this reason, implementation of data rectification procedures is essential for obtainment of reliable information about the process behavior.

The use of data reconciliation (DR) procedures for analysis of process data was originally proposed in the early 1960s, encouraged by the increasing capacity of digital computers. DR may be defined as the adjustment of process measurements and parameters in order to satisfy a certain set of conservation laws and process constraints (as described by a mathematical model), while minimizing some sort of objective function that weighs the deviations between corrected and observed plant values. (In general terms, the estimation of model parameters from available plant data is certainly within this context.) For this reason, it may be said that DR is useful for the simultaneous analysis of process data (allowing for identification and removal of inconsistent data sets) and process model building.

Mathematical models play an important role in modern process engineering because they can be used for evaluation of process states, including prediction of non-measured variables (softsensors). Besides, reliable process models are fundamental for implementation of on-line optimization and advanced process control techniques. As industry is rapidly shifting towards real time optimization and some

\* Corresponding author. Tel.: +55 21 25628337; fax: +55 21 25628300.  
E-mail address: [pinto@peq.coppe.ufrj.br](mailto:pinto@peq.coppe.ufrj.br) (J.C. Pinto).

crucial process parameters (such as heat transfer coefficients and catalyst activities) are likely to change at plant site with time, estimation of model parameters in real time based on available process measurements is becoming an increasingly important issue. Thus, the development and implementation of useful DR procedures in real time is of paramount importance.

The implementation of DR procedures on-line and in real time, with the simultaneous estimation of process parameters and evaluation of non-measured process variables, has seldom been performed in real world processes due to the existence of some inherent numerical difficulties. Some of these difficulties are related to the necessary treatment of enormous amounts of data in short periods of time (for real time applications), while other difficulties are related to the robustness of available numerical techniques (convergence problems are unacceptable in most real time applications).

This work presents a procedure for nonlinear dynamic data reconciliation (NDDR) and simultaneous parameter estimation, based on particle swarm optimization (PSO) (Schwaab et al., 2008). The proposed procedure is used to describe the operation of an industrial bulk Ziegler–Natta propylene polymerization process and is validated with actual industrial data on-line and in real time for the first time. The performance of the proposed numerical scheme is compared to the performance of a standard Gauss–Newton (GN) technique, as described and implemented by Prata et al. (2006). It is shown here that the proposed NDDR procedure can be implemented in real time successfully, allowing for fast and robust reconciliation of process data, with the simultaneous estimation of process parameters and non-measured process variables.

## 2. Literature review

Seemingly, Kuhen and Davidson (1961) were the first to use DR procedures in chemical engineering problems. They presented a seminal paper describing the steady-state DR technique and presented a general solution for mass balance inventories when all flows are measured. Since then, the interest for DR methods and for applications of DR techniques in different processes increased steadily.

Traditional DR techniques assume that the analyzed process is at steady-state conditions and that process constraints are linear (Mah, 1990). Therefore, successful application of these techniques requires the guarantee that process data are obtained at steady-state conditions (Cao and Rhinehart, 1995; Bhat and Saraf, 2004). None of these two assumptions are actually necessary for DR to be carried out, as the nonlinear (Kim et al., 1997), dynamic (Bagajewicz and Jiang, 1997) and both nonlinear/dynamic (Liebman et al., 1992; Prata et al., 2006) nature of the model constraints may be preserved. In these cases, the DR problem can be formulated as a traditional parameter estimation problem and can be solved with the help of standard numerical procedures, such as sequential quadratic procedures (Tjoa and Biegler, 1991) and quasi-Newton algorithms (Britt and Luecke, 1973). As a consequence, it is not surprising to observe that some authors suggest that both process states and parameters be estimated simultaneously (MacDonald and Howat, 1988; Pages et al., 1994; Albuquerque and Biegler, 1996). This way, process parameters and unmeasured process variables can be obtained simultaneously during the data reconciliation process, allowing for use of detailed fundamental models, which may depend on unknown parameters, in real time applications.

The literature regarding DR strategies is vast and good reviews were written by Mah (1990), Crowe (1996), Narasimhan and Jordache (2000) and Romagnoli and Sanchez (2000). Despite that, the number of works that report the use of DR techniques in real industrial applications is small (see Table 1). This is particularly true when one considers dynamic data reconciliation problems with the simultaneous estimation of model parameters.

**Table 1**

Real industrial applications of DR techniques.

Author (year)	Industrial scenario
Holly et al. (1989)	Chemical extraction plant
Sanchez et al. (1992)	Ethylene plant
Meyer et al. (1993)	Beverage alcohol distillation plant
Islam (1994)	Industrial pyrolysis reactor
Bussani et al. (1995)	Hydrogen plant
Weiss et al. (1996)	Industrial pyrolysis reactor
Sanchez et al. (1996)	Industrial pyrolysis reactor
Sanchez and Romagnoli (1996)	Industrial ethylene plant and simplified ammonia plant
Pierucci et al. (1996)	Industrial furnace
Piccolo and Douglas (1996)	Refinery
Chiari et al. (1997)	Industrial hydrogen and a sulfur plants
Christiansen et al. (1997)	Industrial synthesis gas for production of ammonia
McBrayer et al. (1998)	Exxon chemical process
Dempf and List (1998)	Vinyl acetate and ketene plants
Plácido and Loureiro (1998)	Ammonia plant
Bourouis et al. (1998)	Multistage flash desalination plant
Chen et al. (1998)	Sulfuric acid plant
Lee et al. (1998)	Industrial utility plant
Nounou and Bakshi (1999)	Industrial distillation column
Soderstrom et al. (2000)	Exxon chemical process
Li et al. (2001)	Industrial crude oil distillation unit
Zhang et al. (2001)	Refinery
Eksteen et al. (2002)	Furnace from a pyrometallurgical industry
Sunde and Berg (2003)	Turbine cycle of a boiling water reactor
Bagajewicz and Cabrera (2003)	Gas pipeline systems
Vieira et al. (2003)	Industrial polymerization reactor
Bhat and Saraf (2004)	Crude distillation unit
Chatterjee and Saraf (2004)	Crude distillation unit refineries
Özyurt and Pike (2004)	Sulfuric acid plant
Yi and Han (2004)	Gases network in an iron and steel making plant
De Andrade Lima (2006)	Industrial hydrometallurgical plants for a gold extraction
Al-Arfaj (2006)	Methyl-terc-butyl-ether plant
Faber et al. (2006)	Industrial coke-oven-gas purification process
Hu and Shao (2006)	Industrial coking plant
Prata et al. (2006)	Industrial polymerization reactor
Schladt and Hu (2007)	Industrial distillation column
Prata et al. (2008)	Industrial polymerization reactor

### 2.1. Nonlinear dynamic data reconciliation

As industrial processes are subject to frequent changes, it is often necessary to reconcile process measurements in a dynamic scenario (Kong et al., 2000). Dynamic processes are commonly described by sets of nonlinear ordinary differential equations, which may contain model parameters and initial conditions that should be estimated from available plant data. Basically, three classes of algorithms have been used to solve these NDDR problems (Kong et al., 2000; Dovi and Del Borghi, 2001): the extended Kalman filter (EKF) (see, for example, Sirohi and Choi, 1996); artificial neural networks (ANN) (see, for example, Karjala and Himmelblau, 1994, 1996); and constrained nonlinear programming.

Dynamic constrained nonlinear programming (DCNP) consists of the optimization of a linear or nonlinear objective function, subject to nonlinear dynamic and algebraic constraints. In practical implementations, it is common to use a time varying moving window (moving horizon) in order to reduce the optimization problem to manageable dimensions (Jang et al., 1986; Liebman et al., 1992; Muske and Rawlings, 1995; Romagnoli and Sanchez, 2000), as the DCNP requires the implementation of iterative numerical optimization procedures. The window size can be regarded as a tuning parameter that depends on the analyzed problem. The moving window is utilized to capture the latest process behavior (Chen and Romagnoli, 1998), being very useful when process parameters change along the operation time.

DCNP has been usually performed in accordance with three distinct approaches (Alici and Edgar, 2002): linearization, sequential

and simultaneous approaches. According to the linearization approach, the nonlinear dynamic constraints are linearized around the current operating point and the analytical solution of the linear optimization problem is obtained, allowing for reconstruction of the initial window conditions. The estimated initial conditions and the nonlinear dynamic model are then used to provide the reconciled variables in the entire time window. One of the disadvantages of the linearization approach is that inequality constraints and variable bounds cannot be used during the optimization step. According to the sequential approach, the DCNP problem is solved iteratively in two steps: in the inner iterative loop, given a set of initial conditions and a set of model parameters, the dynamic system is solved, providing the dynamic trajectories for all variables; in the outer loop, given the dynamic trajectories, the objective function is evaluated and new guesses are provided for initial conditions and model parameters. According to the simultaneous approach, the DCNP problem is solved in a single step: first, the differential equations that describe the nonlinear dynamic constraints are discretized into algebraic equations (using methods of weighted residuals, for example); then, the discretized algebraic model equations can be regarded as equality constraints during the optimization problem. According to the simultaneous approach, discretized process states must also be treated as additional optimization variables, leading to larger optimization problems.

Each approach presents characteristic advantages and disadvantages that must be considered during the problem formulation. The performances of the linearization, sequential and simultaneous approaches were analyzed and compared by different authors. *Sistu et al. (1993)* concluded that the simultaneous approach is faster for small problems, while *Albuquerque and Biegler (1995)* found that the sequential approach is much faster for big problems. The sequential approach can be implemented easily and efficiently in most problems, while the simultaneous approach depends on more complex discretization techniques and data handling procedures. Besides, the control of the quality of the numerical integration is much easier and more rigorous when the sequential approach is used, which may be regarded as an important advantage (*Kim et al., 1991; Romagnoli and Sanchez, 2000*), especially when the model constraints must be rigorously satisfied. Finally, *Albuquerque and Biegler (1995)* indicate that the explicitly handling of inequalities constitutes an advantageous characteristic of the simultaneous approach. (Despite that, the fact is that both the sequential and simultaneous approaches allow for efficiently handling of process inequalities and variable bounds during computations. When an inequality violation is detected and a sequential deterministic procedure is used for minimization of the objective function, a sufficiently large penalty value can be added to the objective function during the iterative scheme inside the inner loop. The penalty values can be increased slowly along the iterations to allow for smooth convergence to the desired optimum solutions. When an inequality violation is detected and a sequential non deterministic procedure is used for minimization of the objective function, a new trial guess can be generated or the objective function can just be made equal to a sufficiently large value for that particular set of trial guesses, favoring the other candidates for optimum solution that do not violate the inequality constraints.) Additional discussions about the relative advantages of the different approaches are provided by *Kim et al. (1991), Liebman et al. (1992), Ramamurthi et al. (1993), Albuquerque and Biegler (1996), Kong et al. (2000), Vacchani et al. (2001), Abul-el-zeet et al. (2002)* and *Alici and Edgar (2002)*. It is important to emphasize that *Kong et al. (2000), Vacchani et al. (2001)* and *Alici and Edgar (2002)* observed that the use of the simultaneous approach in real industrial environments would be very difficult, given the large dimensions of the resulting optimization problems. In order to overcome this problem, *Alici and Edgar (2002)* proposed two new approaches for large

dynamic DR using model identification tools: the finite difference and time series analysis that treats the process model as a black box during the reconciliation. However, those new approaches have not been applied to real dynamic industrial processes yet.

## 2.2. Data reconciliation in polymerization processes

Mathematical models play a very important role in the field of polymerization engineering. Polymerization models may be used at plant site for a number of different applications, such as the optimization of operation conditions, development of new polymer grades and improvement of end-use properties of manufactured resins, development and improvement of process control strategies, online optimization, operator training, etc. As final polymer properties and process responses depend in a very complex and nonlinear manner upon the process operation conditions (*MacGregor et al., 1984; Elicabe and Meira, 1988; Leiza and Pinto, 2007*), it is actually very difficult to design and improve process operation conditions without the help of process models. For this reason, the literature regarding the development of fundamental phenomenological mathematical models for polymerization reactions is vast (*Penlidis et al., 1992; Polic et al., 2004*) and there are incentives for the online implementation of detailed dynamic process models that may be used to perform the rigorous control of the polymerization process and the optimization of the process operation. As actual industrial data are often corrupted by measurement errors and noise, there also are incentives for implementation of dynamic data reconciliation procedures.

*Table 1* indicates that applications of DR procedures in polymerization processes are scarce. In spite of that, polymerization processes are used very frequently in the literature as examples for development of state estimation and reconciliation procedures because of the inherent complexity of the process models and of the many unknown parameters that characterize the kinetics and the physico-chemical behavior of these systems.

It seems that the first study regarding the estimation of model parameters and reconciliation of process data in polymerization systems was presented by *Sirohi and Choi (1996)*. In this paper, the control of an olefin gas-phase fluidized bed reactor was studied, based on a simple process model. A numerical strategy based on the EKF and on a nonlinear recursive estimation algorithm was devised to allow for the online estimation of three key kinetic parameters and for improvement of the controller performance during catalyst exchange operation. The kinetic parameters were adjusted to fit the catalyst activity, the polymer composition and the weight average molecular weight of the final polymer material. The application was based on simulated data and the performance of the algorithm in actual industrial examples was not shown.

It is important to emphasize that applications of EKF procedures to polymerization systems have been performed before by many workers for state estimation, parameter estimation and controller design, but not as a DR problem (see for instance, *Jo and Bankoff, 1976* and *Kim and Choi, 1991*).

*Barbosa et al. (2000)* used the simultaneous approach and simulated data to solve the NDDR problem in free-radical bulk styrene polymerizations performed in a CSTR. *Kiparissides et al. (2002)* performed the simultaneous state and parameter estimation in order to allow for the online optimization of industrial polymerization reactions; however, actual industrial data were not presented. *Bindlish and Rawlings (2003)* estimated kinetic parameters using industrial data obtained from a real polymerization process, but estimation was performed off-line and model parameters were not allowed to vary with the process operation. *Arora and Biegler (2004)* applied the nonlinear trust-region estimator in order to estimate model parameters on line for a polymerization reactor model; however, only

simulated data were analyzed and reported. Vacchani et al. (2005) used simulated data obtained from a mathematical model that described styrene polymerizations performed in a CSTR in order to validate the performances of NDDR algorithms.

Very little is described in the open literature about the use of data reconciliation procedures in actual industrial polymerization applications. It seems that the works of Vieira et al. (2003) and Prata et al. (2006, 2008) are the only ones that present applications in real polymerization processes, although only the last two report applications in real time.

Vieira et al. (2003) studied the solution copolymerization of ethylene and 1-butene with soluble Ziegler–Natta catalysts and developed a process model based on real industrial data. Most of the model parameters were obtained from available published material, but some of the unknown parameters were estimated using simultaneous data reconciliation and parameter estimation procedures. The studied system comprised a sequence of polymerization reactors, arranged in series and/or parallel, depending on the particular produced resin grade. The simultaneous NDDR and parameter estimation problem was solved sequentially with a standard Gauss–Newton estimation procedure (Noronha et al., 1993). Nineteen process parameters were estimated and analyzed off-line for distinct data sets.

Prata et al. (2006, 2008) implemented the simultaneous NDDR and parameter estimation procedures in order to monitor product quality and process productivity in an industrial polypropylene process in real time. The studied process was the bulk propylene polymerization performed in a continuous stirred tank reactor and process analysis was based on real plant data. The simultaneous NDDR and parameter estimation problem was solved sequentially with a standard Gauss–Newton estimation procedure (Noronha et al., 1993).

### 2.3. Numerical procedure for data reconciliation

In all works cited previously, conventional Newton-like optimization methods were used to perform the optimization step. These conventional methods generally require a good set of initial guesses for both state variables and parameters. For this reason, convergence problems are very frequent in some cases, which cannot be accepted during real time industrial applications. This is particularly true when the unknown parameters of the process models vary with time, as it usually happens during grade transitions at polymerization plants (Prata et al., 2006, 2008). Besides, NDDR problems are inherently difficult to solve with conventional optimization methods because of the likely existence of multiple local minima (Wongrat et al., 2005). Alternatively, heuristic optimization methods, such as the simulated annealing (SA) and the genetic algorithm (GA), can be used to overcome these difficulties (Vacchani et al., 2001). These methods also present some additional advantages, such as the global character of the search (which avoid local minima), the unnecessary computation of derivatives and the simplicity of the implementation, although they are usually characterized by the high number of objective function evaluations, which may require more CPU time than conventional methods. However, the computed values of the objective function can be used for rigorous statistical analyses of the confidence regions of parameter estimates, which can also constitute an important benefit of these algorithms (Schwaab et al., 2008). Particularly, a parameter estimation procedure has been recently developed by Schwaab et al. (2008), based on the Swarm Particle Optimization (PSO) method. The PSO procedure can be used effectively for optimization of complex optimization problems, due to its capability to handle high dimensional problems, multimodal, nonlinear and discontinuous objective functions, much smaller computational effort and simpler implementation, when compared to other heuristic procedures such as SA and GA (Schwaab, 2005).

The first study regarding the use of heuristic approaches to solve DR problems was reported by Parsopoulos et al. (2001). The authors used the PSO method to solve the joint steady-state DR and parameter estimation problem in 8 examples; however, analyzed models were constituted by a single equation and no more than 3 parameters were estimated simultaneously. Besides, actual data were not reported, implementation was not carried out in real time and the statistical analysis of the estimated model parameters was not performed. Recently, the GA was used by Wongrat et al. (2005) to solve the steady-state problem proposed by Pai and Fisher (1988), containing 5 measured variables, 3 unmeasured variables and 6 nonlinear constraints. Again, actual data were not reported and implementation was not performed in real time.

### 3. Problem formulation

Assuming that measurement errors are small and normally distributed, uncorrelated, with zero mean and known variance, the nonlinear dynamic data reconciliation problem with simultaneous parameter estimation can be formulated as the minimization of the following objective function:

$$S(\hat{\theta}, \hat{z}_j) = \sum_{j=0}^C [\hat{z}_j - z_j]^T V^{-1} [\hat{z}_j - z_j] \quad (1)$$

subject to

$$\begin{aligned} \mathbf{f} \left[ \frac{d\hat{z}(\hat{\theta}, t_j)}{dt}, \hat{z}(\hat{\theta}, t_j) \right] &= \mathbf{0} \\ \mathbf{h}[\hat{z}(\hat{\theta}, t_j)] &= \mathbf{0} \\ \mathbf{g}[\hat{z}(\hat{\theta}, t_j)] &> \mathbf{0} \end{aligned} \quad (2)$$

where  $z_j$  and  $\hat{z}_j$  are vectors of the measured and reconciled variables at time  $j$ ,  $V$  the covariance matrix of process measurements,  $\hat{\theta}$  the vector of parameter estimates and  $S(\hat{\theta}, \hat{z}_j)$  the minimum value of the objective function at the optimum values of  $\hat{z}_j$  and  $\hat{\theta}$ . The generic differential–algebraic model constraints are represented by the functions  $\mathbf{f}$  and  $\mathbf{h}$ , while  $\mathbf{g}$  represents the algebraic inequality constraints. The subscript  $j$  indicates the sampling times, while variables  $t_0$  and  $t_c$  represent the initial and current times, respectively.

In this work, a time varying moving window is used for actual implementation at plant site. The data reconciliation problem is solved with a sequential strategy at every new sampling time, when the time window is updated. The optimization problem is solved with two distinct methods, for the sake of comparison. The first method is based on a Gauss–Newton method (Anderson et al., 1978; Noronha et al., 1993), using the convergence control scheme described by Law and Bailey (1963) to enhance robustness. Derivatives were computed numerically. This solver was used successfully to solve NDDR problems by Vieira et al. (2003) and Prata et al. (2006, 2008).

The second method is the particle swarm optimization, proposed originally by Kennedy and Eberhart (1995) and adapted by Schwaab et al. (2008) for parameter estimation. This method assumes that a certain number of particles (potential solutions) can be defined within the search region (as defined by the user). The objective function can then be evaluated for each of the particles and the best result can be stored. Particle values are then allowed to vary in accordance with the following equations:

$$v_{p,d}^{k+1} = \omega v_{p,d}^k + c_1 r_1 (x_{p,d}^{ind} - x_{p,d}^k) + c_2 r_2 (x_d^{glo} - x_{p,d}^k) \quad (3)$$

$$x_{p,d}^{k+1} = x_{p,d}^k + v_{p,d}^{k+1} \quad (4)$$

where  $k$  is the iteration number,  $p$  the particle number and  $d$  the search direction (number of optimized variables).  $\omega$ ,  $c_1$  and  $c_2$  are

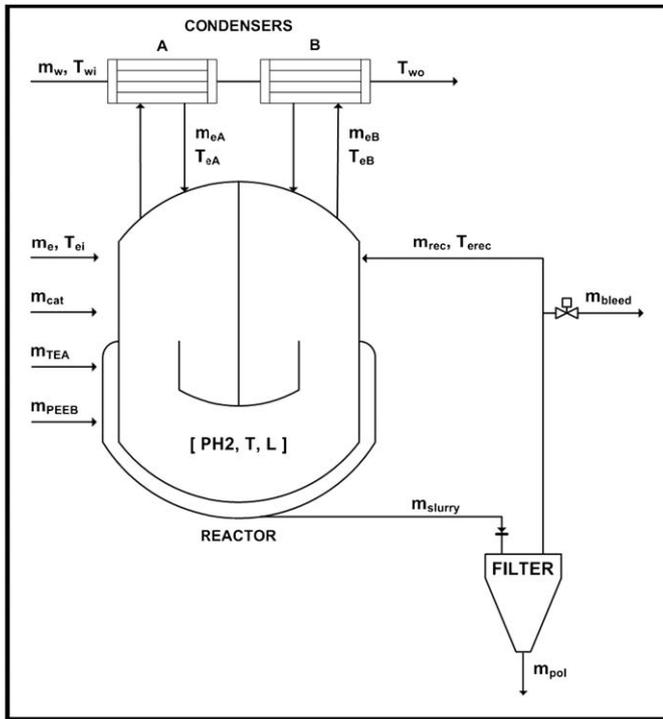


Fig. 1. Industrial polymerization process.

tunable parameters that control the speed of convergence and the stochastic nature of the search (Schwaab et al., 2008).  $r_1$  and  $r_2$  are random values with constant distribution in the range [0, 1], while  $v$  and  $x$  are the (pseudo)velocity and the position of the particles, respectively.  $x_{p,d}^{ind}$  is the best solution found by particle  $p$  and  $x_d^{glo}$  is the best solution found by all particles. Iterations may be repeated many times, until reaching a pre-specified numerical tolerance (for instance, very small changes of the objective function values).

The system of differential–algebraic equations is solved numerically with DASSL (Petzold, 1989). Bounds are considered for the independent variables, parameters and initial conditions of the unmeasured state variables (treated as parameters) in both approaches. Detailed description of software implementation and hardware communication are presented by Prata et al. (2008).

### 3.1. The analyzed process

The analyzed process is the bulk polymerization of propylene in a single CSTR (LIPP-SHAC Shell Technology), using high-activity fourth generation Ziegler–Natta catalyst ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{PEEB} + \text{TEA}$ ). The process analyzed here is described in detail by Mattos Neto and Pinto (2001) and is represented in Fig. 1. Polymerization heat is removed by condensation of boiling propylene. Monomer feed rates are usually limited by maximum solid hold-up in order to keep the suspension stable. The molecular weight distribution, estimated from the melting index ( $MI$ ), is controlled by the hydrogen feed stream. The operation pressures are high—around 30 atm. Important issues for this technology are the control of the solids hold-up, the liquid propane concentration, the  $MI$  and the  $XS$ . The  $XS$  represents the fraction of polymer material that can be extracted by boiling xylene and the increase of  $XS$  indicates poor control of the degree of isotacticity. As variations of liquid propane concentration ( $C_a$ ) may prejudice polymer productivity and modify the quality of the final resin, liquid bleed flow rates ( $m_{bleed}$ ) must be manipulated to control the propane concentration in the liquid pool around 10%. In this process there

are two important kinetic parameters  $C$  (kinetic constant for transfer to hydrogen) and  $K_p$  (kinetic constant for homo-propagation). Both constants are allowed to vary with the process operation because of modification of the levels of contaminants in feed and because of the modifications of the hydrogen partial pressure, which is used to control the  $MI$  and affects the catalyst performance. The characteristic time of this process is around 1 h.

A rigorous dynamic model of this process comprises a system of differential–algebraic equations of considerable dimension, which renders the on-line data reconciliation problem infeasible with current computer and numerical technology. A simplified dynamic model of this process can then be given by

Mass balances:

$$\frac{dPa}{dt} = m_e \cdot w_a - \left( \frac{Pa}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{bleed} \quad (5)$$

$$\frac{dPe}{dt} = m_e \cdot (1 - w_a) - R_{pol} - \left( \frac{Pe}{Pa + Pe} \right) \cdot m_{bleed} \quad (6)$$

$$\frac{dPol}{dt} = R_{pol} - m_{pol} \quad (7)$$

$$\frac{dCat}{dt} = m_{Cat} - \left( \frac{Cat}{Pol} \right) \cdot m_{pol} - K_d \cdot Cat \quad (8)$$

$$\frac{dTEA}{dt} = m_{TEA} - \alpha \cdot \left( \frac{TEA}{Pe + Pa} \right) \cdot m_{bleed} - (1 - \alpha) \cdot \left( \frac{TEA}{Pol} \right) \cdot m_{pol} \quad (9)$$

$$\frac{dPEEB}{dt} = m_{PEEB} - \left( \frac{PEEB}{Pol} \right) \cdot m_{pol} \quad (10)$$

$$\frac{d(XS)}{dt} = \frac{R_{pol}}{Pol} \cdot \left[ XS^R + K_{xs} \cdot \left( \frac{TEA}{PEEB} - 1 \right) - XS \right] \quad (11)$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{R_{pol}}{M_n^I} - \frac{m_{pol}}{M_n^{ac}} \quad (12)$$

$$m_{pol} = m_{slurry} \cdot w_{pol} \quad (13)$$

$$m_{slurry} = \frac{m_{rec} + m_{bleed}}{1 - w_{pol}} \quad (14)$$

$$w_{pol} = \frac{Pol}{M} \quad (15)$$

$$M = Pe + Pa + Pol \quad (16)$$

$$C_a = \frac{Pa}{Pa + Pe} \quad (17)$$

$$R_{pol} = \frac{K_p \cdot Cat \cdot Pe}{M} \quad (18)$$

$$MI = K_0 \cdot (M_w^{ac})^2 \quad (19)$$

$$M_n^I = \frac{PMPe}{\gamma + C \cdot \left( \frac{PH_2}{Pe} \right) \left( \frac{Pa + Pe}{Pe} \right)} \quad (20)$$

$$M_n^{ac} = \frac{Pol}{N} \quad (21)$$

$$M_w^{ac} = PD \cdot M_n^{ac} \quad (22)$$

$$V = \left( \frac{Pa}{\rho_a(T)} + \frac{Pe}{\rho_e(T)} + \frac{Pol}{\rho_{pol}(T)} \right) \quad (23)$$

**Table 2**  
Proposed NDDR problem.

Input		Output		State		Parameters		Initial conditions	
Name	Status	Name	Status	Name	Status	Name	Status	Name	Status
$PH_2$	M	$m_{pol}$	M	$Pe$	UM	$C$	UK	$Pe_0$	UK
$m_e$	M	$Ca$	M	$Pa$	UM	$K_0$	K	$Pa_0$	UK
$m_{rec}$	M	$MI$	M	$Pol$	UM	$K_d$	K	$Pol_0$	UK
$m_{cat}$	M	$T_{wo}$	M	$Cat$	UM	$K_p$	UK	$Cat_0$	UK
$m_{TEA}$	M			$TEA$	UM	$K_{XS}$	K	$TEA_0$	UK
$m_{PEEB}$	M			$PEEB$	UM	$PD$	K	$PEEB_0$	UK
$m_{bleed}$	M			$N$	UM	$XS^R$	K	$XS_0$	UK
$m_{eA}$	M			$V$	UM	$w_a$	K	$N_0$	UK
$m_{eB}$	M			$T$	M	$\alpha$	K	$L_0$	UK
$m_w$	M			$L$	M	$\Delta H$	K	$T_0$	UK
$T_{ei}$	M			$XS$	M <sup>a</sup>	$\gamma$	K		
$T_{erec}$	M					$\lambda$	K		
$T_{eA}$	M								
$T_{eB}$	M								
$T_{wi}$	M								

M, measured; UM, unmeasured; K, known; and UK, unknown.

<sup>a</sup>Measured in the laboratory.

**Table 3**  
Parameter values.

Parameter	Value
$K_0$	$2.26 \times 10^{18}$
$K_d$	6.00
$K_{XS}$	5.56
$PD$	3.50
$XS^R$	4.83
$w_a$	$4.00 \times 10^{-3}$
$\alpha$	0.00
$\Delta H$	$5.94 \times 10^2$
$\gamma$	$2.00 \times 10^{-4}$
$\lambda$	-3.242

**Table 4**  
Parameter bounds and initial guesses.

Parameter	Lower bound	Upper bound	Initial guesses
$K_p$	$1.00 \times 10^4$	$1.00 \times 10^5$	$9.00 \times 10^4$
$C$	$1.00 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.00 \times 10^{-4}$
$Pe_0$	$1.00 \times 10^4$	$4.00 \times 10^4$	$3.00 \times 10^4$
$Pa_0$	$1.00 \times 10^2$	$1.00 \times 10^4$	$8.00 \times 10^3$
$Cat_0$	0.000	$1.00 \times 10^1$	$2.50 \times 10^0$
$TEA_0$	0.000	$1.00 \times 10^1$	$2.50 \times 10^0$
$L_0$	$1.00 \times 10^0$	$1.00 \times 10^2$	$6.60 \times 10^2$
$XS_0$	$1.00 \times 10^0$	$1.00 \times 10^1$	$4.00 \times 10^0$
$N_0$	0.000	$1.00 \times 10^5$	$5.00 \times 10^{-1}$
$T_0$	$3.00 \times 10^2$	$3.50 \times 10^2$	$3.40 \times 10^2$

$$V(L) = \begin{cases} 2.300 \times 10^4 + [(L - 16.5\%) \cdot 1.544 \times 10^3] & \text{for } L > 16.5\% \\ 9.088 \times 10^4 \cdot [1.06 \times 10^{-2} \cdot L + 2.87 \times 10^{-4} \cdot L^2] & \text{for } L \leq 16.5\% \end{cases} \quad (24)$$

Energy balance (EB):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{m_e \cdot Cp_e(T) \cdot (T_{ei} - T) + m_{rec} \cdot Cp_e(T) \cdot (T_{erec} - T) + (-\Delta H) \cdot R_{pol} - Q_e}{(Pa \cdot Cp_a(T) + Pe \cdot Cp_e(T) + Pol \cdot Cp_{pol}(T))} \quad (25)$$

$$Q_e = m_{eA} \cdot \lambda_e(T) + m_{eA} \cdot Cp_e(T) \cdot (T - T_{eA}) + m_{eB} \cdot \lambda_e(T) + m_{eB} \cdot Cp_e(T) \cdot (T - T_{eB}) \quad (26)$$

$$T_{wo} = \frac{Q_e + m_w \cdot Cp_w(T) \cdot T_{wi}}{m_w \cdot Cp_w(T)} \quad (27)$$

All variables are defined in the Nomenclature. The studied problem involves 15 independent input variables ( $m_e$ ,  $m_{cat}$ ,  $m_{TEA}$ ,  $m_{PEEB}$ ,  $m_{bleed}$ ,  $m_{rec}$ ,  $m_{eA}$ ,  $m_{eB}$ ,  $m_w$ ,  $T_{ei}$ ,  $T_{erec}$ ,  $T_{eA}$ ,  $T_{eB}$ ,  $T_{wi}$ ,  $PH_2$ ), 7 dependent output variables ( $Ca$ ,  $m_{pol}$ ,  $XS$ ,  $MI$ ,  $L$ ,  $T$ ,  $T_{wo}$ ), 8 initial conditions for each time varying moving window ( $Pe_0$ ,  $Pa_0$ ,  $Cat_0$ ,  $TEA_0$ ,  $N_0$ ,  $XS_0$ ,  $L_0$ ,  $T_0$ ) and 2 process time variant parameters ( $K_p$  and  $C$ ). Table 2 summarizes the proposed NDDR problem. All unmeasured variables ( $m_{slurry}$ ,  $M$ ,  $M_h^i$ ,  $M_h^c$ ,  $M_w^c$ ,  $Q_e$ ,  $R_{pol}$ ,  $V$ ,  $w_{pol}$ ) can be observed with the proposed process model. Physical properties, such as densities ( $\rho_a$ ,  $\rho_e$ ,  $\rho_{pol}$ ), heat capacities ( $C_{pa}$ ,  $C_{pe}$ ,  $C_{ppol}$ ,  $C_{pw}$ ) and the heat of vaporization ( $\lambda_e$ ) are assumed to be known functions of reactor temperature. The other model parameters ( $\alpha$ ,  $\Delta H$ ,  $\gamma$ ,  $\lambda$ ,  $K_0$ ,  $K_d$ ,  $K_{XS}$ ,  $PD$ ,  $w_a$ ,  $XS^R$ ) are assumed to be known and their values are listed in Table 3. In order to guarantee the observation of the cocatalyst concentrations, an additional algebraic equation is used as

$$PEEB_0 = \frac{(Pa_0 + Pe_0 + Pol_0) \cdot m_{PEEB}}{m_{slurry}} \quad (28)$$

**Table 5**  
Bounds for process variables.

Variable	Lower bound	Upper bound
$PH_2$	$1.00 \times 10^{-1}$	$1.00 \times 10^1$
$m_e$	$1.00 \times 10^4$	$3.50 \times 10^4$
$m_{rec}$	$1.00 \times 10^4$	$3.50 \times 10^4$
$m_{cat}$	$1.00 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^1$
$m_{TEA}$	$1.00 \times 10^{-2}$	$1.50 \times 10^1$
$m_{PEEB}$	$1.00 \times 10^{-2}$	$1.00 \times 10^1$
$m_{bleed}$	0.00	$2.00 \times 10^3$
$m_{eA}$	$1.00 \times 10^4$	$9.00 \times 10^5$
$m_{eB}$	$1.00 \times 10^4$	$9.00 \times 10^5$
$m_w$	0.00	$1.50 \times 10^6$
$T_{ei}$	$2.80 \times 10^2$	$3.50 \times 10^2$
$T_{erec}$	$2.80 \times 10^2$	$3.50 \times 10^2$
$T_{eA}$	$2.80 \times 10^2$	$3.50 \times 10^2$
$T_{eB}$	$2.80 \times 10^2$	$3.50 \times 10^2$
$T_{wi}$	$2.80 \times 10^2$	$3.50 \times 10^2$

which considers that the quasi steady-state assumption is valid for the cocatalyst.

Table 4 presents the initial guesses used to estimate model parameters and initial conditions and the respective bounds, while Table 5 presents the assumed state variable bounds. The initial guesses used to estimate the independent input variables were the measured values. The numerical parameters used to run the PSO algorithm are presented in Table 6 (Schwab et al., 2008). In order to accelerate the convergence of the method, which is fundamental for real time applications, the best solution attained at a certain sampling time was always included as one of the particles used to initiate the optimization in the following sampling time. Finally,

in order to avoid saturation and superparameterization of the parameter estimation problem, which occurs when the data set is not informative and contains less information than required for proper estimation of model parameters, model parameters were allowed to vary only when the observed changes of the objective function values were larger than a certain prescribed tolerance.

#### 4. Real industrial data

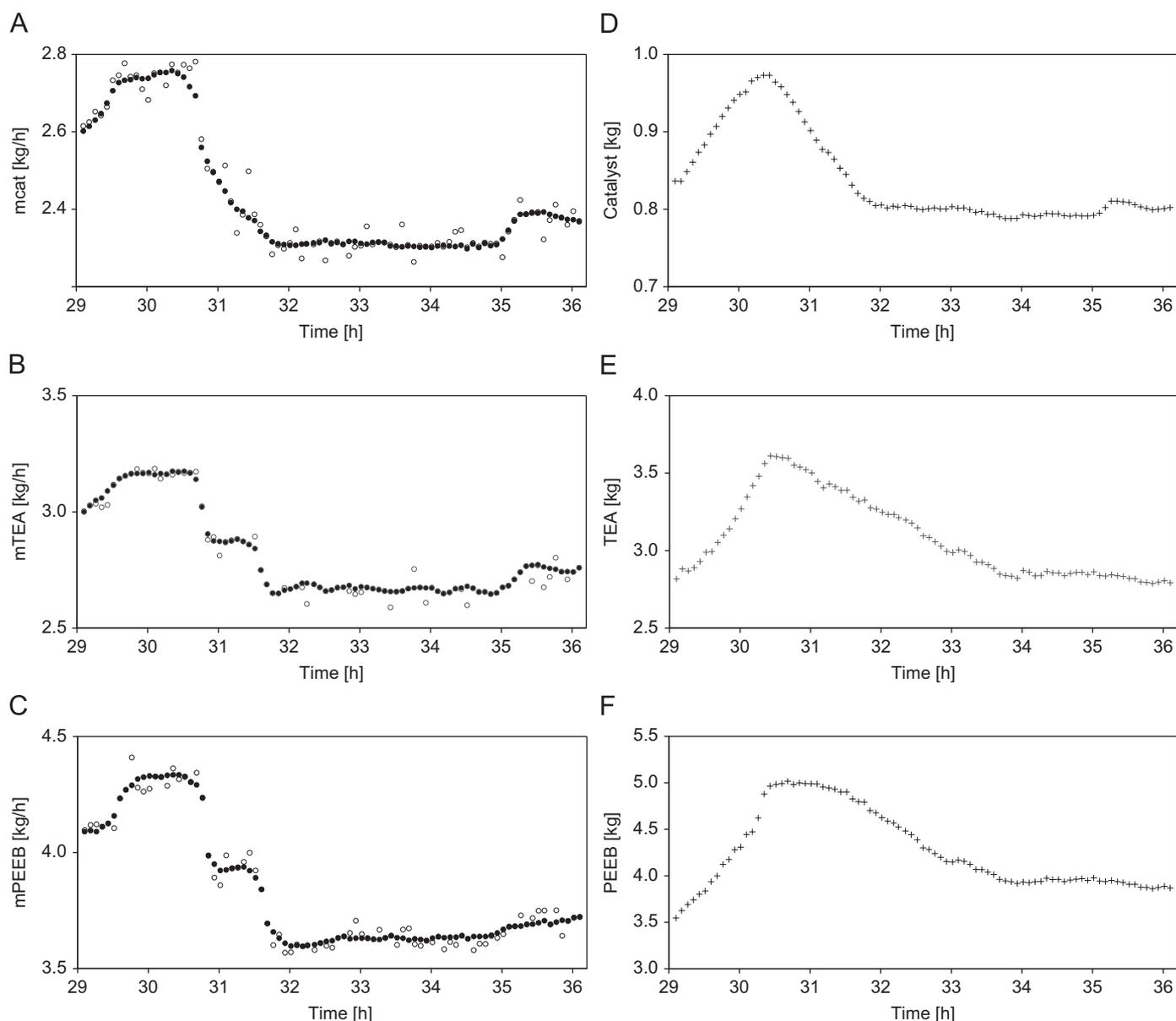
During six months, two sets of actual operation data were analyzed and used for characterization of the process behavior. The first

**Table 6**

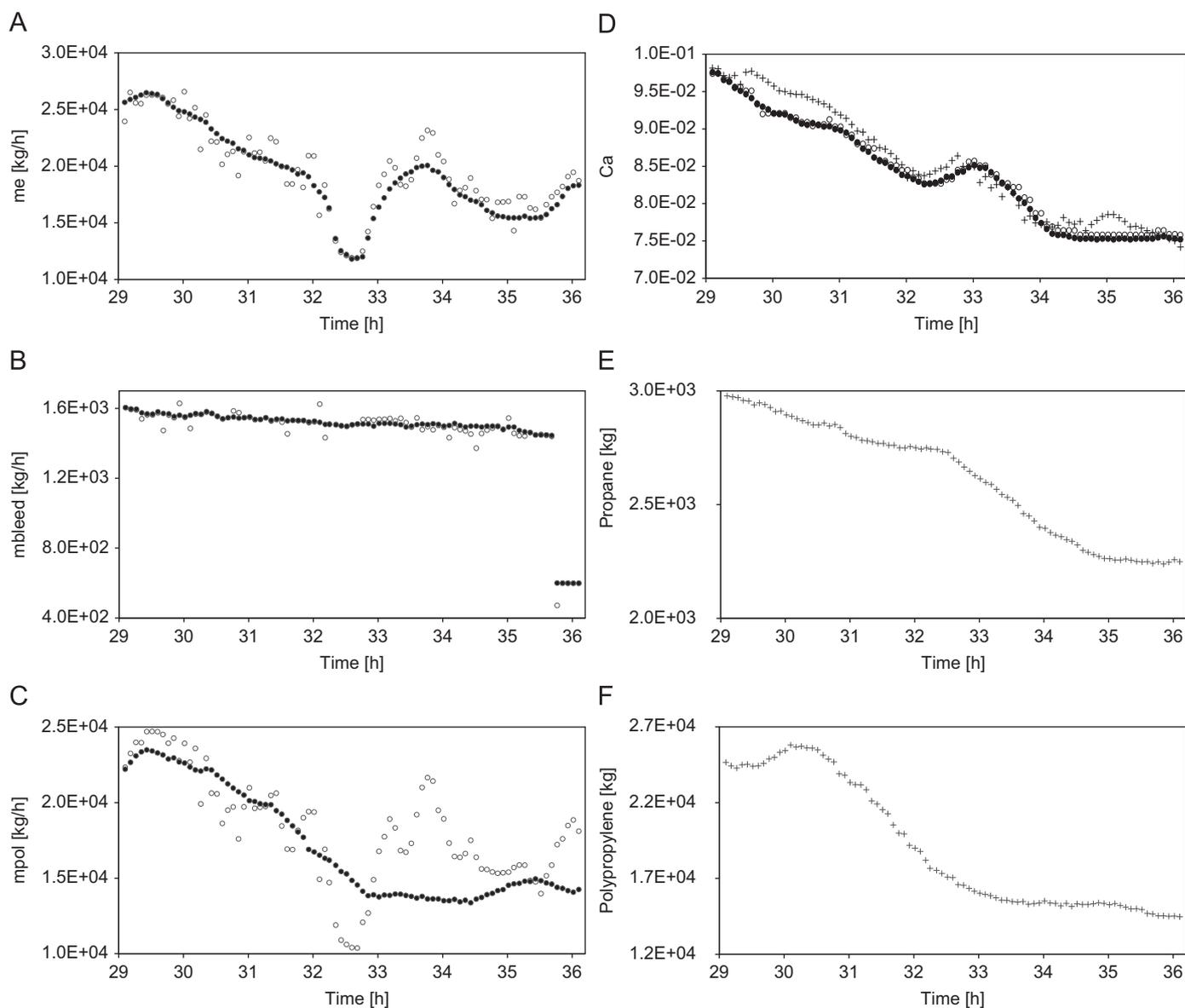
Parameters used to perform the PSO search.

$N_{pt}$	$N_{iter}$	$c_1$	$c_2$	$\omega$	$TOL$
35	4000	1.0	1.0	0.7	$1.00 \times 10^{-3}$

set, sub-divided into six sub-sets, comprised digital data recorded automatically by the digital control system of the plant and included flow rates, temperature, pressure profiles and liquid and gas compositions provided by in-line chromatographers. The second data set comprised data recorded in process data sheets by process operators and included mostly laboratory characterization data, such as the melting index ( $MI$ ) and the xylene extractable material ( $XS$ ) of the final resin. The  $MI$  can also be measured in line with a process rheometer, as shown below for the sake of comparison. As  $XS$  and  $MI$  laboratory values are obtained with long delays, time synchronization is necessary. As on-line  $XS$  values are scarce, a zero order filter was used to obtain  $XS$  values when real values are not available. (Unknown  $XS$  values might be removed from the objective function. However, it must be said that the estimability of the model depends on the availability of  $XS$  and  $MI$  values and that real industrial implementation and maintenance of the NDDR algorithm are much simpler when the zero-order filter is used instead.) The magnitudes of



**Fig. 2.** Analysis of the catalyst and cocatalyst balances. Reconciled catalyst (A), TEA (B) and PEEB (C) feed rates. Estimated catalyst (D), TEA (E) and PEEB (F) masses inside the reactor. Measured ( $\circ$ ), reconciled ( $\bullet$ ), estimated ( $+$ ).



**Fig. 3.** Analysis of the monomer balance. Reconciled monomer feed rate (A), rate of liquid monomer bleed (B), rate of polymer production (C) and propane concentration (D). Estimated propane (E) and polymer (F) masses inside the reactor. Measured (○), reconciled (●), estimated (+).

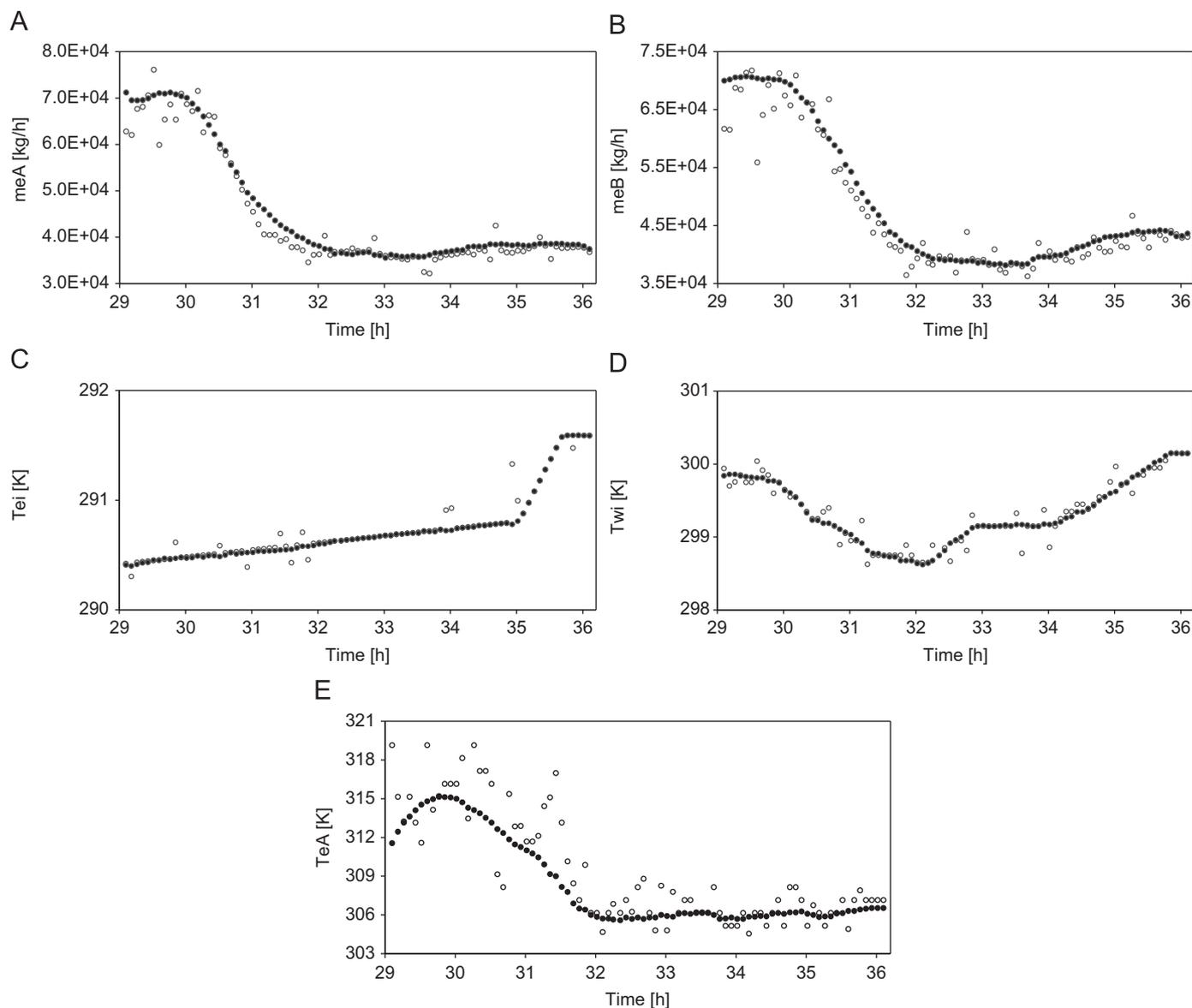
the measurement errors (associated with the instrument) and of the process noise levels (associated with the operation) were evaluated for all process signals based on the available data at steady-state conditions, but are not presented here for confidential reasons.

Some of the obtained results using the PSO method are presented below for typical grade transitions. The sampling interval used in the moving time window was equal to 5 min. The size of the moving window was equal to 1 h, meaning that 286 state variables and 10 model parameters had to be estimated simultaneously (see Table 4). (As the characteristic reaction time is equal to 1 h, the sampling interval of 5 min and time window of 1 h were adequate for most routine analyses. However, obtained results were very similar when sampling times of 1 and 2 min were used with time windows of 30 min, 1 and 2 h.)

Fig. 2 shows reconciled feed rate data for catalysts and cocatalysts and estimated amounts of catalyst and cocatalysts inside the reactor during a grade transition. One must observe the very good agreement between reconciled and measured data and the much more stable

behavior of the reconciled values. This is not surprising, as measured data are subject to significant fluctuations because of the relatively low feed rates practiced at plant site (because of the high catalyst activity). This illustrates how important the implementation of the proposed NDDR procedure can be for stabilization of control loops at plant site, if measured data are replaced by reconciled data as inputs of advanced control schemes. One should also observe that dynamic effects inside the reaction vessels can still be observed a couple of hours after the sudden step changes of the feed rates, indicating that estimation of polymer properties based solely on the feed rates can lead to serious misinterpretation of the system dynamics.

Fig. 3 shows reconciled and measured rates of monomer feed, monomer bleed and polymer production. As in the previous case, there is very good agreement between reconciled and measured data, with the exception of the rate of polymer production. The agreement between measured and reconciled rates of polymer production is poor because the polymer production rates are measured at the storage silos, with significant delays and after the polymer



**Fig. 4.** Analysis of heat transfer. Reconciled rates of monomer condensation (A, B), inlet cooling fluid temperature (C), outlet cooling fluid temperature (D) and condensate temperature. Measured (○), reconciled (●).

purification section. As a matter of fact, reconciled rates of polymer production are probably much more realistic than the available measured values. Deviations are not caused by gross errors (due to process malfunctions, for instance), but by large process and measurement fluctuations (large noise) and model mismatch (the silo dynamics was not modeled). This illustrates once more how important the implementation of the proposed NDDR procedure can be for stabilization of control loops at plant site. Fig. 3 also shows that there is a very good agreement between measured and reconciled values of propane concentrations in the bleed stream. Once more, reconciled values are much more stable than measured values in the analyzed time windows. Finally, Fig. 3 presents the estimated propane and polypropylene masses inside the reaction vessels. The long lasting dynamic effects can be seen once more.

Fig. 4 shows reconciled and measured data for variables related to the heat transfer. One must observe the very good agreement between measured and reconciled values and the important stabilization of the typical noisy behavior of these variables. It is very

important to say that the energy balance contributes with significant improvement of the obtained NDDR results, as discussed by Prata et al. (2006). When the energy balance is not included, Eqs. (25)–(27) are not used (simplified model used by Prata, 2005) and temperature values are considered to be free of errors and are used as measured. This is illustrated in Fig. 3D, if one compares the reconciled propane concentrations when the energy balance is used (●) and when it is not used (+).

Fig. 5 shows some variables related to the final polymer quality. One can observe that estimation of  $MI$  and  $XS$  values are usually very good, in spite of the inevitable laboratory delays and scarcity of data. Once more, results are much better when the energy balance is included in the reconciliation scheme. When the energy balance is not considered, one may observe significant mismatches between estimated and measured data, as it takes some time for process disturbances to affect concentrations and flowrates significantly (leading to inevitable delays). This shows that one should not disregard this important piece of information in real applications. As a

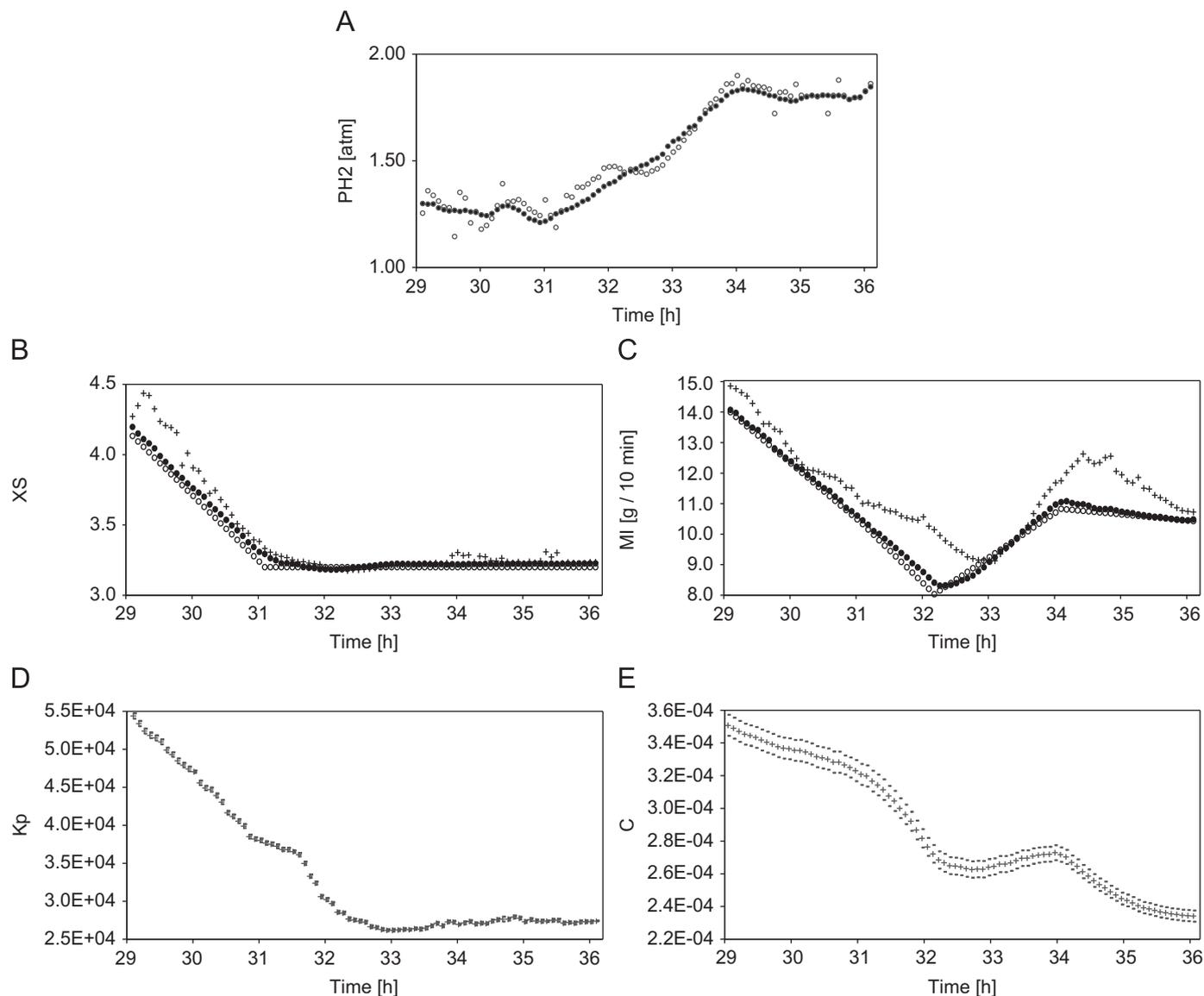


Fig. 5. Analysis of polymer quality. Reconciled hydrogen pressure (A), XS (B) and laboratory MI values (C). Measured ( $\circ$ ), reconciled with energy balance ( $\bullet$ ), reconciled without energy balance (+). Estimated model parameters  $K_p$  (D) and  $C$  (E). Point estimate (+), error bounds (–).

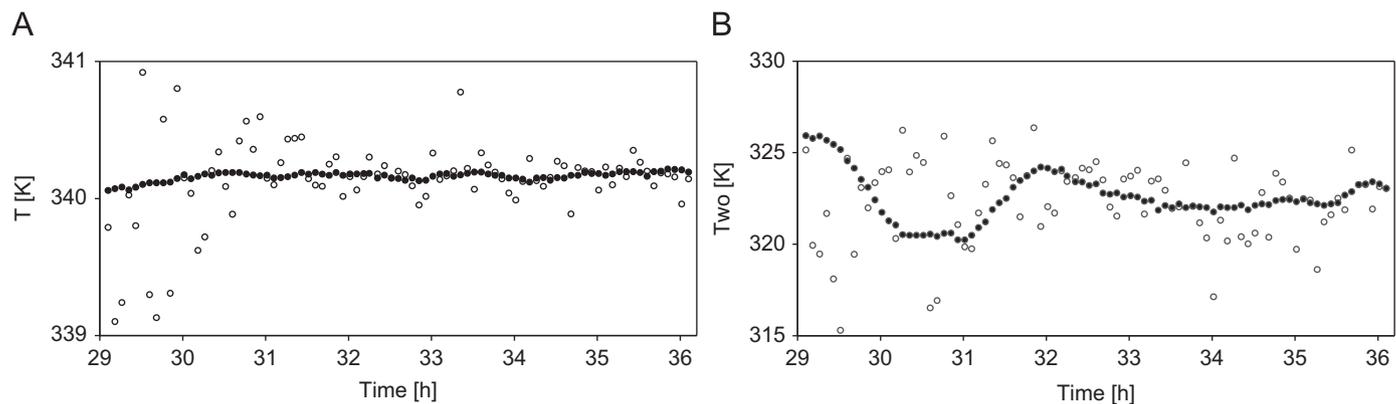


Fig. 6. Analysis of the energy balance. Reconciled reactor temperature (A) and outlet cooling liquid jacket temperature (B). Measured ( $\circ$ ), reconciled ( $\bullet$ ).

consequence, the NDDR procedure provides a softsensor for MI and XS that can be used in advanced control schemes for improved operation of the plant.

One must also observe in Fig. 5 that parameters that characterize the catalyst activity change significantly during the grade transition. Although it is very difficult to assure that model parameters

are not changing to accommodate the possible existence of model mismatches, the fact is that kinetic parameters of Ziegler–Natta catalysts are very sensitive to modifications of the chemical environment. For this reason, changes of kinetic parameters might already be expected during grade transitions, especially when hydrogen and electron donor concentrations are manipulated at plant site.

It is very important to observe that the catalyst activity ( $K_p$ ) decreases very significantly during the observed transition, in spite of the increasing hydrogen pressure. (The effect on chain transfer rates,  $C$ , is less important, as it might already be expected.) This can be understood in terms of the increasing relative concentration of impurities, as the catalyst concentrations decrease very significantly along the analyzed period. As it is usually assumed that catalyst activity increases with the hydrogen concentration (see, for example, Mattos Neto and Pinto, 2001), this may lead to implementation of wrong control actions at plant site, such as the excessive decrease of catalyst feed rates during the analyzed grade transition. Again, the NDDR procedure may provide a softsensor for catalyst activity ( $K_p$ ) that can be used in advanced control schemes for improved operation of the plant.

Fig. 6 shows reconciled and measure reactor temperatures and outlet cooling liquid jacket temperatures. Once more, agreement between reconciled and measured data can be regarded as very good and reconciled data are much more stable than measured data. In this particular case, it is very important to emphasize that reactor temperature deviations from desired setpoint values should never be higher than 0.5 °C for safety reasons. However, when one observes Fig. 6A, it becomes clear that such operation rule can only be enforced if an advanced reconciliation scheme is implemented to filter and stabilize the noisier process data. As a consequence, even the safety control system may benefit from implementation of the NDDR procedure at plant site.

In summary, results presented in Figs. 2–6 show very clearly that the PSO technique can provide useful solutions for the NDDR problem when simultaneous data reconciliation and parameter estimation are performed. Figs. 2–6 show that the moving window strategy allows for identification of varying kinetic parameters, as one may expect in real industrial Ziegler–Natta environments. This may be extremely important for implementation of advanced control and optimization schemes. Figs. 2–6 also show that energy balance equations should not be neglected during implementation of DR schemes; otherwise, less precise and delayed model responses may be obtained. Therefore, although temperature is kept essentially constant throughout the operation, measurement of reactor temperatures and of cooling flowrates is fundamental for proper stabilization of the proposed NDDR scheme. Finally, one must observe that the characteristic noisy behavior of the real data did not cause any significant harm to the performance of the numerical procedure. Despite that, it is certain that the existence of gross errors in the analyzed data sets may eventually lead to numerical problems during data analyses (although this has not been observed in this case). Therefore, future implementations should also rely on procedures for detection and removal of gross errors.

Compared to other publications presented in the field, it is very important to observe that all independent input variables and process parameters are changing simultaneously along the entire analyzed time horizon in this work, as shown in Figs. 2–6. In most of the published material only one or two independent variables are manipulated simultaneously to remove the system from the nominal steady-state condition (with known initial conditions) and generate the simulated NDDR problem. Besides, it is very important to emphasize that the results presented here are obtained on-line and in real time in a real industrial plant.

In order to compare the performances obtained when the Gauss–Newton and the PSO methods are used to solve the same NDDR problem presented previously, both techniques were implemented

**Table 7**

Computer time required by the GN and the PSO codes to solve the proposed NDDR problem.

Approach	Window size	Number of variables in the objective function	CPU time (s): average and standard deviation
GN	30 min	154	2.62 ± 0.81
	1 h	286	9.85 ± 2.83
	2 h	550	41.54 ± 8.18
PSO	30 min	154	126.11 ± 11.08
	1 h	286	271.23 ± 22.08
	2 h	550	814.39 ± 34.92

independently in two similar computer environments (standard desktop Pentium 4 model 530 with 3.0GHz and 1024MB memory, running under Windows XP). Table 7 illustrates the computer time required to solve the proposed NDDR problem in both cases at different conditions. It is very clear that the PSO method is slower than its GN competitor. In spite of that, it must be clear that the real time implementation of the PSO code is indeed possible when the time horizon is equal or smaller than 1 h and the sampling time is equal to 5 min. Performances may become even better if more advanced and dedicated control environments are used to implement the PSO code.

At this point it is important to say that formal procedures for proper tuning of the window size and sampling time are still lacking. The window size (1 h) and the sampling time (5 min) were selected here based on very simple heuristic rules related to the characteristic response times of the analyzed process. In principle, a dynamic problem requires that a minimum of two sampling points be defined along the sampling horizon; however, such window designs may lead to poor parameter estimates. On the other hand, if the number of sampling times is large, parameter estimates can be obtained with great precision, but the computer costs would make the problem infeasible. Therefore, one may establish a relation between the window size, the number of sampling points and the characteristic process dynamics with the computer costs and the precision of the parameter estimates. This may allow for development and implementation of a formal procedure for window design. For instance, one might change the window size and the sampling frequency until attainment of the desired parameter precision or the maximum allowed computer cost. Fig. 7 illustrates how the trajectories of parameter  $C$  change when the window size is reduced from 1 h to 30 min. Parameter estimates (and data reconciliation results) are essentially the same, although the parameter errors are 2.25 times larger when the window size is shorter. However, from a practical point of view, parameter estimates are still very good, meaning that the window size can be indeed shortened to 30 min in the analyzed case.

A second important issue for comparison is related to the final obtained objective function values. Fig. 8 and Table 8 presents that the final attained objective function values may be very different sometimes, depending on the particular method used for optimization. In all cases observed, when large differences are obtained, the GN method leads to the worse value. This is particularly true during fast transient periods. It is certain that the GN method converges to local minima sometimes, especially during fast transients, when state variables and model parameters change too fast. Given the global search character of the PSO method, local minima are avoided when the PSO method is used (leading to more reliable NDDR trajectories). For this reason, a hybrid algorithm may be devised, where the search procedure is started with the PSO method for a few iterations (improving robustness) and is finished with the GN method (improving convergence speed).

Finally, two important points must be mentioned. First, it is also very important to observe that the GN method fails to converge once

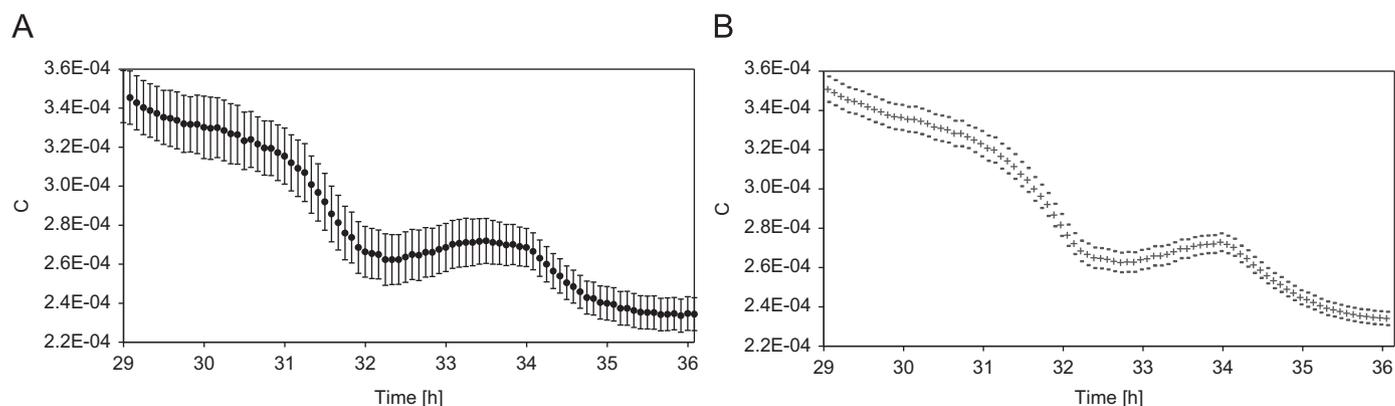


Fig. 7. Analysis of the window design. Estimated model parameter  $C$  for window size of 30 min (A) and 1 h (B). Point estimate (+), error bounds (–).

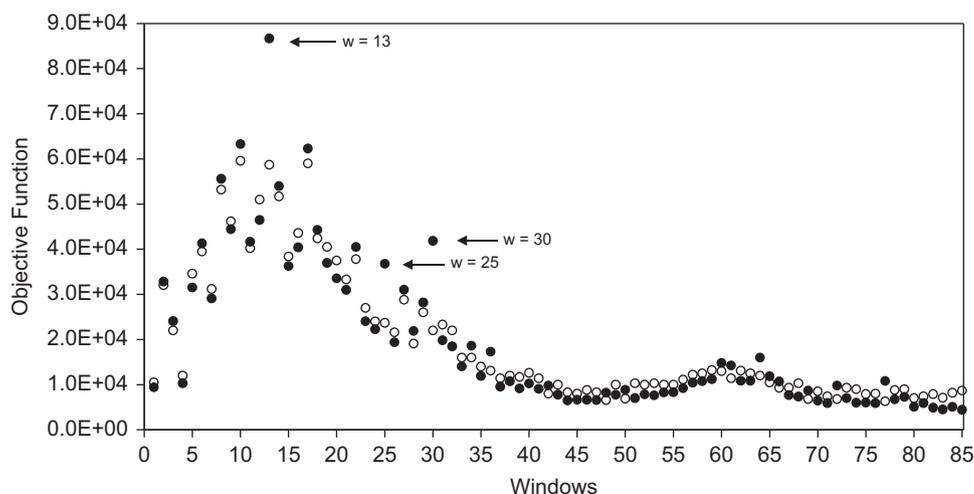


Fig. 8. Objective function values for different sampling windows (window size = 2 h). (●) GN, (○) PSO.

**Table 8**  
Objective function values at different sampling windows (window size = 2 h).

Window number	Objective function value GN (ESTIMA) ( $\times 10^4$ )	Objective function value (PSO) ( $\times 10^4$ )
13	8.67	5.87
25	3.68	2.37
30	4.18	2.20

in a while, due to ill-conditioning of the Hessian matrix and/or imprecise computation of derivatives (especially when the derivatives are computed numerically, as here). This is surprising, as it is generally assumed that the availability of good initial guesses is sufficient to guarantee good performance of GN-based techniques, although we show here that this is not always true. Frequent convergence problems cannot be tolerated during real-time applications, as this may introduce serious and frequent disturbances into the process operation. Additionally, it is very difficult to prevent convergence failures, as the evolution of GN algorithms depends on the particular data set sampled by the process instruments. Assuming that a sampling time of five minutes is used, then the code is executed 288 times a day. If the code is unable to converge 1% of the time, then this means that the code will fail 5 times a day, which is an unacceptable rate of failure. In the analyzed problem, we faced serious convergence problems with the GN code for at least a couple of

sampling windows in all runs. For this reason, we were obliged to implement safety procedures that tried to detect convergence problems and propose heuristic solutions for these cases (for instance, repeating the solution obtained in the previous sampling window). On the other hand, the PSO procedure never failed, converging for a solution in all sampling windows of all runs.

The second point regards the nature of the objective function. GN methods are very efficient for minimization of quadratic functions, as the one defined in Eq. (1), because the Hessian matrix can be approximated with first-order derivatives of model equations in this case. However, in more general NDDR schemes, the use of GN methods may be infeasible, as the Hessian matrix will require the computation of second-order partial derivatives of model equations and objective functions. On the other hand, the PSO method is insensitive to the particular form of the objective function, as it does not require computation of derivatives.

Based on the previous obtained results and discussions, it may be concluded that the proposed nonlinear dynamic data reconciliation procedure, based on the PSO method, is more robust and reliable than the standard GN-based NDDR procedures described in the literature. Although the PSO method leads to longer simulation times (which may be critical for certain real time applications), there is no doubt that the technique can be implemented successfully online and in real time in simple hardware platforms for reconciliation of complex chemical reaction problems, such as the bulk polypropylene polymerization process analyzed here.

## 5. Conclusions

A procedure for nonlinear dynamic data reconciliation and simultaneous parameter estimation, based on particle swarm optimization (Schwaab et al., 2008), was presented. The proposed procedure was used to describe the operation of an industrial bulk Ziegler–Natta propylene polymerization process and was validated with actual industrial data on-line and in real time. It was shown here that the proposed NDDR procedure can be implemented in real time successfully, allowing for fast and robust reconciliation of process data, with the simultaneous estimation of process parameters and non-measured process variables. The performance of the proposed method was compared to the performance of a standard Gauss–Newton technique, as described and implemented by Prata et al. (2006). It was concluded that the proposed NDDR procedure is more robust and reliable than the standard GN-based NDDR procedures described in the literature (despite the very good initial guesses available for estimated states and parameters in the beginning of the NDDR optimization), although the PSO method leads to longer simulation times, which may be critical for certain real time applications.

## Notation

$C$	kinetic constant for transfer to hydrogen, $\text{atm}^{-1}$
$C_a$	propane concentration in the recycle stream, wt/wt
$C_{at}$	mass of catalyst in the reactor, kg
$C_{pa}, C_{pe}, C_{ppol}, C_{pw}$	heat capacities of propane, propylene, polymer and water, J/kg/K
$\Delta H$	heat of reaction, kJ/kg
$K_0$	model parameter for $MI$ correlation, $\text{g}/10 \text{ min} (\text{mol}/\text{g})^2$
$K_p$	kinetic constant for homo-propagation, $\text{h}^{-1}$
$K_d$	catalyst deactivation constant, $\text{h}^{-1}$
$K_{xs}$	model parameters for $XS$ correlation, dimensionless
$L$	reactor level, %
$m_{bleed}, m_{rec}$	liquid bleed and recycle flowrates, kg/h
$m_{cat}, m_e, m_{PEEB}, m_{TEA}$	input flowrates of catalyst, propylene, TEA and PEEB, kg/h
$m_{eA}, m_{eB}$	reflux flowrates of propylene from top condensers, kg/h
$m_{pol}, m_{slurry}$	output polymer and slurry flowrates, kg/h
$m_w$	water flowrate of top heat exchanger, kg/h
$M$	total mass in the reactor, kg
$M_n^i, M_n^{ac}$	instantaneous and cumulative number average molecular weights, g/mol
$M_w^{ac}$	cumulative mass average molecular weight, g/mol
$MI$	melting index of the final resin, g/10 min
$N$	number of polymer mols, dimensionless
$Pa, Pe, PEEB, Pol$	masses of propane, propylene, PEEB ( <i>p</i> -ethylethoxy-benzoate) and polymer in the reactor, kg
$PD$	polydispersity, dimensionless
$PH_2$	hydrogen pressure in the reactor, atm
$PMPE$	propylene molecular weight, g/mol
$Q_e$	heat exchanged in the condenser, J/h
$R_{pol}$	rate of polymerization, kg/h
$T$	reactor temperature, K
$TEA$	mass of TEA (triethyl aluminum) in the reactor, kg

$T_{eA}, T_{eB}$	temperatures in reflux flowrates of propylene from top condensers, K
$T_{ei}, T_{erec}$	temperatures in input and recycle streams of propylene, K
$T_{wi}, T_{wo}$	temperatures of input and output water streams from top heat exchanger, K
$V$	reactor volume, $\text{m}^3$
$w_a$	propane concentration in the feed stream, wt/wt
$w_{pol}$	polymer concentration in the slurry stream, wt/wt
$XS$	xylene extractable material of the final resin, wt/wt
$XS^R$	xylene extractable material reference value, wt/wt

## Greek letters

$\alpha$	TEA recycle factor, wt/wt
$\gamma$	parameter for $Mn$ correlation, dimensionless
$\lambda$	parameter for $MI$ correlation, dimensionless
$\lambda_e$	latent heat of vaporization of propylene, kJ/kg
$\rho_a, \rho_e, \rho_{pol}$	densities of propane, propylene and polymer, $\text{kg}/\text{m}^3$

## Acknowledgment

We thank CNPq—Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico—and CAPES—Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior—for supporting our work and for providing scholarships for the authors. We also thank Suzano Petroquímica. S. A. for providing technical information and advice.

## References

- Abul-el-Zeet, Z.H., Becerra, V.M., Roberts, P.D., 2002. Combined bias and outlier identification in dynamic data reconciliation. *Computers and Chemical Engineering* 26, 921–935.
- Al-Arfaj, M.A., 2006. Shortcut data reconciliation technique: development and industrial application. *A.I.Ch.E. Journal* 52, 414–417.
- Albuquerque, J.S., Biegler, L.T., 1995. Decomposition algorithms for on-line estimation with nonlinear models. *Computers and Chemical Engineering* 19, 1031–1039.
- Albuquerque, J.S., Biegler, L.T., 1996. Data reconciliation and gross-error detection for dynamic systems. *A.I.Ch.E. Journal* 42, 2841–2856.
- Alici, S., Edgar, T.F., 2002. Nonlinear dynamic data reconciliation via process simulation software and model identification tools. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 3984–3992.
- Anderson, T.F., Abrams, D.S., Grens II, E.A., 1978. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models. *A.I.Ch.E. Journal* 24, 20–29.
- Arora, N., Biegler, L.T., 2004. Parameter estimation for a polymerization reactor model with a composite-step trust-region NLP algorithm. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 3616–3631.
- Bagajewicz, M.J., Cabrera, E., 2003. Data reconciliation in gas pipeline systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42, 5596–5606.
- Bagajewicz, M.J., Jiang, Q., 1997. Integral approach to plant linear dynamic reconciliation. *A.I.Ch.E. Journal* 43, 2546–2558.
- Barbosa Jr., V.P., Wolf, M.R.M., Maciel Filho, R., 2000. Development of data reconciliation for dynamic nonlinear system: application to a polymerization reactor. *Computers and Chemical Engineering* 24, 501–506.
- Bhat, S.A., Saraf, D.N., 2004. Steady-state identification, gross error detection, and data reconciliation for industrial process units. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 4323–4336.
- Bindlish, R., Rawlings, J.B., 2003. Target linearization and model predictive control of polymerization processes. *A.I.Ch.E. Journal* 49, 2885–2899.
- Bourouis, M., Pibouleau, L., Floquet, P., Domenech, S., Al-Gobaisi, D.M.K., 1998. Simulation and data validation in multistage flash desalination plants. *Desalination* 115, 1–14.
- Britt, H.I., Luecke, R.H., 1973. The estimation of parameters in nonlinear implicit models. *Technometrics* 15, 233–247.

- Bussani, G., Chiari, M., Grotoli, M.G., Pierucci, S., Faravelli, T., Ricci, G., Gioventu, G., 1995. Application of data reconciliation and optimization procedure to hydrogen plant. *Computers and Chemical Engineering* 19, 299–304.
- Cao, S., Rhinehart, R.R., 1995. An efficient method for on-line identification of steady-state. *Journal of Process Control* 5, 363–374.
- Chatterjee, T., Saraf, D., 2004. On-line estimation of product properties for crude distillation units. *Journal of Process Control* 14, 61–77.
- Chen, J., Romagnoli, J.A., 1998. A strategy for simultaneous dynamic data reconciliation and outlier detection. *Computers and Chemical Engineering* 22, 559–562.
- Chen, X., Pike, R.W., Hertwig, T.A., Hopper, J.R., 1998. Optimal implementation of on-line optimization. *Computers and Chemical Engineering* 22, S435–S442.
- Chiari, M., Bussani, G., Grotoli, M.G., Pierucci, S., 1997. On-line data reconciliation and optimisation: refinery applications. *Computers and Chemical Engineering* 21, 1185–1190.
- Christiansen, L.J., Bruniche-Olsen, N., Cartensen, J.H., Schroder, M., 1997. Performance evaluation of catalytic process. *Computers and Chemical Engineering* 21, 1179–1184.
- Crowe, C.M., 1996. Data reconciliation—progress and challenges. *Journal of Process Control* 6, 89–98.
- De Andrade Lima, L.R.P., 2006. Nonlinear data reconciliation in gold processing plants. *Minerals Engineering* 19, 938–951.
- Dempf, D., List, T., 1998. On-line data reconciliation in chemical plants. *Industrial application of known methods. Computers and Chemical Engineering* 22, 1023–1025.
- Dovi, V.G., Del Borghi, A., 2001. Rectification of flow measurements in continuous process subject to fluctuations. *Chemical Engineering Science* 56, 2851–2857.
- Eksteen, J.J., Frank, S.J., Reuter, M.A., 2002. Dynamic structures in variance based data reconciliation adjustments for a chromites smelting furnace. *Minerals Engineering* 15, 931–943.
- Elicabe, G.E., Meira, G.R., 1988. Estimation and control in polymerization reactors. A review. *Polymer Engineering and Science* 28, 121–135.
- Faber, R., Li, B., Li, P., Wonzy, G., 2006. Data reconciliation for real-time optimization of an industrial coke-oven-gas purification process. *Simulation Modeling Practice and Theory* 14, 1121–1134.
- Holly, W., Cook, R., Crowe, C.M., 1989. Reconciliation of mass flow rate measurements in a chemical extraction plant. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 67, 595–601.
- Hu, M., Shao, H., 2006. Theory analysis of nonlinear data reconciliation and application to a coking plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 8973–8984.
- Islam, K.A., 1994. Non-linear data reconciliation for an industrial pyrolysis reactor. *Computers and Chemical Engineering* 18, 217–221.
- Jang, S., Joseph, B., Mukai, H., 1986. Comparison of two approaches to on-line parameter and state estimation of nonlinear systems. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development* 25, 809–814.
- Jo, J.H., Bankoff, S.G., 1976. Digital monitoring and estimation of polymerization reactors. *A.I.Ch.E. Journal* 22, 361–369.
- Karjala, T.W., Himmelblau, D.M., 1994. Dynamic data rectification by recurrent neural networks versus traditional methods. *A.I.Ch.E. Journal* 40, 1865–1875.
- Karjala, T.W., Himmelblau, D.M., 1996. Dynamic rectification of data via recurrent neural nets and the extended Kalman filter. *A.I.Ch.E. Journal* 42, 2225–2239.
- Kennedy, J., Eberhart, R., 1995. Particle swarm optimization. In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks*, Perth, Australia, pp. 1942–1948.
- Kim, I.W., Kang, M.S., Park, S., Edgar, T.F., 1997. Robust data reconciliation and gross error detection: the modified MIMT using NLP. *Computers and Chemical Engineering* 21, 775–782.
- Kim, I.W., Liebman, M.J., Edgar, T.F., 1991. A sequential error-in-variables method for nonlinear dynamic systems. *Computers and Chemical Engineering* 15, 663–670.
- Kim, K.J., Choi, K.Y., 1991. Online estimation and control of a continuous stirred tank polymerization reactor. *Journal of Process Control* 1, 96–110.
- Kiparissides, C., Seferlis, P., Mourikas, G., Morris, A.J., 2002. Online optimization control of molecular weight properties in batch free-radical polymerizations reactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 41, 6120–6131.
- Kong, M., Chen, B., Li, B., 2000. An integral to dynamic data rectification. *Computers and Chemical Engineering* 24, 749–753.
- Kuhen, D.R., Davidson, H., 1961. *Computer Control II. Mathematics of Control. Chemical Engineering Progress* 57, 44–47.
- Law, V.J., Bailey, R.V., 1963. A method for the determination of approximate systems transfer functions. *Chemical Engineering Science* 18, 189–202.
- Lee, M.H., Lee, S.J., Han, C., Chang, K.S., Kim, S.H., You, S.H., 1998. Hierarchical on-line data reconciliation and optimization for an industrial utility plant. *Computers and Chemical Engineering* 22, 247–254.
- Leiza, J.R., Pinto, J.C., 2007. Control of polymerization reactors. In: Asua, J.M. (Ed.), *Polymer Reaction Engineering*. Blackwell, Oxford, UK.
- Li, B., Chen, J., Whang, J., Cong, S., 2001. Steady-state online data reconciliation in a crude oil distillation unit. *Hydrocarbon Processing* 80, 61–64.
- Liebman, M.J., Edgar, T.F., Lasdon, L.S., 1992. Efficient data reconciliation and estimation for dynamic processes using nonlinear programming techniques. *Computers and Chemical Engineering* 16, 963–986.
- MacDonald, R.J., Howat, C.S., 1988. Data reconciliation and parameter estimation in plant performance analysis. *A.I.Ch.E. Journal* 34, 1–8.
- MacGregor, J.F., Penlidis, A., Hamielec, A.E., 1984. Control of polymerization reactors: a review. *Polymer Process Engineering* 2, 179–206.
- Mah, R.S.H., 1990. *Chemical Process Structures and Information Flows*. first ed. Butterworth, New York.
- Mattos Neto, A.G., Pinto, J.C., 2001. Steady-state modeling of slurry and bulk propylene polymerization. *Chemical Engineering Science* 56, 4043–4057.
- McBrayer, K.F., Soderstrom, T.A., Edgar, T.F., Young, R.E., 1998. The application of nonlinear dynamic data reconciliation to plant data. *Computers and Chemical Engineering* 22, 1907–1911.
- Meyer, M., Koehret, B., Enjalbert, M., 1993. Data reconciliation on multicomponent network process. *Computers and Chemical Engineering* 17, 807–817.
- Muske, K.R., Rawlings, J.B., 1995. Nonlinear moving horizon state estimation. In: Berber, R. (Ed.), *Methods of Model Based Process Control*, vol. 293. Kluwer Academic Publishers, Antalya, pp. 349–365.
- Narasimhan, S., Jordache, C., 2000. *Data Reconciliation and Gross Error Detection: An Intelligent Use of Process Data*. Gulf Professional Publishing, Houston, TX.
- Noronha, F.B., Pinto, J.C., Monteiro, J.L., Lobão, M.W., Santos, T.J., 1993. Um Pacote Computacional para Estimção de Parâmetros e Projeto de Experimentos. Internal Report. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Nounou, M.N., Bakshi, B.R., 1999. On-line multiscale filtering of random and gross errors without process models. *A.I.Ch.E. Journal* 45, 1041–1058.
- Özyurt, D.B., Pike, R.W., 2004. Theory and practice of simultaneous data reconciliation and gross error detection for chemical process. *Computers and Chemical Engineering* 28, 381–402.
- Pages, A., Pingaud, H., Meyer, M., 1994. A strategy for simultaneous data reconciliation and parameter estimation on process flowsheets. *Computers and Chemical Engineering* 18, 223–227.
- Pai, C.C.D., Fisher, G.D., 1988. Application of Brody's method to reconciliation of nonlinearly constrained data. *A.I.Ch.E. Journal* 34, 873–876.
- Parsopoulos, K.E., Laskari, E.C., Vrahatis, M.N., 2001. Solving  $l_1$  norm errors-in-variables problems using particle swarm optimization. In: *Proceedings of the Conference on Artificial Intelligence and Applications*, pp. 185–190.
- Penlidis, A., Ponnuswamy, S.R., Kiparissides, C., O'Driscoll, K.F., 1992. Polymer reaction engineering: modeling considerations for control studies. *The Chemical Engineering Journal* 50, 95–107.
- Petzold, L.R., 1989. *DASSL Code, Version 1989*. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.
- Piccolo, M., Douglas, P.L., 1996. Data reconciliation using AspenPlus. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing* 4, 157–182.
- Pierucci, S., Brandani, P., Ranzi, E., Sogaro, A., 1996. An industrial application of on-line data reconciliation and optimization problem. *Computers and Chemical Engineering* 20, S1539–S1544.
- Plácido, J., Loureiro, L.V., 1998. Industrial application of data reconciliation. *Computers and Chemical Engineering* 22, 1035–1038.
- 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* 13, 115–132.
- Prata, D.M., 2005. *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Prata, D.M., Lima, E.L., Pinto, J.C., 2006. Simultaneous data reconciliation and parameter estimation in bulk polypropylene polymerizations in real time. *Macromolecular Symposia* 243, 91–103.
- Prata, D.M., Lima, E.L., Pinto, J.C., 2008. In-line monitoring of bulk polypropylene reactors based on data reconciliation procedures. *Macromolecular Symposia* 271, 26–37.
- Ramamurthi, Y., Sistu, P.B., Bequette, P.W., 1993. Control-relevant dynamic data reconciliation and parameter estimation. *Computers and Chemical Engineering* 17, 41–59.
- Romagnoli, J.A., Sanchez, M.C., 2000. *Data Processing and Reconciliation for Chemical Process Operations*. Academic Press, San Diego, CA.
- Sanchez, M., Bandoni, A., Romagnoli, J.A., 1992. PLADAT: a package for process variable classification and plant data reconciliation. *Computers and Chemical Engineering* 16, 499–506.
- Sanchez, M., Romagnoli, J.A., 1996. Use of orthogonal transformations in data classification—reconciliation. *Computers and Chemical Engineering* 20, 483–493.
- Sanchez, M., Sentoni, G., Schbib, S., Tonelli, S., Romagnoli, J.A., 1996. Gross measurements error detection/identification for an industrial ethylene reactor. *Computers and Chemical Engineering* 20, 1559–1564.
- Schlatt, M., Hu, B., 2007. Soft sensor based on nonlinear steady-state data reconciliation in the process industry. *Chemical Engineering and Processing* 46, 1107–1115.
- Schwaab, M., 2005. *Avaliação de Algoritmos Heurísticos de Otimização em Problemas de Estimção de Parâmetros*. M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Schwaab, M., Biscaia Jr., E.C., Monteiro, J.L., Pinto, J.C., 2008. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. *Chemical Engineering Science* 63, 1542–1552.
- Sirohi, A., Choi, K.Y., 1996. On-line parameter estimation in a continuous polymerization process. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35, 1332–1343.
- Sistu, P.B., Gopinath, R.S., Bequette, B.W., 1993. Computational issues in nonlinear predictive control. *Computers and Chemical Engineering* 17, 361–366.
- Soderstrom, T.A., Edgar, T.F., Russo, L.P., Young, R.E., 2000. Industrial application of a large-scale dynamic data reconciliation strategy. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 39, 1683–1693.
- Sunde, S., Berg, O., 2003. Data reconciliation and fault detection by means of plant wide mass and energy balances. *Progress in Nuclear Energy* 43, 97–104.

- Tjoa, I.B., Biegler, L.T., 1991. Simultaneous solution and optimization strategies for parameter estimation of differential–algebraic equation systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 30, 376–385.
- Vacchani, 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* 56, 2133–2148.
- Vacchani, P., Rengaswamy, R., Gangwal, V., Narasimhan, S., 2005. Recursive estimation in constrained nonlinear dynamic systems. *AIChE Journal* 51, 946–959.
- 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 and Chemical Engineering* 27, 1307–1327.
- Weiss, G.H., Romagnoli, J.A., Islam, K.A., 1996. Data reconciliation—an industrial case study. *Computers and Chemical Engineering* 20, 1441–1449.
- Wongrat, M., Srinophakun, T., Srinophakun, P., 2005. Modified genetic algorithm for nonlinear data reconciliation. *Computers and Chemical Engineering* 29, 1059–1067.
- Yi, H.S., Han, C., 2004. Industrial application of MILP-based simultaneous compensation to a large-scale byproduct gases network in an iron and steel making plant. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 43, 119–126.
- Zhang, P., Rong, G., Wang, Y., 2001. A new method of redundancy analysis in data reconciliation and its application. *Computers and Chemical Engineering* 25, 941–949.