FRANKLIN DAVID RINCÓN CUELLAR

ANÁLISE E IMPLEMENTAÇÃO DE ESTIMADORES DE ESTADOS EM PROCESSOS QUÍMICOS

São Paulo

2013

FRANKLIN DAVID RINCÓN CUELLAR

ANÁLISE E IMPLEMENTAÇÃO DE ESTIMADORES DE ESTADOS EM PROCESSOS QUÍMICOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia

São Paulo

2013

FRANKLIN DAVID RINCÓN CUELLAR

ANÁLISE E IMPLEMENTAÇÃO DE ESTIMADORES DE ESTADOS EM PROCESSOS QUÍMICOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Galo A. C. Le Roux

São Paulo

2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de maio de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Rincón Cuellar, Franklin David
Análise e implementação de estimadores de estados em processos químicos / F.D. Rincón Cuellar. – versão corr. -- São Paulo, 2013.
196 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Processos estocásticos 2. Polimerização 3. Hidrólise I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

A mi querido abuelo José Nicolás

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela compreensão e apoio.

Ao professor Galo Le Roux, por sua orientação, apoio e motivação durante o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Wilson Hirota, pela introdução ao problema da hidrólise do anidrido acético.

Aos professores Claudia Sayer, Pedro Araújo e Marcelo Esposito, que me receberam com cordialidade e atenção na UFSC por três meses.

Ao professor Fernando V. Lima, pela co-orientação na implementação da técnica ALS e por sua disposição para me ajudar sem importar a distância.

Aos funcionários do PQI, por toda a ajuda, colaboração e convívio.

Aos amigos do LSCP com os quais convivi ao longo de meu trabalho. Especialmente ao Bruno Santoro.

Aos amigos com os quais morei no apto 83 na Av. Jaguaré 403 ao longo dos quatro anos.

Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

“Are you really sure that a floor can´t also be a ceiling?”

M.C. Escher

RESUMO

Neste trabalho são apresentadas estratégias para a estimação, em processos químicos, de estados, parâmetros e covariâncias do ruído de processo e das medidas que são testadas com dados experimentais. Para a estimação de estados e parâmetros foram implementadas desde a técnica mais tradicional, o filtro estendido de Kalman (EKF) até as mais modernas da literatura, como o filtro de Kalman *Unscented* (UKF) e o *Moving Horizon Estimator* (MHE). A técnica *Autocovariance Least-Squares (*ALS) permite a estimação das matrizes de covariância do processo e das medidas a partir dos estados medidos dos processos analisados. Três processos foram analisados com as técnicas citadas: a reação de hidrólise de anidrido acético, o aquecimento de um reator de polimerização completamente carregado (sem iniciador) e por fim oito reações diferentes de polimerização em emulsão. Os resultados mostraram que uma sintonia por tentativa e erro para as matrizes de covariância não apresenta um desempenho adequado. Adicionalmente, o UKF mostra um melhor desempenho, quando comparado com o EKF para o monitoramento de processos de polimerização regime em batelada com covariâncias obtidas através de otimização direta. Quando a estimação da covariância com a técnica ALS é implementada e os resultados utilizados em estimadores estocásticos, o desempenho dos estimadores recursivos melhora consideravelmente. Além disso, o MHE mostrou ser uma ferramenta robusta para o monitoramento do coeficiente global de troca térmica (UA) e do calor gerado pela reação para a polimerização em emulsão em regime semi-contínuo. Finalmente, duas características vantajosas da metodologia proposta devem ser destacadas: a independência em relação ao valor inicial para o estado UA e o fato de um único conjunto de matrizes de covariância (quando obtida pela técnica ALS) poder ser utilizado em reações diferentes, sem necessidade de sintonizar novamente as matrizes para cada reação.

Palavras-chave: Estimadores estocásticos de estados, Estimadores de covariância, calorimetria, hidrólise de anidrido acético, polimerização em emulsão.

ABSTRACT

In this work, strategies for state, parameter and covariance estimation in chemical processes are presented and tested with experimental data. For state and parameter estimation techniques have been implemented that spread from the traditional Extended Kalman Filter (EKF) to the most modern techniques from literature, such as the Unscented Kalman Filter (UKF) and the Moving Horizon Estimator (MHE). The Autocovariance Least-Squares technique (ALS) allows the covariance matrices of the process and measurement noise to be estimated based on the measured states of the processes analyzed. Three cases were studied using these techniques: the hydrolysis of acetic anhydride, the warming-up stage of a fully charged polymerization reactor (without initiator) to the desired temperature and finally, eight different emulsion polymerization reaction runs. Results showed that determining covariance matrices by trial and error does not lead to an adequate performance. Additionally, the UKF presents a better performance than the EKF for batch polymerization processes with covariance matrices obtained by direct optimization. When the estimation of the covariance is performed by the ALS technique and they are used in a stochastic estimator, the performance of the recursive estimators is considerably improved. Furthermore, the MHE proved to be a robust tool for monitoring the overall heat transfer coefficient (UA) and the heat of reaction for fed-batch emulsion polymerization. Finally, two positive features of the proposed methodology must be highlighted, its low dependency on the initial state condition of UA and the fact that a unique set of covariance matrices (when obtained by the ALS technique) can be used for different reaction runs, without the necessity of tuning the matrices again for each reaction.

Keywords: Stochastic state estimators, covariance estimator, calorimetry, hydrolysis of acetic anhydride, emulsion polymerization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Perfis de temperatura do reator e da camisa para os diferentes métodos. ..9
Figura 2. Fluxos térmicos de um reator com camisa 17
Figura 3. Estratégia do estimador de estados de janela deslizante (MHE) 55
Figura 4. Planta piloto utilizada na polimerização em emulsão (Esposito, 2010) 86
Figura 5. Valores experimentais e estimados para a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para o reator 1. 96
Figura 6. Valores experimentais e estimados para a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para o reator 2. 97
Figura 7. Valores experimentais e estimados para a X, a Tr e o UA para o reator 3.97
Figura 8. Valores *off-line* e estimados para o coeficiente global de troca térmica para o reator 1 e 2. UKF(–), EKF(- - -) e *off-line* (–·–·–) 98
Figura 9. Valores experimentais e estimados para a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para o reator 3, com a covariância definida na Tabela 6 100
Figura 10. Planta piloto (Esposito, 2010).....108
Figura 11. Evolução de UA na reação R1 com o EKF. 115
Figura 12. Conversão na reação R1. Comparação entre as estimações do EKF e a conversão gravimétrica. 115
Figura 13. Evolução de temperatura de reação na reação R1 com o UKF. 116
Figura 14. Evolução da temperatura da camisa na reação R1 com o UKF.....116
Figura 15. Evolução de UA na reação R1 com o UKF. 117
Figura 16. Evolução de calor de reação na reação R1 com o UKF.....117
Figura 17. Evolução do calor perdido pela camisa na reação R1 com o UKF.....117
Figura 18. Conversão na reação R1. Comparação entre as estimações do UKF e a conversão gravimétrica. 117
Figura 19. Evolução de temperatura de reação na reação R2 com o UKF. 119
Figura 20. Evolução de temperatura de camisa na reação R2 com o UKF.....119
Figura 21. Evolução de UA na reação R2 com o UKF. 120
Figura 22. Evolução de calor de reação na reação R2 com o UKF.....120
Figura 23. Evolução do calor perdido pela camisa na reação R2 com o UKF.....120
Figura 24. Conversão na reação R2. Comparação entre as estimações do UKF e a conversão gravimétrica. 120
Figura 25. Evolução de temperatura de reação na reação R3 com o UKF. 121
Figura 26. Evolução de temperatura de camisa na reação R3 com o UKF.....121
Figura 27. Evolução de UA na reação R3 com o UKF. 122
Figura 28. Evolução de calor de reação na reação R3 com o UKF.....122
Figura 29. Evolução do calor perdido pela camisa na reação R3 com o UKF.....122
Figura 30. Conversão na reação R3. Comparação entre as estimações do UKF e a conversão gravimétrica. 122
Figura 31. Evolução da conversão, UA e a temperatura do reator durante a hidrólise de anidrido acético com a covariância definida com o ALS. Comparação entre o EKF, UKF, MHE e dados experimentais. 131
Figura 32. Esquema do reator. 133

Figura 33. Evolução das temperaturas do reator e da camisa durante o período de aquecimento. Comparação das estimativas do EKF, UKF e MHE usando covariância definida pelo ALS. 136
Figura 34. Evolução de UA durante o período de aquecimento. Comparação entre EKF, UKF e MHE. 136
Figura 35. Evolução da temperatura do reator e da camisa durante a reação. Comparação do EKF, UKF e MHE com estatística definida pela ALS e resultados experimentais. 140
Figura 36. Evolução do UA durante a reação. Comparação entre EKF, UKF e MHE. 141
Figura 37. Evolução do calor de reação. Comparação do EKF, UKF e MHE.....141
Figura 38. Evolução da conversão durante a reação. Comparação entre EKF, UKF e MHE e os dados de validação experimentais.....142
Figura 39. Evolução da conversão durante a reação. Comparação das estimações do MHE(N=8) com os dados de validação experimentais. 143
Figura 40. Figure 1. Evolução do UA, Qr, T_j, T_r e a conversão para a reação R1. Comparações entre as estimações do MHE e os resultados experimentais. 151
Figura 41. Evolução de UA e a conversão para a reação R1 para diferentes condições inicias de UA. Comparação entre as estimativas do MHE e resultados experimentais. 154
Figura 42. Evolução da conversão durante as reações R2-R4. Comparação entre as estimativas do MHE e a conversão a partir de medidas gravimétricas. 155
Figura 43. Evolução da conversão durante a reação R5 (estireno) a 80°C. Comparação entre a estimativa do MHE (N=6) para o modelo original e a conversão a partir de medidas gravimétricas. 156
Figura 44. Evolução da conversão durante a reação R5 (estireno) a 80 º C. Comparação entre as estimativas do MHE (N=6) para o modelo A e B e a conversão a partir de medidas gravimétricas. 158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulação da reação e massa dos reatores. 80
Tabela 2. Constantes para o cálculo das capacidades caloríficas específicas dos reagentes e produtos 81
Tabela 3. Capacidades caloríficas específicas dos reatores e agitador 81
Tabela 4. Condição inicial para a conversão e o UA. Coeficiente de troca térmica obtido através de estimação *off-line* e da temperatura ambiente. 94
Tabela 5. Covariância do processo e das medidas sintonizada manualmente para os estimadores EKF e UKF 95
Tabela 6. Covariância do processo e das medidas sintonizada manualmente para beneficiar as estimações do EKF. 99
Tabela 7. Dados calorimétricos das reações. 113
Tabela 8. Condição inicial dos estimadores de estados (t=0). 114
Tabela 9. Condição inicial para Q e R na etapa de estimação de covariância. 114
Tabela 10. Matrizes estimadas Q e R na etapa de otimização. 115
Tabela 11. Valor inicial e cálculo final da técnica ALS para o caso da Hidrólise 130
Tabela 12. Valor inicial e cálculo final da técnica ALS para o caso do aquecimento do reator. 135
Tabela 13. Valor inicial e o cálculo final da técnica ALS para o caso da polimerização em emulsão. 139
Tabela 14. Erro quadrático médio para a conversão, com EKF, UKF e MHE 143
Tabela 15. Monômero adicional durante a reação 149
Tabela 16. Condição inicial e cálculo final para a técnica ALS para a reação R1 150

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CF	*Cell filter*
CKF	Filtro de Kalman *cubature*
EKF	Filtro de Kalman estendido
KF	Filtro de Kalman
MHE	Estimador de estados de janela deslizante (*Moving Horizon Estimation*)
PF	Filtro particulado (*Particle Filter*)
PID	Proporcional integral derivativo
UKF	Filtro de Kalman *unscented*

LISTA DE SÍMBOLOS

Cp	Calor especifico
I	Matriz Identidade
$\dot{m}$	Vazão mássica do fluido refrigerante
N	Tamanho do horizonte de tempo
p	Parâmetro de ajuste dos estimadores de estados
P	Matriz de covariância dos estados
Q_r	Calor gerado pela reação
Q	Matriz de covariância do ruído de processo
R	Matriz de covariância do ruído de medida
R_p	Velocidade de polimerização
T_{ce}	Temperatura do fluido refrigerante na entrada da camisa
T_{cs}	Temperatura do fluido refrigerante na saída da camisa
T_c, T_j	Temperatura do fluido refrigerante da camisa
T_r	Temperatura do reator
UA	Coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa

v	Vetor do ruído de medidas
w	Vetor de ruído do processo
$\mathbf{x}$	Vetor de estados
X_{grav}	Conversão obtida a partir de medidas gravimétricas
X_{sim}	Conversão obtida a partir das técnicas de estimação
y	Estado medido

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

2 CALORIMETRIA 7

2.1 CLASSIFICAÇÃO DA CALORIMETRIA DE REAÇÃO 8
2.2 UMA REVISÃO DA CALORIMETRIA 9
2.3 BALANÇO ENERGÉTICO DE UM REATOR 17
2.4 CALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR 22
2.5 CALORIMETRIA DE COMPENSAÇÃO TÉRMICA 23
2.6 CALORIMETRIA DE BALANÇO TÉRMICO 24
2.7 CALORIMETRIA ADAPTATIVA 25
2.8 CALORIMETRIA ADAPTATIVA SEM O MODELO DE UA 26
2.9 COMBINAÇÃO ENTRE CALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR E DE BALANÇO DE ENERGIA 28
2.10 COMBINAÇÃO ENTRE CALORIMETRIA E OBSERVADORES DETERMINÍSTICOS 30
2.11 CONCLUSÕES 32

3 ESTIMADORES DE ESTADOS 33

3.1 FILTRO ESTENDIDO DE KALMAN (EKF) 38
3.1.1 Aplicações do EKF em reações de polimerização e afins 41
3.2 FILTRO DE KALMAN *UNSCENTED* (UKF) 46
3.2.1 Aplicações do UKF em polimerização e na Engenharia Química. 51
3.3 MOVING HORIZON ESTIMATION (MHE) 55
3.3.1 Aplicações do MHE na polimerização e na Engenharia Química 58
3.4 OUTROS ESTIMADORES DE ESTADOS 62
3.4.1 PARTICLE FILTER 63
3.4.2 CELL FILTER 66
3.5 CONCLUSÕES 68

4 ESTIMADORES DE COVARIÂNCIA 70

4.1 ESTIMAÇÃO DE COVARIÂNCIAS PARA SISTEMAS NÃO-LINEARES 72

5 MATERIAIS E MÉTODOS 79

5.1 HIDRÓLISE DO ANIDRIDO ACÉTICO 80
5.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO 86

6 ESTIMAÇÃO DE ESTADOS E PARÂMETROS VIA UKF E EKF 90

7 ESTIMAÇÃO CALORIMÉTRICA IMPLEMENTANDO O FILTRO DE KALMAN UNSCENTED PARA UMA REAÇÃO BATELADA DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO 102

8 O MÉTODO ALS PARA PROCESSOS EM BATELADA: APLICAÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SISTEMAS QUÍMICOS 124

9 ESTIMAÇÃO ROBUSTA DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DE POLIMERIZAÇÕES EM EMULSÃO EM REGIME BATELADA E SEMI-CONTÍNUO 146

10 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 160
10.1 SUGESTÕES 161
11 REFERÊNCIAS 163
APÊNDICE 179

1 INTRODUÇÃO

A garantia de qualidade de produtos poliméricos tem motivado estudos sobre o monitoramento e controle com as mais diversas técnicas. Mais especificamente, o monitoramento de reações de polimerização precisa de uma metodologia que consiga obter em tempo real os valores dos estados e dos parâmetros de interesse para poder calcular as ações de controle de forma mais sistemática. Outra condição que se espera das técnicas de monitoramento e estimação é que sejam robustas, isto é, que tenham performance satisfatórios as mais diferentes condições de operação. Por exemplo, um reator calorimétrico pode ser manipulado para trabalhar em condições próximas à adiabática, isoperibólica e isotérmica. Além disso, o sistema pode estar exposto a perturbações que nem sempre podem ser modeladas, mas em todos os casos espera-se que a metodologia de monitoramento permaneça imune a essas condições adversas.

O monitoramento em linha de reatores de polimerização pode ser realizado por meio de técnicas de caracterização *off-line*, que utilizam equipamentos baseados em princípios físicos e químicos (por exemplo, ressonância magnética nuclear e cromatografia gasosa). Entre as propriedades poliméricas e suas respectivas técnicas de medida, pode-se encontrar a seguinte lista de opções, que não é exaustiva (KAMMONA, O.; CHATZI, E. G. ; KIPARISSIDES, 1999): para a conversão e composição de copolímero, tem-se densimetria, ultrassom e espectroscopia Raman, entre outros; para o peso molecular e sua distribuição, a viscosimetria e a cromatografia de permeação em gel; para a distribuição de tamanho de partículas, pode ser usada a difração dinâmica de luz, a turbidimetria ou a espectroscopia de infravermelho próximo. As técnicas anteriores precisam de um tempo e de esforço de processamento para obter os valores das propriedades, já que as medidas provenientes do sensor não são diretas. Sendo necessária a implementação de calibrações multivariadas, feitas a partir de outros dados externos e/ou de modelos heurísticos para finalmente obter as medidas desejadas.

Os estimadores de estados determinísticos têm sido implementados para abordar o monitoramento de reações de polimerização (Hirota, 2009). Contudo, não se pode esquecer que os processos estão naturalmente expostos a ruídos e perturbações, o que é ignorado pela natureza determinística dos observadores. Adicionalmente, como notado por (Hirota, 2009), um único parâmetro deve ser sintonizado para tais observadores de estados. A dificuldade surge para o caso de reações semelhantes, ou seja, com a mesma formulação e modo de operação, pois o parâmetro de sintonia necessário para obter um monitoramento correto pode não ser o mesmo para todas as reações.

Por outro lado, os estimadores de estados estocásticos têm uma base diferenciada que permite incluir uma estrutura de distúrbios ou ruídos, levando a uma melhor representação do processo. O filtro estendido de Kalman (EKF) tem sido o estimador de estados tradicional para abordar o monitoramento de estados e parâmetros no problema de processos de polimerização (Dimitratos *et al.* 1989). Embora já sejam conhecidas as vantagens e desvantagens do EKF, novas técnicas de estimação têm sido difundidas na literatura acadêmica, prometendo mitigar muitos dos problemas presentes no EKF. Além disso, as novas ferramentas de estimação geralmente têm sido avaliadas com dados simulados, o que pode não refletir o verdadeiro desempenho dos estimadores de estados em condições reais de operação. Por exemplo, uma prática muito comum na literatura é utilizar o mesmo modelo para gerar os dados provenientes da planta e para gerar as estimativas com o estimador de estados, subestimando o impacto que os erros de modelagem intrínsecos podem causar no monitoramento.

O filtro de Kalman *Unscented* (UKF), o estimador de estados de janela deslizante (em tradução livre, *Moving Horizon Estimation*, MHE) e o *Cell Filter* (CF) são exemplos de novos estimadores estocásticos de estados e parâmetros que têm sidos aproveitados na Engenharia Química, em geral, ainda de maneira incipiente, e mais concretamente nos processos poliméricos. Até o presente trabalho, o UKF e o MHE nunca foram implementados para abordar o problema de estimação do

coeficiente global de troca térmica e do calor gerado pela reação para diferentes polimerizações em emulsão com dados experimentais na literatura.

Outro problema inerente aos estimadores estocásticos de estados está na sintonia das matrizes de covariância do processo e das medidas. Esta não é uma tarefa trivial, já que, dependendo das dimensões do sistema, a quantidade de parâmetros a serem estimados se torna muito grande. Uma abordagem muito comum na literatura faz uso de heurística para sintonizar as matrizes de covariância, isto é, definir por meio de tentativa e erro um conjunto de matrizes que levem a um melhor desempenho do monitoramento do processo. Tal metodologia pode ser viável para pequenos problemas de um ou dois estados, mas em outros casos uma sintonia dessa natureza pode levar um tempo considerável, sem fornecer nenhuma garantia de que o melhor desempenho do estimador de estados seja adequado.

Sendo assim, neste trabalho será implementada a técnica *Autocovariance Least-Squares (*ALS) para estimar as matrizes de covariância do processo e das medidas. Diferentemente da formulação original da técnica ALS, restrita a sistemas contínuos, essa técnica será estendida permitindo abordar sistemas em batelada.

OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é propor uma metodologia robusta para o monitoramento de processos de polimerização em emulsão, para isso será necessário realizar as seguintes etapas:

1) Desenvolver um modelo que represente adequadamente o processo de polimerização em emulsão e a hidrólise do anidrido acético, incluindo oportunamente a taxa de geração de calor e o coeficiente global de troca térmica, entre outros estados. Além disso, o modelo deve ser suficientemente robusto para contemplar os diferentes modos de operação do processo.

2) Implementar as técnicas de estimação estocástica de estados mais modernas, como por exemplo, o *Unscented Kalman filter* e o *Moving Horizon Estimation*.

3) Sintonizar a covariância do processo e das medidas por meio de otimização direta e estender a implementação da técnica ALS para processos em batelada.

4) Validar as estimações anteriores, ou seja, matrizes de covariância e dos estados e parâmetros com dados operacionais reais nos processo de polimerização em emulsão e da hidrólise do anidrido acético.

5) Testar a robustez da metodologia proposta para diferentes condições iniciais para o coeficiente global de troca térmica, já que se pretende dispensar a necessidade de calibração o UA inicial em cada reação.

6) Testar a sintonia obtida com a técnica ALS e otimização direta em reações semelhantes, ou seja, provar que uma única sintonia é suficiente para um conjunto de reações semelhantes.

ESTRUTURA DA TESE

No capítulo 2 é apresentada uma revisão da classificação das diferentes técnicas calorimétricas e uma revisão dos principais artigos referentes à utilização da calorimetria para o monitoramento de uma polimerização. Também é apresentada a dedução de um balanço de energia de um reator genérico considerando a dinâmica da camisa. Finalmente, uma revisão das diferentes técnicas calorimétricas é apresentada, sendo que são destacadas as vantagens e desvantagens de cada uma.

No capítulo 3 são apresentados os diferentes estimadores estocásticos utilizados ao longo do trabalho, assim como a revisão das aplicações, especialmente no contexto da polimerização. Foram priorizados os artigos referentes à estimação do coeficiente de troca térmica e o calor de reação. Outros métodos interessantes de estimação de estados e parâmetros são apresentados no fim do capítulo.

No capítulo 4 é apresentada a técnica ALS de estimação utilizada para sintonizar a covariância do processo e das medidas.

No capítulo 5 são apresentados os materiais e métodos para realizar a reação de hidrólise de anidrido acético em diferentes reatores (Hirota, 2009), e as condições para implementar as reações de polimerização em emulsão analisadas em diferentes modos de operação (Esposito, 2010).

No capítulo 6 é apresentada a tentativa inicial para a estimação de estados e parâmetros com as técnicas EKF e UKF para a hidrólise de anidrido acético em três diferentes reatores. Neste capitulo, uma sintonia manual foi utilizada para sintonizar a covariância do processo e das medidas.

No capítulo 7 é apresentado o resultado da estimação dos estados e parâmetros de um conjunto de diferentes polimerizações em emulsão em batelada com as técnicas EKF e UKF, com uma covariância do processo e das medidas obtidas por meio de otimização direta. Os estados estimados correspondem à temperatura do reator, da camisa, conversão, ao coeficiente de troca térmica e ao calor de reação.

No capítulo 8 é apresentado o resultado do monitoramento da hidrólise de anidrido acético e de uma polimerização em emulsão em operação semi-contínua com as técnicas EKF, UKF e MHE, sendo que a covariância foi sintonizada com a técnica ALS.

No capítulo 9 é apresentado o resultado do monitoramento de três reações diferentes de polimerização em emulsão em diversos modos de operação com a técnica de estimação de estados e parâmetros MHE. Novamente, foi utilizado um conjunto universal de matrizes sintonizadas pela técnica ALS.

No capítulo 10 são apresentadas as conclusões deste trabalho e as sugestões para possíveis continuações, seguidas das referências bibliográficas.

2 CALORIMETRIA

Calorimetria pode ser definida como uma forma de medição da energia liberada por um sistema, ou o estudo da evolução de um sistema em que ocorre uma reação (Landau 1996). As aplicações de calorimetria na literatura são vastas, já que a maioria dos processos químicos libera ou consome alguma quantidade de energia. Diferentes variações da calorimetria podem ser encontradas na literatura, por exemplo: a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a calorimetria de análise térmica diferencial (DTA); bombas calorimétricas; calorimetria de solução; calorimetria de reação; calorimetria acelerada (ARC); entre outras. No presente capítulo, atenção especial será prestada à calorimetria de reação.

A grande vantagem do uso da técnica está no fato de que não é uma metodologia invasiva e é de baixo custo. Tendo em conta esses pontos, diversas e múltiplas aplicações foram apresentadas ao longo das últimas décadas. Igualmente, diversas revisões foram feitas em função dos equipamentos e das aplicações, entre as quais podemos destacar:

Landau (1996) mostrou o crescimento do impacto da calorimetria no meio acadêmico, uma revisão dos princípios teóricos da técnica e as diferentes aplicações que podem ser implementadas com a calorimetria, destacando a segurança e desenvolvimento do processos.

Stoessel (1997) apresentou uma metodologia para a implementação da calorimetria de reação na engenharia química, na qual se destaca o uso da calorimetria para a obtenção de parâmetros cinéticos.

Randzio (1998, 2002) revisaram extensamente os trabalhos publicados nos períodos de 1992-1997 e de 1998 a 2001. Os dois artigos estão estruturados assim: apresentam-se os princípios fenomenológicos, as novidades na instrumentação, os novos métodos, as novas análises e finalmente as aplicações mais recentes em diferentes áreas nos respectivos períodos de tempo.

Ferguson *et al.* (2000) apresentaram uma revisão das diversas aplicações calorimétricas. No artigo pode-se encontrar uma análise detalhada da metodologia utilizada, da instrumentação, interpretação de resultados, exatidão e erros comuns em diversos processos e artigos.

Zielenkiewicz (2008) propôs uma nova divisão dos calorímetros baseada em dois critérios: condições de transferência de calor entre meio reacional e a vizinhança, e pelas propriedades dinâmicas dos calorímetros. A partir destes critérios, foram definidos seis novos grupos para classificar os calorímetros. Outros trabalhos abordaram e estudaram anteriormente a classificação e as considerações técnicas dos calorímetros (Hansen e Hart, 2004; Hansen, 2001).

Igualmente importante é o conhecimento das opções de sensores para a obtenção das diferentes medidas para a calorimetria. Fonseca *et al*. (2009) apresentam uma revisão detalhada dos diversos sensores que podem ser utilizados para o monitoramento de reações de polimerização. Nesta revisão, encontram-se os diferentes equipamentos, princípios de operação, vantagens e desvantagens para os instrumentos, para a temperatura, pressão, variação de nível e vazão.

2.1 CLASSIFICAÇÃO DA CALORIMETRIA DE REAÇÃO

A classificação da calorimetria de reação é baseada no balanço de energia para um reator perfeitamente misturado (Gesthuisen *et al.* 2005). Como existem diferentes configurações técnicas dos equipamentos, pode-se encontrar os seguintes três casos:

a) Na calorimetria adiabática, a temperatura da camisa (T_c) é controlada e mantida em um valor aproximadamente igual à temperatura do reator (T_r). Nesta técnica o total de calor gerado pela reação é acumulado no reator (ver Figura 1). b) Na calorimetria isoperibólica, a temperatura da camisa é mantida constante utilizando uma vazão alta na camisa de refrigeração e a temperatura do reator não é controlada (ver Figura 1). c) Na calorimetria isotérmica, a temperatura do reator é mantida constante através de uma malha de controle (ver Figura 1).

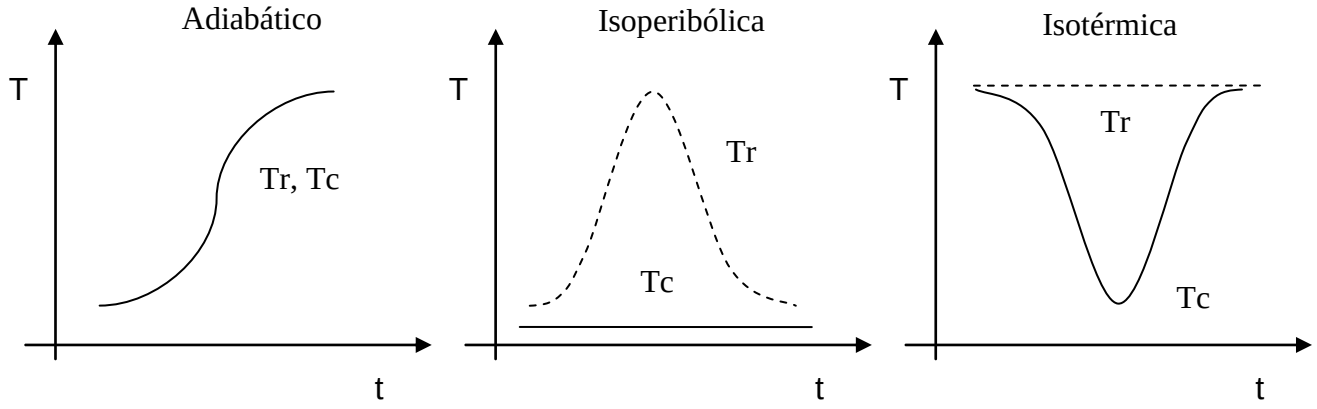

Figura 1. Perfis de temperatura do reator e da camisa para os diferentes métodos.

2.2 UMA REVISÃO DA CALORIMETRIA

A seguir, é apresentada uma breve revisão dos artigos mais relevantes a respeito da calorimetria e de suas aplicações.

Buruaga *et al.* (1997) implementaram a calorimetria para estimar a conversão e a composição para uma copolimerização em emulsão. Eles também programaram um sistema de controle retroalimentado. O trabalho tinha por objetivo testar um sistema de controle retroalimentado para controle da composição de copolímero. Os resultados experimentais mostraram a viabilidade do projeto para um reator

calorimétrico (Mettler-Toledo). Para isto, foi necessário incluir um tempo morto de 120 s para o sistema de controle (PI).

Em Buruaga (1998) encontra-se estratégias de controle, baseada em medidas calorimétricas, voltadas à análise de segurança do processo, maximização da produtividade e qualidade do produto polimérico final. Os experimentos foram desenvolvidos num reator calorimétrico RC1 (Mettler-Toledo). Como o software do equipamento não contava com as vazões de alimentação como variáveis manipuladas, necessárias para o estudo em questão, o equipamento sofreu uma modificação para a aquisição de dados e para o devido cálculo da sequência das variáveis manipuladas. No primeiro capítulo, é estudada uma estratégia de controle para a composição, em que são utilizas medidas calorimétricas para estimar e controlar um sistema de copolimerização e terpolimerização em emulsão em um reator semicontínuo. A malha de controle é baseado em um modelo do sistema. A aplicação das estratégias de controle foi concluída com sucesso. Posteriormente, foram apresentados detalhes das estratégias para controlar a velocidade de polimerização, mediante a manipulação da vazão do monômero menos reativo e do controle da relação dos monômeros nas partículas, através da manipulação do monômero mais reativo, tendo em conta em todos os casos a segurança do processo.

Em Othman (2000) encontram-se múltiplas aplicações da calorimetria, estimação e controle, cujo objeto de estudo são as reações de polimerização. No primeiro capítulo da tese, é apresentada uma metodologia para estimar o coeficiente de troca térmica inicial do reator, a partir de um observador de alto ganho, um balanço energético e as medidas térmicas do reator. A seguir, o modelo é estendido para estimar a perda de calor para o ambiente. Neste caso, um filtro de Kalman linear também foi implementado. Embora os resultados não tenham sido validados, uma comparação entre os estimadores mostrou a convergência para um mesmo valor após um intervalo de tempo. Além disto, foi estudada a estimação da conversão e para isto foi necessário incluir o calor produzido pela reação no balanço energético. O filtro de Kalman foi utilizado novamente, mostrando uma concordância pobre entre

o calor simulado e calor de reação experimental, um comportamento semelhante foi observado entre a conversão simulada e a gravimétrica, para uma homopolimerização. Para melhorar o desempenho das estimações, polinômios dos estados chave são introduzidos com o objetivo de descrever a sua dinâmica. Diferentemente de trabalhos anteriores, tais polinômios não dependem de medidas ocasionais da conversão gravimétrica, ou do coeficiente global de troca térmica UA, entre outros. No entanto, para definir os parâmetros dos polinômios é necessária uma otimização prévia. Finalmente, são apresentados os resultados das estimativas de várias reações, os quais mostraram boa concordância entre o experimental e o simulado. Um problema que se pode encontrar com este tipo de metodologia é a robustez, ou seja, neste trabalho não é mostrado o desempenho das estimativas quando o sistema está sujeito a perturbações ou variações na receita de polimerização. Em outros capítulos, é estudada a estimação e o controle para sistemas em co e terpolimerização.

Sayer *et al.* (2000) estudaram múltiplas estratégias de controle para a distribuição de peso molecular e a fração de gel. Para isso, um reator calorimétrico comercial RC1 (Mettler-Toledo) foi utilizado com um conjunto de reações semi-contínuas de copolimerização em emulsão. As estratégias de controle da composição baseiam-se nas condições de avidez e semi-avidez de monômeros (falta do monômero no meio reacional (Stoessel e Ubrich, 2001)), para estudar o efeito nas estratégias sobre a distribuição do peso molecular e a fração de gel. Os resultados mostraram que**,** diferentemente do que foi reportado na literatura, sob condições de avidez, a formação de gel e de polímeros com pesos moleculares menores são mais acentuados. Igualmente, foi possível controlar simultaneamente a composição e a distribuição do peso molecular em regime de semi-avidez.

Santos *et al.* (2000) apresentaram o acoplamento da calorimetria adaptativa com um estimador de estado para uma copolimerização em emulsão. Para implementar a calorimetria adaptativa, algumas medidas privilegiadas são necessárias ao longo do monitoramento. Especificamente, medidas da conversão gravimétrica são obtidas com dez minutos de atraso para atualizar o coeficiente de troca térmica e o calor

perdido para o ambiente. Nos resultados mostrados pelos autores, um excelente desempenho na estimação individual e global da conversão dos monômeros foi obtido. Para poder obter tais medidas *off-line* a disponibilidade de equipamentos especializados foi necessária.

Ubrich *et al.* (2001) maximizaram a conversão de uma reação num reator isotérmico. Para isso, as vazões de alimentação a partir dos dados calorimétricos são otimizadas. Na modelagem, o calor perdido ao meio ambiente é priorizado. Entre os testes realizados pelos autores, a maior perda de calor é devida à evaporação do meio racional. Parte da vazão vaporizada é recuperada por meio de um condensador. Finalmente, os autores consideraram que o calor perdido é proporcional à pressão de vapor total do sistema, sendo que a pressão de vapor é estimada utilizando a equação Clausius-Clapeyron. Os resultados *online*, *off-line* e simulados mostraram que a metodologia proposta é viável.

Benamor, Colombie e Mckenna (2002) estudaram um observador de alto ganho em cascata para estimar a conversão e a composição de uma reação de copolimerização em emulsão. Numa primeira etapa, o coeficiente de troca térmica inicial foi calibrado, fornecendo-se uma taxa de calor conhecido ao sistema. Para realizar as estimações efetivamente, os autores definiram um série de regras que devem ser seguidas ao longo da estimação. Os resultados mostraram bom desempenho, mas certa dependência é encontrada na inicialização da estimação para o estado que representa o coeficiente de troca térmica do reator. Os autores argumentam que o único parâmetro a ser sintonizado foi justamente UA, que poderia ser facilmente calibrado. Igualmente, no artigo não foi detalhada a sintonia do observador e suas possíveis consequências para a implementação na indústria.

Othman *et al.* (2002) propuseram trajetórias de aquecimento para o reator sem iniciador, o que foi levado da temperatura ambiente à temperatura de reação. Durante o aquecimento do reator, o coeficiente inicial de troca térmica foi estimado com um filtro e um observador de alto ganho. No estudo foram implementados dois tipos de aquecimento do reator: um tipo escada e outro em forma de curva. Nos resultados reportados, os autores não encontraram diferenças no desempenho dos

dois estimadores para estimar a condição inicial de UA. Outro ponto interessante dos resultados obtidos foi o tempo que levou para obter tais estimações, em média, cada estimação demorou em torno de cem minutos.

Gesthuisen *et al.* (2005) apresentaram uma comparação entre a calorimetria de temperatura oscilatória (TOC) e o filtro estendido de Kalman (EKF). Para modelar o reator com camisa, diferentes modelos foram propostos, como por exemplo, considerar a camisa como um CSTR ou um PFR. Em uma análise feita com dados simulados, encontraram que TOC apresentou melhor desempenho para reatores com volume menor do que 5 litros e baixa vazão na camisa. No caso do EKF, o melhor desempenho foi encontrado em reatores com volume superior a 5 litros e baixa vazão na camisa de refrigeração.

Vicente *et al.* (2002) implementaram estratégias de controle para obter composições definidas e distribuções de pesos moleculares unimodais e bimodais para um copolímero de metacrilato de metila. Para isso, foram definidos os perfis ótimos de alimentação dos monômeros e do agente de transferência de cadeia por meio de um programa de iteração dinâmica, sendo que tal algoritmo utilizou um modelo detalhado da copolimerização em emulsão. Num primeiro caso, a composição do copolímero foi definida de 50/50, com uma distribuição de peso molecular unimodal. Num segundo caso a mesma proporção do copolímero foi definida com uma distribuição bimodal. A implementação experimental mostrou uma boa concordância nos dois casos. O sucesso se deve principalmente ao nível de detalhe do modelo do sistema e à ausência de perturbações.

Freire e Giudici (2004) estimaram simultaneamente o coeficiente global de troca térmica e o calor gerado pela reação para uma terpolimerização. Para o caso de estudo foi implementada uma oscilação na temperatura do reator, sendo as estimações obtidas através do filtro de Kalman. Os resultados com dados simulados mostraram um bom desempenho para o acompanhamento do calor gerado pela reação e do coeficiente de troca térmica. O resultado mais destacado do artigo está na independência da condição inicial do UA: para o caso de estudo, um erro de 500

% foi introduzido na condição inicial e mesmo assim houve uma rápida correção para o estado designado.

Freire *et al.* (2004b) simularam a dupla estimação do coeficiente de troca térmica e do calor de reação para uma terpolimerização. Neste caso, um observador de alto ganho foi implementado simultaneamente a uma estimação em cascata. Embora as simulações mostrem boa concordância para representar os dados simulados, uma sintonia especial foi utilizada em determinados instantes. Além disso, neste caso, não foi simulado um erro na condição inicial, como no artigo anterior dos mesmos autores, o que poderia reforçar a robustez da técnica em relação à inicialização.

Esposito *et al.* (2006) implementaram um reator em escala de laboratório para uma polimerização em emulsão. Dois modos de operação foram explorados: isoperibólico e isotérmico. Os resultados mostraram bom desempenho das duas técnicas para o monitoramento de 4 reações experimentais.

Esposito *et al.* (2008) analisaram o efeito da vazão da camisa de refrigeração na estimação da conversão em um reator calorimétrico de pequeno porte. A reação estudada foi uma polimerização em emulsão. Um sistema de controle da vazão na camisa foi implementado, que permite trabalhar com vazão alta ou baixa na camisa. Trabalharam com quatro reações, do seguinte modo: duas reações isoperibólicas e duas reações isotémicas. A estimação da conversão foi feita utilizando a calorimetria de fluxo de calor e a calorimetria de balanço térmico. Os resultados mostraram que a vazão da camisa de refrigeração, nos modos isoperibólico e isotérmico com calorimetria de fluxo de calor, não tem nenhum efeito na estimação da conversão. Neste caso foi necessário ajustar uma equação empírica para o coeficiente de troca térmica entre o reator e a camisa (UA), para o caso onde é utilizado o balanço térmico com os dois modos de operação anteriores. Melhores estimativas foram obtidas pelos autores quando utilizaram vazão baixa na camisa de refrigeração, Para atualizar UA programaram um observador determinístico.

Esposito, Sayer e Araújo (2010) combinaram a calorimetria de fluxo de calor com o balanço térmico para estimar o coeficiente de troca térmica entre o reator e a

camisa, para reações semicontínuas de polimerização em emulsão. Num primeiro passo é encontrado o valor inicial de UA, através de uma calibração externa na temperatura do reator antes de iniciar a reação. As reações foram monitoradas com uma vazão alta na camisa. Além disso, alimentações intermitentes foram feitas ao longo da reação, o que permitiu o estudo da estimação sob perturbações. Os resultados mostraram um bom desempenho para o monitoramento da conversão de quatro reações, mas foi encontrada uma forte dependência do valor inicial do coeficiente global de troca térmica entre o reator e a camisa. Além disto, estimações ruidosas foram obtidas para UA em alguns casos. Esse comportamento pode ser explicado pelo sobre-ajuste no polinômio que descreve a dinâmica de UA.

Alguns outros resultados interessantes podem ser encontrados em Esposito (2010). Por exemplo, o estudo da perturbação causada pela presença de inibidor. O estudo consistiu em adicionar amostras definidas de inibidor em um tempo determinado. Assim foi possível analisar a robustez dos métodos propostos a perturbações inesperadas. Em outros casos, podem-se encontrar estudos experimentais com estireno a uma temperatura de reação de 80 °C. A importância desta reação está no fato da sua elevada temperatura, ao contrário do acetato de vinila, cuja temperatura típica de reação é 50 °C. Com estireno é necessário considerar um estado adicional para representar a perda de calor ao ambiente. Para calibrar o coeficiente de troca térmica inicial, foram exploradas três técnicas de aquecimento do reator (curva, rampa e degrau), que, em conjunto com um estimador de estados, permitiram obter aproximações para a condição inicial da etapa de reação. Em Esposito (2010) pode-se encontrar um conjunto de 27 reações em diferentes modos de operação e formulações.

Hirota (2009) estudou a estimação conjunta do coeficiente de troca térmica entre o reator e a camisa e da conversão. Para isso, implementou um observador de alto ganho para uma reação de polimerização com dois monômeros. Numa primeira etapa a reação foi realizada para obter as medidas experimentais do reator e da camisa. A seguir, para suavizar as medidas das temperaturas foi utilizado a filtragem através do algortimo de Savitzky-Golay. Também foi implementada uma etapa de

calibração antes e depois da reação para obter UA e a capacidade calorífica do reator. A estimação dos estados foi feita através de uma estrutura em cascata. A sintonia do observador mostrou a necessidade de definir intervalos de sintonia, ou seja, para uma mesma reação, o parâmetro de sintonia do observador pode variar de intervalo a intervalo. Varias reações foram realizadas com a mesma receita e obtiveram-se diferentes sintonias para cada uma das reações. Na conclusão do autor, conclui-se que a calorimetria em cascata inviabiliza a implementação para o monitoramento da polimerização em emulsão, devido à elevada dependência da sintonia do observador.

Woloszyn e McAuley (2011) apresentaram um estudo para determinar o grau de importância dos parâmetros em um modelo de num sistema de polimerização. A ideia da técnica foi obter uma hierarquia dos parâmetros que podem ser sintonizados ou estimados. A questão surgiu devido à variedade de valores que podem ser encontrados na literatura para um mesmo problema, sejam parâmetros cinéticos ou termodinâmicos, entre outros. No trabalho, foi apresentado um exemplo em que um conjunto de quarenta parâmetros devem ser organizado em ordem de importância pela técnica. A técnica de estimação depende das equações de sensibilidades e da minimização de uma função objetivo, a qual compara as medidas estimadas com as experimentais com respeito à variação de cada um dos parâmetros avaliados. No exemplo proposto, mostrou-se que só quatro parâmetros do total de quarenta apresenta alta sensibilidade no sistema, em outras palavras, esses quatros parâmetros precisam ser efetivamente estimados; os outros trinta e seis parâmetros podem ser arbitrados a partir de valores disponíveis na literatura. Os gráficos de validação mostraram uma alta melhoria entre o simulado e experimental para o caso em estudo. Outro ponto importante está na redução drástica do universo de parâmetros a estimar, já que com um menor conjunto de parâmetros a serem sintonizados, evitam-se a divergência e a não identificabilidade do sistema.

2.3 BALANÇO ENERGÉTICO DE UM REATOR

A calorimetria de reação é baseada no balanço de energia do conteúdo do reator. A Figura 2 apresenta um esquema dos diferentes fluxos térmicos. A seguir, é apresentada a equação que representa o balanço global dos fluxos térmicos:

$$\left(Cp_{ins} + \sum_j m_j Cp_j\right)\frac{dT_r}{dt} = \sum_i F_i Cp_i \left(T_i - T_r\right) + Q_r + Q_f + Q_s + Q_c - Q_{loss} \quad (1)$$

Onde Cp_{ins} represente a capacidade calorífica dos elementos introduzidos no reator, como por exemplo sensores, agitador, resistência de calibração, etc. m_j e Cp_j são a massa e a capacidade especifica do reagente j adicionado ao reator. T_r é a temperatura do reator; F_i é a vazão de alimentação do componente i, Cp_i é a capacidade calorífica especifica do componente i, T_i é a temperatura de alimentação do componente i. Q_r é o calor produzido pela reação. Q_f é o calor transferido do meio racional à camisa de refrigeração. Q_s é o calor introduzido no reator devido à agitação, Q_c é o calor introduzido pela resistência, geralmente utilizada na etapa de calibração do coeficiente de troca térmica e Q_{loss} é o calor perdido ao meio ambiente.

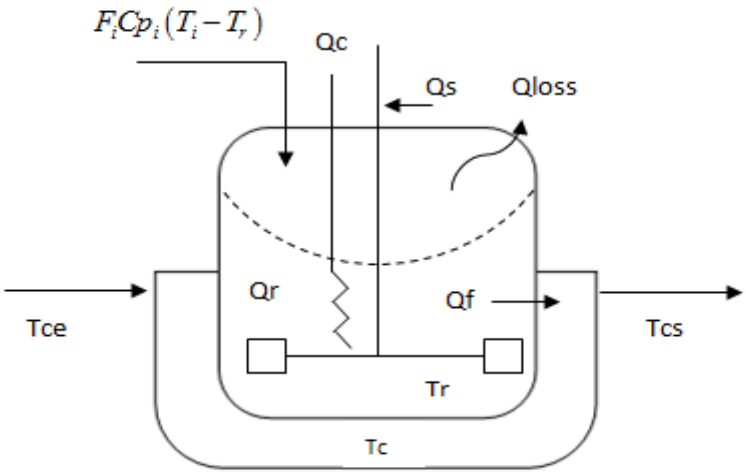

Figura 2. Fluxos térmicos de um reator com camisa

Para resolver a equação diferencial anterior, é necessário obter uma aproximação dos termos que a compõem. Para isto, é necessário desenvolver cada um dos termos e deixá-los em função de variáveis facilmente mensuráveis ou em função de equações equivalentes.

Em alguns casos, como no reator calorimétrico RC1(Mettler-Toledo), a estimação ou aproximação de tais termos pode ser mais fácil. Uma outra vantagem de trabalhar com o RC1 está na possibilidade de trabalhar em diferentes modos de operação, permitindo alcançar condições ideais de operação.

Entre os termos chaves da equação estão o calor gerado pela reação e a taxa de calor transferido do reator à camisa. Em alguns casos, o calor perdido ao meio ambiente pode ser predominante, dependendo do nível de isolamento do reator e/ou da temperatura de reação do sistema. Alguns dos termos podem ser desconsiderados, para isso um análise de sensibilidade deve ser feita. A seguir, são analisados cada fenômeno presente no sistema em particular.

Q_f pode ser representado pela seguinte expressão:

$$Q_f = \int h_r \left(T_r - Tw_{x=0} \right) dA \qquad (2)$$

Em que h_r é o coeficiente de transferência entre o meio reacional e a parede interna do reator; T_r é a temperatura do meio reacional; T_w é a temperatura da parede do reator; x representa a distância desde a superfície interna do reator através do reator; e A é a área de transferência de calor. A complexidade da equação anterior encontra-se no termo $Tw_{x=0}$, já que seria a medida da temperatura na parede do reator.

No estado estacionário, a taxa de calor transferido entre o meio racional e a camisa pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$Q_f = UA(T_r - T_c) \quad (3)$$

Em que U é o coeficiente global de transferência de calor; T_c é a temperatura aparente da camisa, representada por sua vez pela seguinte equação:

$$T_c = (T_{cs} - T_{ce}) / \ln(T_{cs} / T_{ce}) \quad (4)$$

O T_{ce} representa a temperatura de entrada da camisa e T_{cs} a temperatura de saída da camisa. A anterior equação apresenta uma aproximação aceitável quando as temperaturas de entrada e saída da camisa são consideravelmente diferentes, e perde precisão, conforme a diferença entre essas duas temperaturas aumenta (Landau, 1996).

No estado não estacionário, a eq. (3) não é uma medida exata de Q_f, já que o acúmulo de calor na parede do reator não está representado. Mas, quanto menor a proporção entre a massa do reator e o meio reacional, melhores aproximações podem ser obtidas. No caso do reator RC1 (Mettler-Toledo) e outros reatores são necessárias atualizações da evolução do coeficiente global de térmica *online*. A seguir, é apresentada uma estimação do coeficiente global de transferência de calor no inicio e final da reação.

Como foi apresentado na eq. (1), é necessário atualizar alguns termos de tempo em tempo, sendo um dos mais críticos o coeficiente de troca térmica global, pois no caso de reações poliméricas grandes variações são obtidas ao longo da reação. Sendo assim, a definição de coeficiente de troca térmica global num reator leva à seguinte equação:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_r} + \frac{1}{k_w} + \frac{1}{h_c} \quad (5)$$

sendo k_w a condutividade térmica da parede do reator e h_c o coeficiente de transferência de calor da camisa do reator. Como k_w e h_c podem se consideradas

constantes ao longo da operação, o coeficiente de troca térmica global está diretamente relacionado com h_r, de modo que o conhecimento de um parâmetro permite o cálculo do outro. Uma forma de estimar o coeficiente de troca térmica inicial e final é utilizar uma resistência externa (ver Figura 2), que fornece uma quantidade de calor conhecida ao reator (Q_c). Sendo assim, a energia dissipada pela resistência elétrica é igual à energia absorvida pelo meio racional em um período de tempo, permitindo o cálculo do coeficiente de troca térmica global por meio da seguinte equação:

$$UA\int_{t_1}^{t_2}\left(T_r - T_c\right)dt = \int_{t_1}^{t_2} Q_c dt \qquad (6)$$

em que t_1 e t_2 são o tempo inicial e final de calibração e Q_c é a potência da resistência elétrica fornecida ao reator. Esta calibração pode ser feita no início e no final da reação, já que no início ainda não foi adicionado o iniciador e o meio reacional encontra-se na temperatura de reação, enquanto que no final a reação já foi concluída.

Um dos fatores mais importantes que afetam o coeficiente de troca térmica global numa reação é a viscosidade, por isso, no caso de reações de polimerização, o coeficiente de troca térmica global varia consideravelmente ao longo do tempo. Com a técnica descrita no parágrafo anterior, pode-se estimar um valor para o coeficiente de troca térmica global no início e no final de cada reação. Para obter uma estimação de um perfil de fato, pode-se utilizar o seguinte tipo de equação sugerido na literatura:

$$UA = UA_o + \left(UA_f - UA_o\right)\Phi_p^Z \qquad (7)$$

em que UA_o e UA_f são os coeficiente de troca térmica global inicial e final, respectivamente, Φ_p é a fração relativa de sólidos e z é um parâmetro de ajuste. A equação anterior pode ser conveniente para estudos *off-line*, já que toda a informação está disponível, enquanto que no caso da estimação *online* tal estratégia

é inviável porque o parâmetro UA_f só pode ser conhecido ao final da reação. Em alguns casos, repetições de uma reação são realizadas com a mesma formulação, no entanto, a equação previamente descrita não prevê a presença de perturbações no processo, de modo que para uma mesma formulação pode-se obter trajetórias diferentes das previstas para o coeficiente de troca térmica global devido às perturbações. No presente trabalho é utilizado um estimador de estados, que permitirá atualizar *online* o coeficiente de troca térmica global sem dependência com o estado final e, adicionalmente, tão pouco será necessária sintonia ou equação empírica para descrever a evolução do coeficiente de troca térmica global.

Outro termo de suma importância para descrever a evolução de uma reação calorimétrica (ver eq. (1)), é o calor de reação (Q_r). O calor gerado pela polimerização depende das velocidades de polimerização dos monômeros, por exemplo, para uma copolimerização:

$$Q_r = R_{pA}\left(-\Delta H_A\right) + R_{pB}\left(-\Delta H_B\right) \tag{8}$$

em que R_{pA} e R_{pB} são as velocidades de polimerização dos monômeros A e B, $\left(-\Delta H_A\right)$ e $\left(-\Delta H_B\right)$ são as entalpias de polimerização dos monômeros A e B. A conversão global está diretamente relacionada com o calor gerado pela reação. Realizando um balanço de massa, obtém-se:

$$X_{sim} = \int_0^t Q_r dt / Q_{\max} \tag{9}$$

Alguns outros termos são: $R_p = dm_{rea} / dt$, $Q_r = R_p\left(-\Delta H\right)$, $X_{sim} = m_{rea} / m_M$ e $Q_{\max} = m_M\left(-\Delta H\right)$. Sendo $Q_{\max}$ o calor total gerado pela reação se tivesse 100 % de conversão, m_{rea} a massa do monômero que reagiu e m_M a massa de monômero presente no reator. Para o presente trabalho, o calor gerado pela reação é estimado por um estimador de estado. A estrutura da função do modelo, será adicionado um estado, assim: $\dot{Q}_r = w$.

Como foram utilizadas baixas velocidades de agitação, e como a contribuição do calor devido à agitação é pequena quando comparada à outras taxas Q_s vai ser desconsiderado no presente trabalho. A perda de calor do reator ao meio ambiente (Q_{loss}) também pode ser desconsiderada, dependendo do nível de isolamento do reator e a temperatura de reação do reator. Se necessário, Q_{loss} pode ser modelado como foi apresentado na eq. (3), em que a temperatura do meio ambiente seria T_{amb}.

Para finalizar os balanços, agora considera-se o balanço energético na camisa do reator, assim:

$$\left(m_c Cp_c\right)\frac{dT_c}{dt} = -Q_f + \dot{m}Cp_c\left(T_{ce} - T_{cs}\right) - Q_{loss} \tag{10}$$

em que, m_c é a massa do fluido refrigerante no interior da camisa, Cp_c é calor especifico do fluido refrigerante, $\dot{m}$ é a vazão mássica do fluido refrigerante. O calor perdido ao meio ambiente (Q_{loss}) pode seguir a formulação apresentada na eq. (3), mas, ao contrário do meio reacional, pouca ou nenhuma variação pode ser encontrada no coeficiente de troca térmica da camisa ao meio ambiente, possibilitando a prévia calibração deste parâmetro, nas situações em que o sistema tenha perdas consideráveis de calor.

2.4 CALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR

A calorimetria de fluxo de calor parte do princípio que a diferença $\Delta T = \left(T_r - T_c\right)$ é medida continuamente (Wiss, 1995). Para isso, a temperatura do reator é controlada variando a temperatura da camisa, mantendo-se uma vazão alta na camisa de refrigeração. Em outras palavras, o taxa de calor transferido do reator à camisa é proporcional à seguinte equação:

$$Q_f = UA(T_r - T_c) \quad (11)$$

Para poder quantificar o calor liberado é necessário conhecer o coeficiente global de troca térmica. Na seção anterior já foi introduzida uma técnica para quantificar UA no início e no final da reação por meio de uma resistência elétrica (Q_c).

O conhecimento de UA é o ponto fundamental da técnica, sendo sua determinação baseada nos balanços de energia e de massa do reator e as medidas térmicas. O tempo de calibração pode levar em torno de 45 minutos, como foi reportado por Kumpinsky (1996). Neste trabalho, pode-se encontrar uma metodologia para estimar o coeficiente de troca térmica global para um reator calorimétrico RC1. Para obter este coeficiente, foi aplicada uma rampa de aquecimento à temperaturas inferiores as da reação. Os resultados da estimação mostraram um bom desempenho quando comparado com os métodos tradicionais.

2.5 CALORIMETRIA DE COMPENSAÇÃO TÉRMICA

Na calorimetria de compensação térmica, uma resistência no meio reacional compensa o calor perdido à camisa do reator e/ou ambiente por meio de injeção de calor, mantendo a temperatura do reator constante. Quando uma reação exotérmica é estudada com esta técnica, menos energia é necessária para manter a temperatura do reator constante (Pollard, 2001).

Para obter o comportamento desejado na temperatura do reator e da camisa, duas malhas de controle são necessários: o primeiro deles é uma malha de controle PID para manter a temperatura do reator constante, variando a potência da resistência elétrica submergida no meio reacional. Um segunda malha de controle PID, mais lento, é responsável por controlar a temperatura da camisa numa temperatura constante, manipulando a vazão do fluido de refrigeração (Visentin *et al.* 2004).

A grande vantagem da técnica está no fato de prescindir da obtenção do coeficiente de troca térmica global para o balanço de energia, já que o calor produzido pela reação pode ser obtido pelo calor compensado pela resistência.

2.6 CALORIMETRIA DE BALANÇO TÉRMICO

A calorimetria do balanço térmico considera o balanço térmico entre o reator e a camisa. Neste caso, a temperatura do reator é controlada por meio da temperatura do líquido de refrigeração. Para poder determinar a taxa de calor transferido do reator à camisa, como fica em evidência na eq. (10), é necessário conhecer a temperatura de entrada e de saída da camisa e a vazão do fluido refrigerante (Zogg *et al.* 2004).

Nesta técnica, é necessário obter a evolução do desempenho do coeficiente de troca térmica global. Em alguns casos, como será estudado nos próximos capítulos, uma inicialização correta do coeficiente de troca térmica global é também imprescindível para o bom desempenho das estimações do processo. Em alguns trabalhos, podem-se encontrar equações empíricas, como a apresentada na eq. (7), que não é recomendada para processos altamente perturbados. Em outras tentativas para descrever a evolução do coeficiente de troca térmica sem depender do estado final, podemos encontrar a utilização de observadores determinísticos. Entretanto, as técnicas anteriores têm se mostrado pouco robustas para tal tarefa.

2.7 CALORIMETRIA ADAPTATIVA

Nesta técnica a minimização de uma função de ajuste é feita simultaneamente à coleta de dados. A função de ajuste é apresentada pela seguinte equação:

$$\min_{b_1,b_2,b_3} J = \sum_{z=1}^{k} \left(X_{grav,z} - X_{sim,z} \right)^2 \tag{12}$$

$X_{grav,z} e\ X_{sim,z}$, representam as medidas gravimétricas do processo e os valores simulados da conversão, respectivamente. Esta abordagem inovadora (Esposito, 2010; Fevotte, Barudio e Guillot, 1996; Othman 2000), que utiliza medidas experimentais, como a conversão gravimétrica, não é muito prática para uma implementação real no monitoramento de processos *online*, mas tem uma importância intrínseca para o problema de acompanhamento das reações de polimerização.

Para descrever os perfis do coeficiente de troca térmica global e do calor perdido ao ambiente, utilizam-se equações do seguinte tipo:

$$Q_{loss} = b_1 + b_2 X_{sim} \tag{13}$$

$$UA = UA_0 + b_3 X_{sim} + b_4 X_{sim}^2 \tag{14}$$

Nas equações anteriores, podem-se observar a presença dos parâmetros b_1 a b_4, os quais são obtidos como resultado da otimização da eq. (12). Mais especificamente, na otimização é procurada a curva da conversão simulada que minimize a distância entre a conversão gravimétrica experimental e a simulada do processo. Outro ponto importante está no polinômio que representa cada estado (por exemplo, Q_{loss} e UA), já que um polinômio de grau maior pode levar a um sobre-ajuste que levará a extrapolar erroneamente a conversão simulada. Os polinômios finais foram selecionadas por tentativa e erro (Othman, 2000). Finalmente, um outro detalhe da

técnica está na eq. (14). O termo UA_0, que representa o coeficiente de troca térmica global inicial, é parte fundamental da trajetória do coeficiente de troca térmica global, portanto, uma forte dependência do resultado em relação a UA_0 pode ser encontrada se uma calibração correta deste parâmetro não for realizada.

2.8 CALORIMETRIA ADAPTATIVA SEM O MODELO DE UA

No trabalho de Esposito (2010), pode-se encontrar uma outra variação da técnica de calorimetria adaptativa. A ideia é simples, já que a maior parte das variáveis do processo é medida, por exemplo, a temperatura do reator, da camisa e a vazão da camisa. É possível rearranjar os balanços de energia da camisa e do reator para eliminar o coeficiente de troca térmica global dos balanços, como apresentado a seguir:

$$Q_f = \dot{m}Cp_c\left(T_{ce} - T_{cs}\right) - \left(m_c Cp_c\right)\frac{dT_c}{dt} - Q_{loss} \tag{15}$$

$$Q_r = \left(\sum_j m_j Cp_j\right)\frac{dT_r}{dt} - \dot{m}Cp_c\left(T_{ce} - T_{cs}\right) + \left(m_c Cp_c\right)\frac{dT_c}{dt} + Q_{loss} \tag{16}$$

Utilizando a mesma estrutura de otimização apresentada na calorimetria adaptativa, mas sem a necessidade de definir um perfil para o coeficiente de troca térmica global, pode-se resolver novamente o problema de estimação. A conversão simulada pode ser inferida por meio da eq. (9) a partir do calor de reação estimado. Na eq. (16), o termo representa o calor perdido pela camisa e pelo reator ao ambiente Q_{loss}. Neste caso, a única incógnita do processo seria a dinâmica do calor perdido ao ambiente. Quatro estratégias podem ser seguidas para defini-la. A primeira é a definição de uma equação empírica, em função das variáveis chave da dinâmica do calor perdido ao ambiente como, por exemplo, a temperatura ambiente,

do reator e da camisa, sendo necessário supor uma estrutura em que a equação siga um perfil lógico e relacionado com o que acontece ao longo da reação. Este tipo de equação depende, tipicamente, de parâmetros de sintonia para ajustar o perfil desejado como, por exemplo, α e β na seguinte equação:

$$Q_{loss} = \alpha (T_r - T_{amb})^{\beta} \tag{17}$$

Uma segunda opção seria utilizar um polinômio análogo ao utilizado para descrever o perfil do coeficiente de troca térmica global, apresentado na seção de calorimetria adaptativa, obtendo assim uma equação do seguinte tipo:

$$Q_{loss} = b_1 X_{sim} + b_2 X_{sim}^2 \tag{18}$$

Já que Q_{loss} considera o total de calor perdido ao ambiente pelo sistema, um polinômio tão simples, como o apresentado na eq. (13), pode não ser suficiente para representar esta dinâmica. Em todo caso, cabe à função de otimização (ver eq. (12)) definir os parâmetros b_1 e b_2.

Uma terceira opção é utilizar uma função estendida do processo, estratégia esta que já foi apresentada brevemente. Para este efeito, é preciso adicionar uma nova equação para representar o calor perdido ao ambiente, da seguinte forma:

$$\dot{Q}_{loss} = w \tag{19}$$

Neste caso seria necessária a adição de uma estratégia adicional para poder obter a estimação do calor perdido, entre as alternativas pode-se citar o tradicional filtro de Kalman e/ou o observadores determinísticos, entre outros.

Finalmente, a quarta alternativa é a proposição de um modelo semi-empírico do calor perdido ao ambiente. Uma parte da equação descreve a fenomenologia conhecida do processo, embora algumas variáveis não representem exatamente o sistema, enquanto a outra parte da equação é uma correção por meio de parâmetros. Um exemplo desta alternativa é a seguinte equação:

$$Q_{loss} = UA_{ad,0}\left(T_r - T_{amb}\right)^{\beta} \tag{20}$$

O termo $UA_{ad,0}$ é o coeficiente de troca térmica global da camisa ao meio ambiente. Como o intuito da presente seção é a apresentação de estratégias de calorimetria sem a presença explícita de UA no modelo, uma rápida calibração pode ser elaborada para descrever a dinâmica do calor perdido ao ambiente antes de iniciar a reação. O parâmetro de sintonia β é necessário já que uma correção deve ser feita na trajetória do perfil, para poder descrever o total de calor perdido ao ambiente pelo sistema e não unicamente o calor perdido pela camisa (ver eq. 44 de Poço, Danese e Giudici (2010)).

2.9 COMBINAÇÃO ENTRE CALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR E DE BALANÇO DE ENERGIA

Entre os inconvenientes das duas técnicas anteriores está a necessidade das medidas da conversão gravimétrica. Em tempo real, não é possível disponibilizar este tipo de medida para realizar um monitoramento adequado. Esposito (2010) apresentou uma combinação das técnicas anteriores para viabilizar o monitoramento em linha.

Para abordar esta questão, inicialmente uma transformação deve ser implementada na função de otimização, de modo que a nova função objetivo seja expressa em função da temperatura de saída da camisa:

$$\min_{b_1, b_2, b_3 \ldots b_i} J = \sum_{z=1}^{k}\left(\hat{T}_{cs,z} - T_{cs,z}\right) \tag{21}$$

o símbolo "^", significa que a temperatura é estimada. A temperatura estimada vem da seguinte equação do balanço de energia da camisa:

$$\hat{T}_{cs} = T_{ce} - \left(\frac{1}{\dot{m}Cp_c} \right) \left(\left(m_c Cp_c \right) \frac{dT_c}{dt} + Q_f + Q_{loss} \right) \tag{22}$$

Para obter a estimativa da conversão nesta técnica, um observador de estado de alto ganho é acoplado para obter a calor gerado pela reação, utilizando o balanço de massa (ver eq. (9)). Uma estimativa da conversão será gerada a cada instante de amostragem da temperatura. Note-se que esta frequência é diferente das técnicas anteriores, em que só era possível obter uma estimativa a cada ponto de amostragem do meio reacional. Alguns outros detalhes, como a sintonia do observador de alto ganho, a inicialização do algoritmo, a função de otimização e o fluxograma da sequência de cálculos da técnica podem ser encontrados na tese de Esposito (2010).

No trabalho de Esposito (2010) foram realizados diferentes testes com as três últimas técnicas em diferentes modos de operação. Entre os diferentes experimentos pode-se encontrar: vinte e sete reações de polimerização em emulsão em batelada e semicontínuas, em modo isoperibólico e isotérmico. Também diferentes vazões da camisa de refrigeração foram testadas, alta e baixa. Algumas reações utilizaram acetato de vinila e outras estireno, a temperaturas de reação de 50 e 80 °C, respectivamente.

Os resultados mostraram um bom desempenho para estimar os estados chave do sistema (UA, Q_r e Q_{loss}), embora as duas primeiras técnicas, calorimetria adaptativa e calorimetria adaptativa sem o modelo de UA, necessitem de informação privilegiada para estimar os perfis da conversão, coeficiente de troca térmica e o calor perdido ao ambiente. No entanto, conforme destacado pelo autor, os resultados servem para comparar e fornecer uma visão geral das trajetórias dos estados estudados. Outra conclusão interessante diz respeito ao coeficiente de troca térmica inicial, já que uma alta dependência foi encontrada em relação ao valor inicial desse parâmetro. Ou seja, a técnica precisa de valores muito bem calibrados para poder obter um desempenho adequado no monitoramento. Finalmente, a técnica que não depende de medidas da conversão gravimétrica é apresentada

nesta seção. Ela presentou mais dificuldades para fornecer boas estimativas dos estados chave e pouca robustez, já que em alguns casos grandes oscilações foram obtidas nas estimações do coeficiente de troca térmica global assim como sub ou sobre-ajustes da conversão simulada. Os melhores resultados obtidos por Esposito, (2010) foram com uma vazão alta na camisa de refrigeração e em alguns casos com vazão baixa.

2.10 COMBINAÇÃO ENTRE CALORIMETRIA E OBSERVADORES DETERMINÍSTICOS

Existem diversos trabalhos que combinaram a calorimetria e os observadores determinísticos em sistemas de polimerização, entre os quais pode-se destacar os trabalhos de Benamor, Colombie e Mckenna, 2002; Hirota, 2009; Othman, 2000, entre outros. O trabalho de Hirota (2009) apresentou um estudo intitulado: Avaliação de técnicas calorimétricas aplicadas ao monitoramento de processos químicos. A seguir, são analisado os resultados com o observador não linear obtidos em (Hirota, 2009).

Os resultados mostraram um bom desempenho quando comparados com os dados experimentais de validação. A evolução das conversões preditas mostrou concordância com as medidas gravimétricas e cromatográficas durante as reações. Igualmente, bons resultados foram atingidos para a evolução do Q_r entre o predito e experimental nas diferentes reações. Um detalhe interessante dos resultados obtidos por (Hirota, 2009) pode ser encontrado na análise da sintonia do parâmetro θ_1, para observador O_1. A sintonia de observador de alto ganho apresenta diferenças dos parâmetros de sintonia para reações semelhantes, ou seja, a sintonia de uma reação não pode ser utilizada numa outra reação com formulação semelhante.

Nas conclusões do trabalho pode-se encontrar e confirmar alguns dos comentários que já foram mencionados, entre os mais importantes: necessidade de suavizar os dados medidos, a dificuldade na sintonia do observador e o tempo necessário para calibrar o UA e o $(mCp)_{total}$ para serem fornecidos ao modelo do estimador. Por fim, pode-se afirmar que é inviável o uso dessa metodologia para o monitoramento em linha de um processo de polimerização em emulsão.

2.11 CONCLUSÕES

No presente capitulo foi apresentado um breve resumo da calorimetria e a análise de diferentes pontos da técnica, tais como:

- Aplicação da calorimetria em processos poliméricos.

- Modelagem de um reator genérico.

- Monitoramento de reações de polimerização através da calorimetria.

Especial atenção foi prestada aos trabalhos de doutorado do Esposito (2010) e Hirota (2009), os quais versam sobre o monitoramento em linha de reações de polimerização. As análises e conclusões obtidas pelos autores serviram como guia para o presente trabalho. O trabalho de Esposito (2010), rico em dados experimentais, mostrou problemas para o monitoramento em linha. Das técnicas analisadas no trabalho, só uma não dependia de medidas gravimétricas do meio reacional (conversão). Embora esta última técnica tenha sido a mais promisora para o monitoramento, só é viável em algumas condições de operação e uma forte dependência da condição inicial do coeficiente de troca térmica global foi encontrada. O trabalho de Hirota (2009) mostrou a inviabilidade do monitoramento em linha com um observador não-linear de alto ganho. Isso se deve, principalmente, pela sintonia do observador, a qual deve ser cuidadosamente definida por tentativa e erro, e não pode ser extrapolada para outras reações com formulações idênticas, entre outros problemas já discutidos.

Para finalizar, o monitoramento em linha de processos de polimerização apresenta espaço para propor novas metodologias, as quais devem contornar os problemas encontrados nos trabalhos anteriormente analisados. No próximo capítulo é apresentada uma família de estimadores de estados, os quais têm uma fundamentação diferente dos observadores determinísticos.

3 ESTIMADORES DE ESTADOS

Muitas aplicações na engenharia precisam de um acompanhamento cuidadoso do que está acontecendo no sistema. Para tal fim, informações preliminares podem ser obtidas a partir de sensores físicos que oferecem informação rápida de alguns estados, por exemplo, temperatura, vazão, pressão e nível são excelentes variáveis para o monitoramento em linha do processo, principalmente, porque os instrumentos para a sua medição são baratos e fáceis de implementar. Existem outros estados para os quais infelizmente não existem sensores que permitam obter medidas rapidamente. Embora existam técnicas e/ou equipamentos que permitem estimar aqueles estados. Estes costumam ser demoradas, o que inviabiliza a implementação para o monitoramento em linha de processos químicos. Outro ponto importante está no controle de processos químicos, já que na maioria das vezes o estado de interesse para ser controlado não é diretamente medido, mas, para obter um melhor desempenho da estrutura de controle. Fica ressaltada a necessidade da obtenção das estimativas dos estados chave em linha.

Os estimadores de estados não são uma técnica nova, e muitas aplicações têm sido feitas ao longo das décadas. Um estimador de estado é composto basicamente de três partes: medidas fáceis do sistema, como mencionado anteriormente, incluindo temperatura, vazão, entre outras; um modelo dinâmico do sistema, que pode ser representado, por exemplo, por um conjunto de equações diferenciais ordinárias, equações diferenciais parciais, equações diferenciais ordinárias e algébricas, e finalmente um algoritmo que permita conjugar todas as informações anteriores para obter as estimativas desejadas. Entre os quais podem-se encontrar duas grandes famílias de algoritmos: os estimadores com base determinística e com base estocástica.

Entre os artigos pioneiros que se pode encontrar na literatura na área de estimadores de estados estão o de Kalman (1960) e o de Luenberger (1966). Originalmente, os trabalhos utilizaram como base funções lineares para o desenvolvimento dos estimadores de estados, para em seguida passar a

formulações que consideram modelos não-lineares baseados em princípios fenomenológicos do sistema (Patwardhan *et al.* 2012). No trabalho citado anteriormente, é apresentado um resumo atual dos desenvolvimentos recentes nas estruturas dos estimadores de estados estocásticos. Os seguintes tópicos são abordados no estudo: estimadores de estados sem restrições, estimadores baseados em otimização, estimadores que consideram restrições algébricas, estimadores que consideram equações diferencias e algébricas (apenas de index 1), estimadores que consideram medidas com atraso e estimadores que consideram medidas lentas e rápidas (*multirate*). Um exemplo de medida rápida e lenta para este último tipo de estimador, seria, por exemplo, um processo de polimerização em que a temperatura é uma medida rápida (pode ser medida cada segundo) e a distribuição do peso molecular é lenta, pois somente pode ser medida através de um GPC a cada vinte minutos. Embora, não seja o objeto de estudo do presente capitulo, na literatura também podem-se encontrar estimadores de estados desenvolvidos para sistemas determinísticos.

No trabalho de Dochain (2003) podem-se encontrar um extenso resumo e uma comparação dos diferentes estimadores determinísticos de estados, baseada em suas principais vantagens e desvantagens. Entre as principais conclusões estão: algumas estruturas precisam de modelos que descrevam quase perfeitamente o sistema, a inicialização da estimação deve estar próxima do estado inicial verdadeiro e dificuldades podem ser encontradas para sintonizar o observador.

Nos parágrafos anteriores ficou claro que uma das aplicações mais comuns, que confere a importância dos estimadores de estados nos processos químico é o monitoramento. Os estimadores de estados são adequados para trabalhar em conjunto com outras metodologias para as mais diversas aplicações, como por exemplo: automação e controle, detecção de falhas, otimização, planejamento da produção (*planing* e *scheduling*).

O presente capítulo pretende introduzir os estimadores utilizados posteriormente nesta tese e, brevemente, alguns outros particularmente relevantes. São apresentados resultados obtidos previamente na literatura para problemas similares

aos cobertos por esta tese, são abordados, principalmente, os trabalhos que utilizaram estimadores de estados estocásticos em sistemas de polimerização, ou aplicações próximas. Outros aspectos dos estimadores de estados são apresentados como, por exemplo, o desenvolvimento de novas estruturas para as diferentes aplicações no monitoramento.

O capítulo está organizado da seguinte maneira: inicialmente, é definida uma função genérica que serve de base para todos os estimadores de estados e é apresentado o problema geral de filtragem. As formulações dos seguintes estimadores são apresentadas: o tradicional filtro de Kalman estendido (EKF), o filtro de Kalman *Unscented* (UKF), o estimador de estados de janela deslizante (em tradução livre, *Moving Horizon Estimation*, MHE), e, adicionalmente, alguns outros estimadores de estados tradicionais e não convencionais.

Considere um sistema não-linear descrito pelo seguinte modelo estocástico discreto no tempo:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k, p_k\right) + w_k; \quad x(0) = x_0 \\ y_k = h\left(\mathbf{x}_k, p_k\right) + v_k \end{cases} \tag{23}$$

em que $\mathbf{x} \in \Re^{n_x}$ é o vetor de estados, $p \in \Re^{n_p}$ é o vetor de parâmetros, $y \in \Re^{n_y}$ é o vetor de variáveis medidas, $w \in \Re^{n_w}$ é o vetor de ruídos de processo e $v \in \Re^{n_v}$ representa o vetor de ruídos das medidas. Considera-se ainda que ambos os ruídos têm média zero, são independentes no tempo e normalmente distribuídos, $w \sim \mathcal{N}(0,Q)$ e $v \sim \mathcal{N}(0,R)$, respectivamente. $\mathbf{f}: \Re^{n_x} \to \Re^{n_x}$ é a função do sistema, $h: \Re^{n_x} \to \Re^{n_y}$ é a função da medição e x_0 representa a condição inicial para estados e parâmetros no instante zero ($x_0 \sim \mathcal{N}(\hat{x}_0, P_0)$).

Dependendo do instante da medida ou observação (k) utilizados para realizar as estimações, pode-se classificar o problema de estimação em três classes: predição, quando são utilizadas observações anteriores ao instante k; filtragem, quando são utilizadas observações até o instante k; suavização, quando são utilizadas

observações posteriores a k. Aqui considera-se o problema de filtragem para computar o estado atual $\mathbf{x}_k$ a partir das observações $\{y_0,...,y_k\}$, segundo a abordagem bayesiana. Sendo assim, pode-se escrever a seguinte função densidade de probabilidade (pdf) condicional, $p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_k)$. aplicando o teorema de Bayes à função de densidade, obtém-se a seguinte probabilidade *a posteriori* (Jazwinski, 1970).

$$\begin{aligned} p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_k) &= \frac{p(y_0,...,y_k \mid \mathbf{x}_k)\, p(\mathbf{x}_k)}{p(y_0,...,y_k)} \\ &= \frac{p(y_k \mid y_0,...,y_{k-1},\mathbf{x}_k)\, p(y_0,...,y_{k-1} \mid \mathbf{x}_k)\, p(\mathbf{x}_k)}{p(y_k \mid y_0,...,y_{k-1})\, p(y_0,...,y_{k-1})} \\ &= \frac{p(y_k \mid \mathbf{x}_k)\, p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_{k-1})}{p(y_k \mid y_0,...,y_{k-1})} \end{aligned} \tag{24}$$

Supondo que o processo segue um processo de Markov, os ruídos das observações são independentes dos estados, as medidas são mutuamente independentes, e os ruídos tem média zero (Chen *et al.* 2004)

Como as observações são realizadas de forma independente umas de outras e possuem probabilidade *a priori* constante, pode-se simplificar a probabilidade no denominador, sendo assim:

$$p(y_k \mid y_0,...,y_{k-1}) = \frac{1}{\kappa} \tag{25}$$

A equação (24) fica:

$$p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_k) = \kappa\, p(y_k \mid \mathbf{x}_k)\, p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_{k-1}) \tag{26}$$

Com a equação de Chapman-Kolmogorov (Jazwinski, 1970), pode-se obter uma predição da distribuição $p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_{k-1})$:

$$p(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_{k-1}) = \int p(\mathbf{x}_k \mid \mathbf{x}_{k-1})\, p(\mathbf{x}_{k-1} \mid y_0,...,y_{k-1}) d\mathbf{x}_{k-1} \tag{27}$$

Sendo assim, substituindo o termo $p\left(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_k\right)$ na eq (26), tem-se

$$p\left(\mathbf{x}_k \mid y_0,...,y_k\right) = \kappa p\left(y_k \mid \mathbf{x}_k\right) \int p(\mathbf{x}_k \mid \mathbf{x}_{k-1}) p(\mathbf{x}_{k-1} \mid y_0,...,y_{k-1}) d\mathbf{x}_{k-1} \tag{28}$$

O termo $p\left(y_k \mid \mathbf{x}_k\right)$ é definido pelo modelo de medição, $p(\mathbf{x}_k \mid \mathbf{x}_{k-1})$ é definido pelo modelo do sistema e $p(\mathbf{x}_{k-1} \mid y_0,...,y_{k-1})$ representa a distribuição *a posteriori* de $\mathbf{x}_{k-1}$. Claramente, o modelo de estimação é dividido em duas etapas: predição, quando é resolvida a probabilidade $p(\mathbf{x}_{k-1} \mid y_0,...,y_{k-1})$ e atualização, quando é implementada finalmente a equação (28).

Não é possível resolver equação (28) analiticamente sem nenhum tipo de suposição adicional. Por isso, cada estimador de estados utiliza diferentes hipóteses simplificadoras nas suas abordagens para poder ser utilizado na prática. Por exemplo, o filtro de Kalman supõe que as funções do sistema e de medição são lineares e que seus ruídos têm uma distribuição de probabilidade Gaussiana de média zero. Neste caso podem-se encontrar a solução analiticamente. Na prática, os modelos dos sistemas são representados de modo mais preciso por equações não-lineares, nesses casos, pode-se considerar os estimadores de estados como sub-ótimos. O filtro de Kalman estendido é a alternativa mais lógica, baseado no filtro de Kalman linear, e resolvendo a questão da representação do sistema através da linearização local das equações. Um outro tipo de estimador de estados não-linear, o Filtro de Partículas (PF) relaxa a suposição da distribuição de probabilidade, já que não mais é necessário considerar o ruído como gaussiano.

Para as distribuições de probabilidade $p(x_k \mid x_{k-1})$ e $p(y_k \mid x_k)$, supondo distribuição gaussiana, onde a norma $\|x\|_A^2$ é definida com $x^T A x$ (Jazwinski, 1970):

$$p(x_k \mid x_{k-1}) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |Q|^{1/2}} e^{-1/2 \|x_k - \mathbf{f}(x_{k-1})\|_{Q^{-1}}^2} \tag{29}$$

$$p(y_k \mid x_k) = \frac{1}{(2\pi)^{n/2} |R|^{1/2}} e^{-1/2 \| y_k - h(x_k) \|_{R^{-1}}^2} \tag{30}$$

3.1 FILTRO ESTENDIDO DE KALMAN (EKF)

A formulação pode ser encontrada em diversos livros e artigos da literatura; no desenvolvimento aqui presente, segue-se em particular a abordagem de Walter e Pronzato (1997).

Para iniciar, define-se o vetor de estados estendidos, x^e, composto pelos estados e os parâmetros a serem estimados. Nos problemas apresentados na seção de resultados, os parâmetros mais comuns a serem estimados são o calor de reação e o coeficiente de troca térmica global (Q_r e UA), sendo que o vetor de estados estendido é:

$$x_k^e = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_k & p_k \end{bmatrix}^T \tag{31}$$

A maioria dos modelos que representam os sistemas em Engenharia Química, especialmente em processos de polimerização, possuem uma estrutura não-linear, impossibilitando o uso do filtro de Kalman linear. A diferença entre o filtro de Kalman linear e o estendido consiste na linearização do modelo em torno do ponto de operação mais recente. Este último detalhe de linearização é um ponto importante de análise do desempenho do EKF.

O filtro de Kalman estendido também pode ser categorizado como um estimador recursivo, já que ocorre apenas uma correção a cada instante de medição, que é realizada por meio de um ganho que é multiplicado pela diferença entre o estado medido e o estado estimado correspondente.

Descrevendo inicialmente a etapa de predição, tem-se a avaliação da função do sistema utilizando a informação do instante anterior, o símbolo $\wedge$ indica que se trata de um vetor estimado

$$\hat{\mathbf{x}}^e_{k/k-1} = \mathbf{f}\left(\hat{\mathbf{x}}^e_{k-1/k-1}\right) \tag{32}$$

Em seguida, através da equação que é possivelmente a mais importante de toda a formulação, a predição da covariância é realizada. Então é a diferença fundamental entre os diferentes estimadores recursivos. Para o filtro de Kalman:

$$\hat{P}_{k/k-1} = \mathbf{A}_k \hat{P}_{k-1/k-1} \mathbf{A}_k + Q \tag{33}$$

Posteriormente, na etapa de correção ocorrem os seguintes passos:

$$\hat{\mathbf{x}}^e_{k/k} = \hat{\mathbf{x}}^e_{k/k-1} + K_k\left(y_k - \hat{y}_{k/k-1}\right) \tag{34}$$

Onde, o ganho é definido por:

$$K_k = \hat{P}_{k/k-1} C_k^T \left(C_k \hat{P}_{k/k-1} C_\kappa^T + R\right)^{-1} \tag{35}$$

$$\hat{P}_{k/k} = \hat{P}_{k/k-1} - K_k C_k \hat{P}_{k/k-1} \tag{36}$$

Nas equações anteriores $\mathbf{A}$, C e $y_{k/k-1}$ são definidas como:

$$A = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k, p_k\right)}{\partial \mathbf{x}_k^T} & \dfrac{\partial \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k, p_k\right)}{\partial p_k^T} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{bmatrix}_{\hat{\mathbf{x}}^e_k} \tag{37}$$

A é a matriz de sensibilidades do sistema.

$$C = \begin{bmatrix} \dfrac{\partial h\left(\mathbf{x}_k, p_k\right)}{\partial \mathbf{x}_k^T} & \dfrac{\partial h\left(\mathbf{x}_k, p_k\right)}{\partial p_k^T} \end{bmatrix} \tag{38}$$

$$y_{k/k-1} = h^e\left(\hat{x}^e_{k/k-1}\right) \tag{39}$$

Na literatura podem-se encontrar diversos artigos em que é analisado o desempenho do EKF. Por exemplo, Haseltine e Rawlings (2005). realizaram uma avaliação crítica do filtro estendido de Kalman e do MHE. Através de exemplos e casos avaliados, as conclusões obtidas a respeito do EKF foram as seguintes:

primeiramente, nas simulações em que foi suposto o conhecimento perfeito do modelo, algo muito difícil de alcançar na prática, o EKF pode divergir, além disso, pouca robustez foi encontrada quando condições inicias ruins foram utilizadas para os estados. É possível que o EKF estime estados negativos ou estados que não têm sentido físico, como por exemplo, concentrações negativas. O único benefício que foi atribuído ao EKF é o baixo custo computacional.

Schneider e Georgakis (2013), num artigo apropriadamente intitulado "*How to NOT Make the Extended Kalman Filter Fail" (Como NÃO fazer o Filtro Estendido de Kalman falhar, em tradução livre)* contestam o trabalho de Haseltine e Rawlings (2005). Entre os pontos mais importantes na defesa do EKF pelos autores está a comparação injusta que vem sendo feita com novas técnicas de estimação, que segundo eles pode passar uma impressão errada à comunidade cientifica e aos novos usuários dos estimadores de estados. Adicionalmente, os autores argumentam que normalmente foi investido muito tempo na sintonia dos novos estimadores de estados, enquanto pouco esforço foi empreendido para obter o melhor desempenho do EKF. Para mostrar as vantagens do EKF, Schneider e Georgakis (2013) utilizaram como estudo de caso o exemplo examinado por Haseltine e Rawlings (2005), no qual foi comparado o MHE com o EKF. Alguns outros trabalhos subsequentes também utilizaram o exemplo em discussão (Zavala, Laird e Biegler, 2008). Na primeira parte do trabalho foram apresentados resultados passados do autor principal em relação à sintonia da covariância das medidas, da condição inicial dos estados do estimador de estados e da sua relação e importância com a covariância inicial do processo, e finalmente, a metodologia utilizada para sintonizar a covariância do processo. Uma primeira critica feita pelos autores está na escolha da condição inicial dos estados e da covariância inicial utilizados para o EKF em Haseltine e Rawlings (2005). Para as simulações da planta do processo utilizaram a condição inicial $x_0 = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.05 & 0 \end{bmatrix}^T$, mas para inicializar o EKF utilizaram $x_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}^T$, em que as duas primeiras entradas correspondem às concentrações dos reagentes e a última, ao produto. Em outras palavras, para o estimador de estados admite-se que o reator está completamente carregado de produto. Sobre a

covariância inicial do processo, $P_0 = diag\left(0.5^2 \quad 0.5^2 \quad 0.5^2\right)^T$, os autores argumentam que isto torna a situação ainda mais tendenciosa, já que tal covariância atribui muita confiança à condição inicial dos estados. Portanto, para eles não foi uma surpresa a falha do EKF nestas condições, mas sim a consequência direta da péssima inicialização. Para ilustrar seu ponto, Schneider e Georgakis (2013) apresentaram uma simulação do sistema com a condição $x_0 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 \end{bmatrix}^T$ e uma covariância inicial do processo escolhida através da metodologia proposta pelos autores. A simulação mostrou contundentemente um excelente desempenho do EKF, e, embora não tenha sido feita uma comparação direta com o desempenho do MHE, pode-se perceber que o resultado está no mesmo patamar do MHE. Não satisfeitos com essa demonstração do desempenho do EKF, milhares de simulações foram realizadas com condições iniciais dos estados e ruídos das medidas escolhidos de forma aleatória, mas mantendo a sintonia proposta pelos autores. De todas as simulações obtidas no estudo anterior, não foi reportado nenhum caso de divergência com o EKF, reforçando a sugestão de que a divergência apresentada em Haseltine e Rawlings (2005) seja fruto de uma escolha bastante particular das condições iniciais. Na opinião dos autores, o EKF mantém seu atrativo como método para estimar estados.

Em outro artigo é possível encontrar experiências reais da implementação do filtro de Kalman estendido em reatores industriais em batelada. como por exemplo, Wilson e Agarwal (1998). No entanto, os autores apresentam sérias criticas ao EKF e à conveniência de implementá-lo em situações industriais. Finalmente, apesar da defesa feita por Schneider e Georgakis (2013), é possível que o desempenho do EKF seja verdadeiramente comprometido para condições industriais.

3.1.1 Aplicações do EKF em reações de polimerização e afins

Como já é conhecido, o filtro de Kalman e o filtro de Kalman estendido são as formulações mais tradicionais na literatura. Existem milhares de publicações nas

mais diversas áreas em que o filtro de Kalman foi implementado, para os mais diversos fins. Na atualidade, ainda é possível encontrar alguns trabalho onde é utilizado o EKF, como por exemplo: (Farasat *et al.* 2012). No decorrer desta seção, são apresentados os trabalhos mais relevantes do filtro estendido de Kalman em que o objeto de estudo é uma reação de polimerização ou em que a estimação do coeficiente de troca térmica e o calor gerado por alguma reação é estudada. Inicialmente são apresentados os trabalhos de Gesthuisen *et al.* (2005) e Freire e Giudici (2004) e logo serão detalhados em ordem cronológica outros trabalhos afins.

Gesthuisen *et al.* (2005) apresentaram um trabalho intitulado: *Determining the best reaction calorimetric technique: theorerical development*. O artigo é dividido numa primeira seção teórica em que são apresentadas as diferentes técnicas calorimétricas já apresentadas no capítulo anterior. Depois, é formulado um modelo fenomenológico para um CSTR contínuo, sendo apresentadas as hipóteses dos balanços de energia da camisa e do reator. A calorimetria de temperatura oscilatória é apresentada em detalhe, e é comparada com um filtro de Kalman estendido para estimar o calor de reação e o coeficiente de troca térmica global. Para gerar os dados "reais" da planta, os modelos previamente descritos foram utilizados junto com perfis definidos para os estados UA e Q_r, ou seja, uma trajetória é definida para representar o calor de reação na planta, e igualmente para o UA. Para estimar os dois últimos estados, a função do sistema foi estendida com as duas seguintes equações:

$$\dot{Q}_r = w_1$$

$$\dot{UA} = w_2$$

Para sintonizar a covariância do processo e das medidas, foi utilizada a tentativa e erro como técnica de ajuste. Os resultados mostraram diversos comportamentos, em alguns casos, o EKF consegue estimar razoavelmente os estados chave (UA e Q_r), mas em outros, em alguns pontos das estimações é possível encontrar fortes oscilações e divergências em relação ao perfil desejado. A condição de operação

ideal para o melhor desempenho do EKF foi a vazão mais baixa na camisa de refrigeração, para reatores de tamanho superior a 2L. Um dos problemas mais pronunciados no uso do EKF foi a dificuldade da sintonia de covariâncias.

Freire e Giudici (2004) apresentaram uma continuação ao trabalho anterior, que consistia em combinar a calorimetria oscilatória com o observador de Kalman, que, ao contrário do filtro de Kalman linear, não leva em conta os ruídos do processo e das medidas. Entretanto, o objetivo é o mesmo, ou seja, a obtenção das estimativas do coeficiente de troca térmica global e o calor de reação ao longo da reação. Uma mesma metodologia foi utilizada para gerar o perfil simulado para UA para os supostos dados de planta. Neste caso, ao contrário do anterior, o observador de Kalman linear é utilizado para realizar as estimativas junto com os dados medidos a partir da implementação da calorimetria oscilatória. Para avaliar as estimações, diferentes amplitudes de oscilações foram avaliadas. Em alguns casos, a condição inicial do coeficiente de troca térmica apresentam um erro muito elevado, comparado com o verdadeiro valor de UA da planta. Foram obtidos bons resultados em todos os casos apresentados, independentemente da amplitude de oscilação e da condição inicial de UA. Uma das maiores preocupações encontradas no trabalho é a sintonia do observador, mas pouca discussão a esse respeito foi apresentada, apesar de que essa questão poder comprometer seriamente os resultados e a implementação em condições industriais.

Adebekun e Schork (1989) estudaram o acoplamento de um estimador de estados (EKF) em uma estrutura de controle a uma polimerização contínua, com dados artificiais (obtidos a partir de um modelo). Os resultados mostraram um bom desempenho nos mais diversos casos apresentados. O maior entrave descrito foi com relação ao erro na condição inicial, sendo necessário prover o estimador com inicializações corretas ou exatas. Finalmente, as matrizes de covariâncias foram utilizadas como parâmetros de sintonia para obter o desempenho desejado.

Dimitratos *et al.* (1989) apresentaram um estudo em que o filtro estendido de Kalmam foi implementado para o monitoramento de uma copolimerização em emulsão. O modelo considera três estados: as duas concentrações dos monômeros

e o volume do meio reacional. Os estados medidos correspondem às concentrações dos dois monômeros. As duas medidas anteriores não são muito realistas para o monitoramento em linha, mas o interesse do trabalho vem do seu caráter pioneiro no acompanhamento da polimerização. Foram exploradas quatro formulações do filtro de Kalman: considerando as estatísticas dos ruídos constantes; expandindo os estados para estimar o diâmetro das partículas; aumentando os estados para atualizar unicamente o ruído do processo e finalmente incorporando estados para estimar as estatísticas do processo e do sensor simultaneamente. Entre os resultados encontrados, consta que, ao considerar o ruído constante, o filtro pode divergir se o ruído do processo não for adequadamente modelado. O resultado mais promissor do trabalho, por outro lado, diz respeito ao bom desempenho do filtro projetado para estimar o diâmetro das partículas, já que modelar este tipo de fenômeno pode ser de grande dificuldade. Dependendo do sistema, pode não ser necessário estimar o ruído do sensor, já que em algumas condições de operação ele pode não variar significativamente durante o monitoramento.

Kozub e Macgregor (1992a) publicaram um trabalho intitulado*: State estimation for semi-batch polymerization reactor*. Três formulações foram avaliadas para o monitoramento de uma copolimerização em emulsão. O filtro de Kalman estendido foi utilizado como base nas três formulações. A primeira formulação utilizou simplesmente o filtro de Kalman para o monitoramento da polimerização. Os resultados mostraram que essa opção é de simples e rápida implementação, porém uma dependência em relação ao erro da condição inicial do sistema foi percebido devido à natureza recursiva da formulação. Na segunda formulação, outro EKF foi utilizado para diminuir a sensibilidade a erros na condição inicial do sistema, e os resultados mostraram uma melhoria no monitoramento, o que foi acompanhado de um aumento da carga computacional. Para mitigar este problema, foi proposto um procedimento em que o segundo EKF é desligado quando uma melhoria no monitoramento não é obtida. Finalmente, um problema de otimização, em que são utilizadas todas as medidas obtidas, é resolvido. A função otimizada minimiza a diferença entre as medidas experimentais e estimadas. Resultados intermediários foram obtidos com esta metodologia, um tanto melhores do que os obtidos pela

primeira técnica e bem próximos dos resultados obtidos pela segunda formulação, mas o custo computacional novamente foi bastante elevado.

Sirohi e Choi (1996) estudaram o monitoramento de estados e parâmetros em linha para um processo contínuo de polimerização. O filtro de Kalman estendido é utilizado como técnica de monitoramento, com uma estrutura estendida para estimar os parâmetros de interesse. O estudo utilizou dados simulados a partir de um modelo para avaliar o estimador de estados. Os parâmetros chave estimados correspondem ao calor de reação, à distribuição de peso molecular e à densidade. Para sintonizar a covariância do processo e do sensor, nenhuma técnica em especial foi relatada. As matrizes foram utilizadas como parâmetros de ajuste manual com o objetivo de obter o comportamento desejado. foram apresentados bons resultados para as estimações teóricas de estados e parâmetros.

Ahn, Park e Rhee (1999) propuseram a estimação e o controle de um reator de polimerização contínuo, com o objetivo de controlar a conversão e a distribuição do peso molecular. Para facilitar o problema, um densímetro e um viscosímetro foram instalados para fornecer medidas auxiliares. O filtro de Kalman estendido foi utilizado como ferramenta de monitoramento e o controle preditivo não-linear como estratégia de controle. As variáveis manipuladas foram a vazão e a temperatura da camisa. Para realizar as avaliações experimentais, as matrizes de covariância foram sintonizadas por tentativa e erro. Os resultados mostraram um bom desempenho para o objetivo proposto, e um desempenho muito superior a um PID.

Prasad *et al.* (2002) avaliaram teoricamente uma estratégia de controle preditivo não-linear e estimação para um reator de polimerização de estireno. Para as estimações foi utilizado o filtro estendido de Kalman considerando medidas rápidas e lentas na estrutura (*multirate*). As propriedades a serem controladas, que não eram diretamente medidas, foram a distribuição de peso molecular e o índice de polidispersidade. O EKF *multirate* e a estrutura de controle apresentaram boa controlabilidade na presença de perturbações. A comparação feita com o EKF simples, ou seja, considerando unicamente as medidas rápidas, mostrou a

superioridade do EKF *multirate*. Nenhuma técnica de estimação foi utilizada para sintonizar a covariância do processo e as medidas.

Lima *et al.* (2012) implementaram um filtro de Kalman estendido de ordem reduzida num processo de copolimerização com covariância sintonizada por meio de uma técnica desenvolvida anteriormente pelos autores (ALS, Odelson *et al.* 2006). O modelo do processo é composto por 41 estados e 17 variáveis medidas. O principal objetivo foi conseguir estimar um processo composto por estados fracamente observáveis em um sistema de grandes dimensões, projetar uma estrutura mínima que represente as perturbações do processo e, finalmente, mostrar os benefícios de estimar as covariâncias do processo e das medidas através de uma técnica apropriada.

3.2 FILTRO DE KALMAN *UNSCENTED* (UKF)

Comparado com o EKF, o UKF é um estimador de estados relativamente novo. A primeira publicação data de meados dos anos noventa, originalmente proposto por Julier e Uhlmann (1997), intitulado: *New extension of the Kalman filter to nonlinear systems*. Um destaque que pode ser creditado a este trabalho está no número de citações, atualmente da ordem de 2000. Em relação às áreas de impacto, alguns campos que têm feito uso do UKF nos mais diversos sistemas, são: ciências da computação, medicina, engenharia elétrica, mecânica, aeroespacial, ambiental, acústica, entre muitas outras. No caso da Engenharia Química, a primeira implementação data de Romanenko e Castro (2004), cujo trabalho será analisado posteriormente.

Embora o EKF seja o estimador de estados mais amplamente utilizado na literatura, existem opiniões contraditórias a respeito do seu desempenho. O UKF surgiu como alternativa viável, principalmente por ser baseado em outros princípios. O UKF é capaz de aproximar também a função de densidade de probabilidade a *posteriori*, tais como a Gaussiana, mas usa pontos determinísticos Wan e Merwe (2000). Além

disso, o UKF evita o cálculo do Jacobiano do sistema (das sensibilidades). Algumas comparações teóricas têm sido feitas com o EKF. A opinião geral indica melhor desempenho do UKF (Kandepu, Foss eImsland, 2008; Qu e Hahn, 2009; Romanenko, Santos e Afonso, 2004).

No trabalho de Chowdhary e Jategaonkar (2010) pode-se encontrar a formulação explícita do UKF para um sistema aumentado dos parâmetros, nos ruídos do processo e das medidas. Inicialmente, a formulação do estimador de estados UKF é apresentada de acordo com o equacionamento do sistema (40). Para finalizar, a formulação do UKF é reduzida para o sistema de equações (23), que considera o ruído do processo e das medidas aditivos.

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k, p_k, w_k\right); \quad x(0) = x_0 \\ y_k = h\left(\mathbf{x}_k, p_k, v_k\right) \end{cases} \tag{40}$$

Para iniciar, define-se um novo vetor de estados aumentado nos parâmetros, nos ruídos do processo e das medidas:

$$\mathbf{x}_k^a = \begin{bmatrix} x_k^T & p_k^T & w_k^T & v_k^T \end{bmatrix}^T \tag{41}$$

Em que o sobrescrito "a" denota que se trata de um vetor aumentado. A dimensão do vetor $\mathbf{x}^a$ é igual a $n_a = n_x + n_p + n_w + n_v$. A dimensão do vetor aumentado é igual à soma das dimensões dos vetores de estados, parâmetros, ruído do processo e das medidas. A condição inicial do sistema fica:

$$\mathbf{x}_0^a = \begin{bmatrix} x_0^T & p_0^T & 0 & 0 \end{bmatrix}^T \tag{42}$$

A matriz de covariância aumentada é definida por:

$$P_k^a = \begin{bmatrix} P_x & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P_p & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R \end{bmatrix} \tag{43}$$

Uma vez definidas as matrizes aumentadas dos estados e da covariância, inicia-se um processo iterativo, composto de três etapas: 1) cálculo dos pontos determinísticos (também conhecido como *sigma points*), 2) etapa de predição e 3) etapa de atualização-correção. Os pontos determinísticos seguem a seguinte formulação:

$$\hat{\chi}_{k-1/k-1}^a = [\hat{x}_{k-1/k-1}^a \quad \hat{x}_{k-1/k-1}^a + \zeta\sqrt{\hat{P}_{k-1/k-1}^a} \quad \hat{x}_{k-1/k-1}^a - \zeta\sqrt{\hat{P}_{k-1/k-1}^a}] \tag{44}$$

$$\hat{\chi}^a = \begin{bmatrix} \tilde{\chi}^x & \tilde{\chi}^w & \tilde{\chi}^v \end{bmatrix}^T \tag{45}$$

$$\zeta = \alpha^2 (n_a + \kappa) - n_a \tag{46}$$

Neste caso, $\tilde{\chi}_{k,i}^x$ corresponde aos pontos determinísticos dos estados e parâmetros. A constante α determina como são distribuídos os pontos determinísticos em torno do estado $\mathbf{x}^a$ e é sintonizada no intervalo de 0.0001 a 1. O parâmetro $\kappa = 3 - n$ é utilizada para sintonizar o grau de precisão do estimador. Para calcular os pontos determinísticos a raiz quadrada da matriz deve ser calculada, $\sqrt{\hat{P}_k^a}$, para isso, a de composição de Cholesky é utilizada neste trabalho.

Etapa de predição

A etapa de predição é iniciada avaliando-se os pontos determinísticos ou *sigma points* através da função não-linear:

$$\hat{\chi}_{k/k-1}^a = \mathbf{f}\left(\tilde{\chi}_{k-1/k-1,}^x \tilde{\chi}_{k-1/k-1}^w\right) \tag{47}$$

Após a determinação destes pontos, obtém-se a predição dos estados e da covariância, usando os respectivos pesos dos pontos determinísticos (W), que são posteriormente descritos em maiores detalhes:

$$\tilde{x}^{a}_{k/k-1} = \sum_{i=1}^{2n^{a}+1} W_i^{m} \hat{\chi}^{a}_{k/k-1} \tag{48}$$

$$P_{k/k-1} = \sum_{i=1}^{2n^{a}+1} W_i^{c} [\tilde{\chi}^{x}_{i,k/k-1} - \tilde{x}_{k/k-1}][\tilde{\chi}^{x}_{i,k/k-1} - \tilde{x}_{k/k-1}]^{T} \tag{49}$$

Etapa de atualização-correção

A mesma operação é implementada na função das medidas, com os pontos determinísticos correspondentes:

$$\gamma_k = h\left(\tilde{\chi}^{x}_{k/k-1,}\tilde{\chi}^{v}_{k/k-1}\right) \tag{50}$$

$$\tilde{y}_k = \sum_{i=1}^{2n^{a}+1} W_i^{m} \gamma_{i,k} \tag{51}$$

$$P_{\tilde{y}\tilde{y}} = \sum_{i=1}^{2n^{a}+1} W_i^{c} [\gamma_{i,k} - \tilde{y}_k][\gamma_{i,k} - \tilde{y}_k]^{T} \tag{52}$$

$$P_{\tilde{x}\tilde{y}} = \sum_{i=1}^{2n^{a}+1} W_i^{c} [\tilde{\chi}^{x}_{i,k/k-1} - \tilde{x}_{k/k-1}][\gamma_{i,k} - \tilde{y}_k]^{T} \tag{53}$$

Finalmente o UKF segue a estrutura clássica do filtro de Kalman:

$$\boldsymbol{K_k} = \boldsymbol{P_{\tilde{x}\tilde{y}}}\ \boldsymbol{P_{\tilde{y}\tilde{y}}^{-1}} \tag{54}$$

$$\hat{x}_{k/k} = \tilde{x}_{k/k-1} + K_k\left(y_k - \tilde{y}_k\right) \tag{55}$$

$$\hat{P}_{k/k} = \tilde{P}_{k/k-1} - K_k P_{\tilde{y}\tilde{y}} K_k^T \tag{56}$$

No passo de estimação seguinte, volta-se à equação (44), e repete-se todo o processo novamente até completar o horizonte de estimação.

Os pesos dos pontos determinísticos são definidos por:

$$W_0^m = \lambda / (n_a + \lambda) \tag{57}$$

$$W_0^c = \lambda / (n_a + \lambda) + (1 - \alpha^2 + \beta) \tag{58}$$

$$W_i^c = W_i^m = 1 / \{2(n_a + \lambda)\}, \quad i = 2,3,4..2n_a + 1 \tag{59}$$

$$\lambda = \alpha^2 \left(\sqrt{n_a} + \kappa\right) - n_a \tag{60}$$

A constante β é utilizada para incorporar informação da distribuição de probabilidade dos estados do processo, para o cálculo dos pesos dos pontos determinísticos da covariância (W). Para distribuições Gaussianas, $\beta = 2$. Para o caso de ruídos aditivos no processo e nas medidas, ou seja, seguindo o sistema de equações (23), segue-se a mesma metodologia (eqs. (41) a (60)), definindo o estado aumentado por $\mathbf{x}_k^a = \begin{bmatrix} x_k^T & p_k^T \end{bmatrix}^T$, e consequentemente, redimensionando todas as matrizes para considerar só os estados do sistema e os parâmetros. Para levar em conta Q e R, simplesmente adicionam-se estes termos ao lado direito das eq. (49) e (52).

$$P_{k/k-1} = \sum_{i=1}^{2n^a+1} W_i^c [\tilde{\chi}_{i,k/k-1}^x - \tilde{x}_{k/k-1}][\tilde{\chi}_{i,k/k-1}^x - \tilde{x}_{k/k-1}]^T + Q \tag{61}$$

$$P_{\tilde{y}\tilde{y}} = \sum_{i=1}^{2n^a+1} W_i^c [\gamma_{i,k} - \tilde{y}_k][\gamma_{i,k} - \tilde{y}_k]^T + R \tag{62}$$

3.2.1 Aplicações do UKF em polimerização e na Engenharia Química.

Para o problema de monitoramento de uma reação de polimerização com o UKF, não existem muitos trabalhos que considerem a estimação de estados e de propriedades poliméricas. Além disso, na maioria dos trabalhos que avaliam o UKF, foram analisados dados simulados e sem erro no modelo do processo, ou seja, o mesmo modelo utilizado para gerar os dados simulados foi o utilizado para realizar as estimativas no algoritmo do estimador de estado. A seguir, são apresentados alguns artigos relevantes em que o sistema de estudo é uma reação de polimerização ou alguma aplicação relevante em Engenharia Química.

Romanenko e Castro (2004) apresentaram o que pode ser a primeira aplicação do UKF em Engenharia Química. Os estimadores de estados são implementados diretamente em um reator teórico onde acontece uma reação irreversível altamente exotérmica $A \rightarrow B$. Um detalhe interessante do problema de monitoramento está no número de estados medidos, pois, dos quatro estados estimados, três são medidos. As simulações mostraram a superioridade do UKF sobre o EKF, já que o UKF não tem uma etapa de linearização do modelo, e portanto o UKF pode ser utilizado nas mais diversas condições. Em alguns casos, como foi mostrado no trabalho, o EKF divergiu, lembrando que as simulações foram feitas utilizando um modelo perfeito do processo, ou seja, as melhores condições de operação foram fornecidas aos filtros para analisar o seu desempenho, sem contar que a maioria dos estados foi medida. Finalmente, nenhuma técnica de sintonia foi utilizada para o ruído do processo e do sensor.

Dando continuidade ao trabalho apresentado previamente, Romanenko, Santos e Afonso (2004) compararam o UKF e o EKF em um sistema onde acontece uma reação ácido-base. Ao contrário do trabalho anterior, o modelo do sensor não é trivial, já que neste caso, a única variável medida é o potencial de hidrogênio iônico

(pH). Por isso, um modelo deve ser incluído para relacionar a concentração de H^+ e o valor indicado de pH, para poder realizar o monitoramento. Novamente, o UKF apresentou um desempenho superior quando comparado com o EKF, para um processo químico em que uma forte não-linearidade está presente no modelo do sensor. O erro quadrático médio do UKF foi menor em todos os casos analisados, por exemplo, quando foi considerado o conhecimento perfeito do modelo do processo ou com quando foi considerado um pequeno erro no modelo. Os resultados foram analisados com dados simulados e nenhum estudo foi feito para a estimativa da covariância.

Vachhani, Narasimhan e Rengaswamy (2006) combinaram a técnica UKF com o *Recursive Nonlinear Dynamic Data Reconciliation* (RNDDR) para obter a técnica *Unscented Recursive Nonlinear Dynamic Data Reconciliation* (URNDDR). O problema consiste em que a técnica RNDDR é baseada no EKF, por isso, linearizações devem ser feitas em cada instante de estimação. Para evitar isto, o UKF é proposto como uma técnica alternativa de estimação para o RNDDR. Uma das grandes vantagens do RNDDR está em garantir que os estados respeitem as restrições impostas pelo usuário. A formulação do RNDDR curiosamente segue uma estrutura muito semelhante à do MHE. Nos resultados foram mostrados vários exemplos de aplicação na Engenharia Química, em especial, em um dos casos, a estrutura tradicional do UKF, falha ao estimar, sendo que o estimador diverge. Quando o RNDDR é implementado as estimações melhoram, mas nos instantes iniciais as estimações apresentam algumas oscilações, porque a técnica não considera restrições no cálculo da covariância. Finalmente segundo os autores, a nova proposta, o URNDDR, consegue resolver todos os problemas presentes nas metodologias anteriores e obter excelentes estimativas dos estados.

Kandepu, Foss e Imsland (2008) propuseram uma extensão do UKF na qual é possível considerar restrições nos estados, por exemplo, com a nova formulação é possível definir que os estados da concentração não possuam estimações negativas ao longo do monitoramento. Os resultados dos quatro exemplos analisados mostraram que o UKF teve, em comparação com o EKF com a mesma sintonia, um

desempenho superior, seja em simulações de Monte Carlo ou de análise de sensibilidade em relação à condição inicial do sistema. Igual conclusão foi obtida no caso da formulação que considera restrições nos estados para o UKF. Além disso, os autores consideram que o UKF com restrições na formulação pode ser uma alternativa ao MHE, já que o custo computacional é muito inferior.

Kolås, Foss e Schei (2009) apresentaram uma revisão das diferentes estruturas disponíveis do UKF e uma metodologia para adicionar restrições aos estados nas diferentes formulações do UKF, comparando o com o filtro de Kalman estendido. As formulações do UKF apresentadas foram: UKF com ruído do processo e do sensor aditivos na função do sistema; UKF adicionando o ruído do processo na covariância atualizada; UKF incorporando o ruído do processo e das medidas na covariância atualizada e uma reformulação proposta pelos autores. Os resultados mostraram que adicionar complexidade na formulação tem consequência sobre o custo computacional, mas também um aumento na qualidade da estimação. Igualmente, adicionar restrições ao sistema não foi uma tarefa trivial, já que em alguns casos é possível que esta metodologia introduza singularidades ao problema.

Teixeira *et al.* (2010) compararam diversos estimadores de estados baseados no UKF, em que o objetivo era analisar o efeito das restrições e do erro da condição inicial nas estimativas das diferentes formulações. Para isso, dois exemplos ilustrativos de processos químicos foram utilizados. Para a análise, um estudo de Monte Carlo foi realizado com cem realizações, e o erro médio quadrático foi utilizado como índice de desempenho. Os resultados mostraram que as formulações que utilizaram a versão com restrições foram muito superiores ao UKF. Quando os estimadores foram analisados supondo um conhecimento perfeito da condição inicial do sistema, os estimadores mostraram desempenho semelhante, mas quando um erro foi introduzido na condição inicial, o UKF violam as restrições físicas do processo, estimando o estado correspondente à concentração com valores negativos.

Mandela *et al.* (2010) consideraram a formulação dos estimadores de estados EKF e UKF para sistemas de equações diferenciais e algébricas. Na formulação do EKF

pode-se considerar equações diferenciais e algébricas para a função da medida. No caso do UKF, a formulação apresentada só considera sistemas diferenciais e algébricos semiexplícitos de índice 1. O desempenho das novas formulações dos estimadores de estados foi avaliado em dois exemplos teóricos. A mesma sintonia da covariância foi utilizada para comparar os resultados, mas não foi encontrada informação de como sintonizar as covariâncias para sistemas de equações diferenciais e algébricas, também não foi utilizado nenhum exemplo com equações diferenciais nas medidas. Mandela *et al.* (2012) estenderam a técnica URNDDR para resolver os dois seguintes problemas: casos em que existem restrições não-lineares e inequações como restrições, e os aspectos técnicos do tempo computacional da técnica URNDDR. Uma nova técnica foi proposta intitulada: *Constrained Unscented Recursive Estimator* (CURE) em que os problemas do URNDDR pretendem ser solucionados. São analisados três exemplos. No primeiro, fica muito clara a redução do tempo computacional obtido pela técnica CURE em comparação com o URNDDR. No segundo exemplo é adicionada uma restrição não convexa, impedindo a comparação com as outras técnicas, e novamente as estimações responderam positivamente quando comparado com o estado verdadeiro do sistema. No exemplo final, uma torre de destilação reativa é analisada, a qual contém dois reagentes, duas correntes de alimentação, 22 pratos, um reboiler parcial e um condensador total. Neste caso a restrição a ser respeitada é que a soma da concentração molar de todos os componentes deve ser igual a um em todos os pratos. O modelo final obtido tem um conjunto de equações diferenciais e algébricas que foi convertido a um sistema de equações diferenciais ordinárias. Novamente, bons resultados foram obtidos nas estimações apresentadas com a nova técnica CURE.

Galdeano, Asteasuain e Sánchez (2011) compararam diferentes estimadores de estados baseados UKF em um processo contínuo de polimerização com estireno e numa copolimerização de acetato de vinila - metacrilato de metila. Os estimadores de estados que são encontrados no trabalho são a versão do UKF com restrições, o *Unscented Recursive Nonlinear Dynamic Data Reconciliation* (URNDDR) e, além deste conjunto, o tradicional filtro de Kalman estendido. As formulações dos estimadores anteriores não foram consideradas na sua forma clássica, ou seja,

considerando apenas medidas rápidas (ex. temperatura). Todos os estimadores de estados foram comparados na formulação *multirate*. A medida lenta utilizada no trabalho foi a distribuição de peso molecular. Os resultados mostraram que um tempo longo de amostragem no estado medido lento, deteriorou a qualidade das estimativas nos processos de polimerização. Um maior tempo computacional é necessário. Entre os estimadores de estados analisados, o UKF é o candidato mais forte para ser também implementado para o monitoramento em linha de processos de polimerização em condições industrias. Os resultados analisados no trabalho foram baseados no analise de dados simulados e nenhuma técnica de estimação de covariância foi utilizada.

3.3 MOVING HORIZON ESTIMATION (MHE)

Moving Horizon Estimation é um método de estimação de estados que pode considerar restrições na sua formulação, tendo sido objeto de estudo para os mais diversos fins (Rao e Rawlings, 2002; Zavala, Laird e Biegler, 2008). Ao contrário dos estimadores recursivos (ex. EKF e UKF), o MHE é baseado em um problema de otimização quadrático que considera uma janela deslizantede estimação (ver Figura 3).

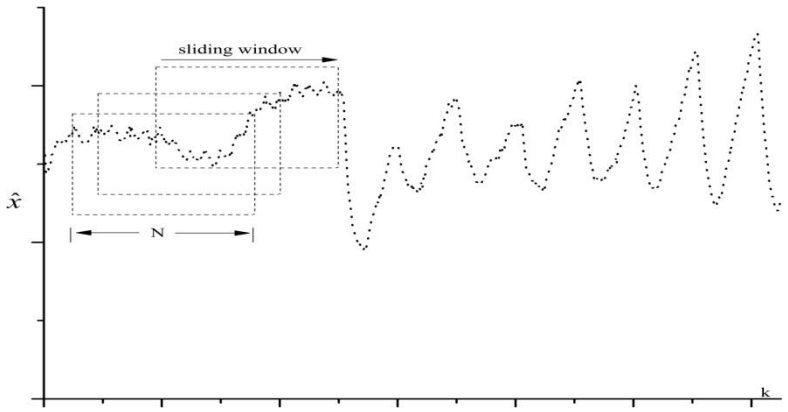

Figura 3. Estratégia do estimador de estados de janela deslizante (MHE)

Inicialmente, se considera-se o problema de otimização com todas as medidas disponíveis, para estimar as trajetórias dos estados, em um determinado momento a otimização ficaria intratável, impossível de resolver em tempo computacional hábil. Para contornar este problema, podem-se considerar apenas as últimas N medidas para obter uma estimação dos estados, como se fosse uma janela móvel de comprimento fixo, de modo que, em cada instante de operação k, quando houver uma nova medida disponível, a janela avança um instante de tempo e repete-se a otimização, levando a um problema de otimização de mínimos quadrados.

Claramente, uma das consequências de implementar o MHE repercute no tempo computacional, já que é preciso resolver um problema de otimização a cada instante de operação, algo extremamente mais custoso do que os estimadores recursivos apresentados previamente. Além disso, Ungarala, Li e Chen (2008) adverte que a hipótese de que o processo siga uma distribuição Gaussiana pode não ser respeitado por sistemas não-lineares. A seguir apresenta-se o equacionamento do MHE, através de uma interpretação probabilista. O procedimento com mais detalhes pode ser encontrado nas seguintes referencias de Rao e Rawlings (2002) e López-Negrete (2011).

Considera-se inicialmente a probabilidade condicional dos seguintes estados $\{x_0 ... x_k\}$ dadas as observações $\{y_0, ..., y_k\}$. Aplicando-se o teorema de Bayes, obtem-se:

$$p\left(x_0 ... x_k \mid y_0, ..., y_k\right) = \frac{p\left(y_0, ..., y_k \mid x_0 ... x_k\right) p\left(x_0 ... x_k\right)}{p\left(y_0, ..., y_k\right)} = \frac{p\left(Y_0^k \mid X_0^k\right) p\left(X_0^k\right)}{p\left(Y_0^k\right)} \tag{63}$$

Querendo resolver o seguinte problema

$$\arg \max_{\{x_0, ..., x_k\}} p\left(X_0^k \mid Y_0^k\right)$$

Para poder resolver isto, é necessário implementar as seguintes suposições: o processo seja Gaussiano, que as funções do sistemas e a medição sejam duplamente diferenciáveis e não singulares, que os ruídos sejam mutuamente independentes e aditivos, e finalmente, unicamente são considerados os últimos N pontos de estimação no problema de otimização (ver Rao e Rawlings (2002)). Sendo assim será obtido o seguinte problema de otimização:

$$\psi\left(x_0,...,x_{k+1}\right)=\Phi\left(x_{k-N}\right)+\frac{1}{2}\sum_{l=k-N}^{l=k}\left\|y_l-h\left(x_l\right)\right\|_{R^{-1}}^2+\frac{1}{2}\sum_{l=N}^{l=k-1}\left\|x_{l+1}-f\left(x_l\right)\right\|_{Q^{-1}}^2 \tag{64}$$

$$\Phi\left(x_{k-N}\right)=\left\{\begin{array}{l}\arg\min\limits_{\{x_0,...,x_{k-N}\}}\frac{1}{2}\left(x_0-\hat{x}_0\right)^T\prod\nolimits_0^{-1}\left(x_0-\hat{x}_0\right)+\frac{1}{2}\sum\limits_{l=0}^{l=k-N-1}v_l^T R^{-1}v_l \\ \qquad\qquad+\frac{1}{2}\sum\limits_{l=0}^{l=k-N-1}w_l^T Q^{-1}w_l \\ s.a \\ x_{l+1}=f\left(x_l\right)+w_l \\ y_l=h\left(x_l\right)+v_l \\ \end{array}\right\} \tag{65}$$

O termo Φ é chamado do *arrival cost*, o qual representa toda a informação que não foi considerada na janela de estimação (N). Uma prática comum para aproximar o *arrival cost* é por meio da seguinte substituição:

$$\Phi\left(x_{k-N}\right)=\frac{1}{2}\left\|x_{k-N}-\hat{x}_{k-N}\right\|_{\Pi_{k-N}^{-1}}^2$$

Sendo $\hat{x}_{k-N}$ uma predição do modelo e do estimador de estados. A covariância Π_{k-N} é calculada utilizando uma propagação como foi apresentado anteriormente com o EKF. Finalmente a formulação do MHE fica:

$$
\begin{aligned}
&\min_{x_{k-N},\ldots,x_k} \Phi\left(x_{k-N}\right)+\frac{1}{2}\sum_{l=k-N}^{l=k}\left\|y_l-h\left(x_l\right)\right\|_{R^{-1}}^2+\frac{1}{2}\sum_{l=N}^{l=k-1}\left\|x_{l+1}-f\left(x_l\right)\right\|_{Q^{-1}}^2 \\
&s.a \\
&x_{l+1}=f\left(x_l\right)+w_l \\
&y_l=h\left(x_l\right)+v_l \\
&x_l^{\min}\le x_l\le x_l^{\max}
\end{aligned}
\tag{66}
$$

Ungarala (2009) apresentou uma revisão das técnicas recursivas disponíveis que podem ser implementadas no *arrival cost* do MHE, entre as técnicas analisadas estão: EKF, UKF, *Particle Filter* (PF) e *Cell Filter* (CF). Um estudo de Monte Carlo foi realizado, cobrindo os seguintes casos: condição inicial exata, condição inicial desconhecida e erro no modelo do estimador. Diversos resultados foram obtidos e tabelados, analisando também o efeito do tamanho da janela de estimação no MHE. Na conclusão do autor, o trabalho mostrou que o EKF não é a melhor opção para ser implementado no *arrival cost*.

3.3.1 Aplicações do MHE na polimerização e na Engenharia Química

As implementações do MHE para processo de polimerização são muito reduzidas. Por outro lado, podem-se encontrar muitos avanços na estrutura do MHE, e no acoplamento com malhas de controle. Na continuação serão apresentados alguns artigos relevantes para o presente trabalho.

Zavala, Laird e Biegler (2008) desenvolveram uma estratégia de solução para o problema de otimização do MHE a partir dos últimos avanços em programação não-linear e de conceitos de sensibilidade. A motivação do trabalho veio do pouco impacto que esta técnica na indústria teve de processos químicos até então. Isso ocorre, principalmente, por que ela é difícil de implementar em tempo real. Para

mostrar o desempenho da nova metodologia, que resultou numa versão rápida do problema de otimização do MHE tradicional, dois exemplos de grandes dimensões foram analisados. Vários cenários foram analisados, permitindo concluir que, além de conseguir reduzir o tempo computacional, a técnica é robusta na presença de ruído nas medições ou quando sujeito a perturbações em um dos parâmetros do modelo.

Zavala e Biegler (2009) implementaram o MHE em um reator multi zonas de baixa densidade (LDPE) de grandes dimensões. O modelo do processo consistia em 3 equações diferenciais parciais, 20 equações diferencias ordinárias e 500 equações algébricas para cada zona. O principal objetivo do artigo foi desenvolver uma estratégia computacional eficiente para um problema de estimação com dimensões tão significativas. Entre os passos mais importantes propostos na metodologia estão a estratégia de aquecimento do reator, a técnica de discretização do modelo, o algoritmo usado para resolver o sistema, neste caso, os autores utilizaram IPOPT, e a técnica de atualização da covariância, tendo sido empregada uma aproximação a partir do Hessiano do problema. Os resultados mostraram a viabilidade de implementação de estimação com o MHE em problemas de grandes dimensões.

Spivey, Hedengren e Edgar (2010) apresentaram uma aplicação industrial para a estimação do coeficiente de troca térmica global da camisa de um reator. Para o monitoramento utilizaram três estimadores: EKF, UKF e MHE. Por ser uma aplicação real da indústria, muitos detalhes não foram informados. Entre as características da implementação, podemos encontrar o seguintes detalhes: o *Arrival Cost* do MHE não foi considerado e os filtros não utilizam as mesmas matrizes de covariância nos estimadores. Também, não estão disponíveis informações referentes à sintonia dessas matrizes. Os resultados mostram as estimações de vários dias com três estimadores, porém não foi utilizada nenhuma técnica de validação externa para conferir os resultados. O EKF mostrou resultados discordantes com os obtidos com os outros filtros, o que não foi uma surpresa, já que as limitações do EKF são bem conhecidos. Na palavra dos autores, o MHE

mostrou um melhor desempenho que o UKF na sua versão com restrições, mas um custo computacional mais elevado.

Ibrahim *et al.* (2010) apresentaram uma aplicação do MHE para a rápida determinação de componentes poluentes em águas residuais. O trabalho realizou uma montagem experimental para validar as estimações, não tendo sido feita nenhuma extensão da técnica de estimação. Para comprovar a eficácia do MHE, a tradicional comparação com o EKF foi realizada. Os agentes poluentes de interesse a serem estimados foram o cromo (VI) e o cloreto de mercúrio (II). As matrizes de covariância foram sintonizadas por tentativa e erro a fim de obter o comportamento desejado. Os resultados mostraram a eficiência do monitoramento em linha usando o MHE. O EKF apresentou a estimação de concentrações negativas em alguns intervalos de tempo.

Kühl *et al.* (2011) reformularam a estrutura do MHE para considerar a estimação de estados e parâmetros, em dois casos diferentes, só com ruído nas medidas e outro com ruído nos estados (tradicional). A nova formulação consegue estimar sistemas compostos de equações diferencias ordinárias e algébricas. Para atualizar o *Arrival Cost*, um esquema foi desenvolvido baseado uma factorização QR. Para facilitar a implementação em linha, uma metodologia numérica foi aplicada para o estimador de estado proposto. Dois exemplos mostraram que a estrutura desenvolvida consegue melhorar o desempenho do monitoramento. O EKF também foi implementado para comparação. Em todos os cenários, o MHE consegue recuperar-se mais rapidamente de que o EKF de condições iniciais ruins. Para a formulação sem ruído de processo, o tempo computacional gasto no MHE é quase igual ao do EKF. No entanto, para a outra versão, o EKF consegue sem dúvida ser muito melhor em termos de tempo computacional.

Olanrewaju, Huang e Afacan (2012) estudaram teoricamente e experimentalmente o problema de monitoramento de uma torre de destilação com mudanças na dinâmica de operação ou com diferentes modos de operação. Entre os diferentes modos de operação que podem se encontrar numa coluna de destilação estão a partida de operação (*startup*), o estado estacionário e o desligamento (*shutdown*), entre outros.

O problema consiste em desenvolver uma metodologia que permita continuar monitorando o sistema durante a mudança de modo de operação, apesar das alterações de dinâmica, restrições e ruídos do sensor. Para realizar as estimações, o MHE foi escolhido e comparado com o EKF tradicional. Os resultados mostraram a habilidade de monitoramento da metodologia desenvolvida baseada no MHE, para a estimação de estados em modo de operação transitório. As matrizes de covariância foram sintonizadas por tentativa e erro a fim de obter o comportamento desejado.

López-Negrete e Biegler (2012) desenvolveram uma extensão do MHE, permitindo estimar sistemas que possuem medidas rápidas e lentas (*multirate*). Como já a mesma ideia foi apresentada anteriormente ao EKF e ao UKF, a novidade se encontra apenas na implementação no MHE. Dois casos de estudo foram considerados. O primeiro exemplo de aplicação considerado corresponde a um reator onde acontece uma polimerização. Neste caso, a medida rápida corresponde à temperatura, que foi medida a cada 10 minutos. Claramente, o tempo de amostragem da temperatura poderia ser menor, porém os autores escolheram esta frequência de tempo para reduzir o problema de otimização. Em relação à medida lenta, foi selecionada a distribuição do peso molecular, que foi medida a cada 20 minutos. Foram comparadas a estrutura tradicional do MHE (só medidas rápidas) com a versão *multirate* do MHE. Indiscutivelmente, os resultados mostram um melhor desempenho da nova formulação. Num segundo caso de aplicação, uma destilação binária é considerada, a estrutura da torre é composta por 40 pratos, um condensador total e um refervedor. O modelo resultante dos balanços de massa e energia, das equações de equilíbrio, da somatórias das frações molares, é um sistema de equações algébricas e diferenciais de índice 1. As medidas rápidas correspondem à temperatura e ao volume de líquido em cada prato. A medida lenta é à composição de leves no líquido e no vapor. Novamente, um melhor desempenho foi encontrado com o MHE *multirate*. A covariância foi aproximada utilizando a inversa do Hessiano do NLP.

3.4 OUTROS ESTIMADORES DE ESTADOS

O problema de estimação de estados é um assunto que tem chamado a atenção por décadas na comunidade cientifica. Na literatura, continuam surgindo variações e/ou implementações para sistemas não-lineares com as mais diversas opções na estrutura do estimador. Sem a pretensão de ser exaustivo, podem-se encontrar as seguintes opções:

- Estimadores sem restrições.

- Estimadores para sistemas de equações diferenciais ordinárias e algébricas (índice 1).

- Estimadores com restrições.

- Estimadores *multirate.*

- Estimadores baseados em otimização.

A seguir são apresentados brevemente outros dois estimadores de estados que estão disponíveis na literatura, *cell filter* (CF) e o *Particle Filter* (PF). Apesar de não terem sido utilizados neste trabalho para os problemas propostos, podem ser de grande interesse para uma futura implementação ou extensão, já que pouco ou nada tem sido feito na área de polimerização com estes estimadores e algumas extensões ainda continuam em aberto. O CF por exemplo não tem sido considerado para sistemas de equações diferenciais e algébricos e/ou sistemas que misturam medidas rápidas e lentas (*multirate*).

3.4.1 PARTICLE FILTER

Ao contrário do EKF, que precisa de uma linearização e de um Jacobiano em cada instante de operação, o filtro de partículas aproxima a função densidade de probabilidade por meio de um conjunto de partículas e seu peso associado:

$$p\left(x_k / y_{1:k}\right) \approx \sum_{i=1}^{N} w_k^j \delta\left(x_k - x_k^i\right) \tag{67}$$

em que $\delta(\bullet)$ é a função delta de Dirac e N é o número de partículas.

Um dos passos mais importantes desta técnica está na geração das partículas. Para isso, é preciso definir uma função de densidade $q\left(x_k / y_{1:k}\right)$ com a qual serão criadas as partículas x_k^i (por exemplo, uma função de distribuição Gaussiana). O peso fica definido da seguinte forma:

$$w_k^j \propto \frac{p\left(x_k^i / y_{1:k}\right)}{q\left(x_k^i / y_{1:k}\right)} \tag{68}$$

para o problema subsequente de estimação, no instante k, as partículas que aproximaram $p\left(x_{k-1} / y_{1:k-1}\right)$ passarão através da função de estados do sistema e será atualizada com a nova medida para aproximar $p\left(x_k / y_{1:k}\right)$ com y_k.

Com estas partículas e seu peso associado obtido anteriormente, a estimação do vetor $\hat{x}_k$, pode ser calculado assim:

$$\hat{x}_k = \sum_{i=1}^{N} w_k^j x_k^i \tag{69}$$

Os algoritmos e outros detalhes podem ser encontrados em Chen, Morris e Martin, (2005) e Shao, Huang e Lee (2010), entre outros.

Lang *et al.* (2007) realizaram uma comparação entre o EKF, o MHE e o PF para sistemas não-lineares com restrições. Dois exemplos foram analisados com dados simulados e o desempenho dos estimadores de estados foi representado através do erro médio quadrático e o custo computacional. Nos dois casos, janelas de 2, 5 e 10 foram analisadas e um total de 1000 e 2000 partículas foram testadas no PF. Em todos os casos, o erro de estimação dos estados mostrou um desempenho equiparável entre o MHE e o PF. Por outro lado, o EKF apresentou mais problemas e um erro muito mais elevado na estimação dos estados. No desempenho do custo computacional, o EKF mostrou o menor custo. Comparando o MHE e o PF, este último obteve um menor tempo de simulação, inclusive em comparação com ao MHE com uma janela de comprimento apenas igual a dois.

Shao, Huang e Lee (2010) apresentaram uma comparação do EKF, o UKF com e sem restrições, o MHE e diferentes formulações do PF (além de uma extensão) em três exemplos e dados simulados. Para o MHE foram analisados dois casos, com janelas de 2 e 6. Para o PF, o número de partículas correspondeu a 100, 200 e 500. Em geral, o MHE apresentou um melhor desempenho nas estimativas, inclusive com condições inicias ruins, mas o tempo computacional sempre foi superior. O PF mostrou um melhor desempenho do que o EKF e o UKF, mas com a violação de algumas restrições, sendo o tempo computacional sua única vantagem em comparação com o MHE. A nova versão do PF que combina a estrutura tradicional do estimador de estados com a otimização para incluir as restrições do sistema apresentou resultados muito atraentes no desempenho das estimativas e no custo computacional.

Chen, Morris e Martin (2005) implementaram o PF e o EKF para uma polimerização via radicais livres em batelada com metacrilato de metila. O modelo construído para o sistema contém 11 estados que fornecem informação para calcular o peso molecular médio mássico como o estado de maior interesse. Os resultados mostraram que inicializando o sistema com uma condição inicial errada, o PF alcança estimações mais robustas que as do EKF. Um estudo de Monte Carlo com 100 realizações permitiu construir uma tabela mostrando a grande vantagem de

implementar o PF em problemas altamente não lineares, como a polimerização. Um total de 200 partículas foi utilizado para este problema. Em outro caso de simulação, uma análise de variação de um parâmetro do modelo foi estudado. Neste caso, os dois filtros não conseguiram estimar com muito sucesso a trajetória do parâmetro, apenas conseguindo aproximar a tendência do mesmo, com um pior desempenho para o EKF.

Shenoy *et al.* (2013) compararam o UKF e uma combinação do UKF com o PF (UPF) num processo teórico de polimerização. O modelo utilizado para a análise corresponde a um processo de polimerização catalisado. O modelo considera as expressões cinéticas, os balanços de energia e de massa e um controle PID. As conclusões mostraram que o UPF permite obter melhores estimativas quando existem diferenças entre o modelo do processo e o modelo do estimador e também estimativas melhores que o UKF.

3.4.2 CELL FILTER

A ideia básica consiste em discretizar o espaço de estados numa vasta coleção de células. Depois de escolher a região de interesse, Ω, no espaço de estados, a região pode ser dividida em sub conjuntos $J_i \subset \Omega$ conectados, sendo que cada J_i é considerado como uma entidade indivisível. Cada célula pode ser identificada com um número inteiro de 1 a N_c.

Nos trabalhos de Ungarala, Chen e Li (2006), Ungarala, Li e Chen (2008) e Ungarala e Li (2009) pode-ser encontrar uma descrição detalhada do algoritmo e detalhes práticos para uma implementação em processos dinâmicos não-lineares. A seguir são apresentados alguns trabalhos pioneiros e algumas extensões na formulação do estimador de estados CF.

Ungarala, Chen e Li (2006) apresentaram um novo estimador de estados baseado na divisão do espaço de estados num conjunto de sub células, chamado de *cell filter*. A diferença dos outros filtros, é que ele não é baseado em aproximações lineares da função, ou uma otimização. A principal vantagem, segundo os autores, reside no fato de não ser necessário supor estruturas para o modelo, para a equação de medidas ou para a função de densidade de probabilidade dos estados. O estimador é um pouco mais lento que o EKF. Ungarala, Li e Chen (2008) estenderam o *cell filter* para uma versão com restrições (CCF). No trabalho analisaram um sistema linear e outro não linear, os quais foram comparados com filtro de Kalman linear, o EKF e o MHE. Em todos os exemplos, a nova versão do CCF apresentou um erro quadrático médio inferior aos outros estimadores de estados. Ungarala e Li (2009) propõem a combinação do CF com o controle preditivo, já que como argumentam os autores, alguns trabalhos já exploraram a combinação do MHE e dessa técnica de controle, mas esta última combinação exige a resolução de dois problemas de otimização em cada instante de amostragem. Os resultados mostraram a viabilidade da metodologia em sistemas de dimensões reduzidas.

Existem alguns outros estimadores de estados que estão disponíveis na literatura, entre os que podemos listar: *Cubatura Kalman Filter* (Arasaratnam *et al.* 2010) e *Ensemble Kalman filter*.

3.5 CONCLUSÕES

No presente capítulo foram apresentados os estimadores de estados que são utilizados ao longo deste trabalho. Adicionalmente, as aplicações de tais filtros no problema de monitoramento em linha também foram revisadas. Entre os principais detalhes, pode-se concluir que os novos estimadores não têm sido muito utilizados para avaliar o monitoramento em linha de processos de polimerização, e especialmente pouca atenção foi dedicada ao problema de estimação do coeficiente de troca térmica global e do calor de reação. A maioria dos trabalhos existentes na literatura aborda o problema com o EKF e observadores determinísticos, os quais apresentam alguns inconvenientes para a implementação em linha. Por exemplo, o EKF exige uma linearização e o cálculo de um Jacobiano, o que pode ser um inconveniente para sistemas altamente não-lineares e de grandes dimensões. Embora bons resultados particulares de monitoramento em linha podem ser obtidos com esta técnica, a sintonia não é robusta, já que uma sintonia não pode ser usada em outro experimento com mesmas características. Os trabalhos prévios com observadores determinísticos mostraram a necessidade de uma sintonia individualizada para cada experimento, isto pode ser observado no trabalho de Hirota (2009).

A revisão mostrou um panorama do que tem sido feito no problema de monitoramento em linha na polimerização. Pode-se observar muitos trabalhos que foram avaliados teoricamente, ou seja, as medidas do processo provêm de um modelo, que, muitas vezes, é o mesmo utilizado para realizar as estimações. Evidentemente, na prática é difícil obter um modelo que represente totalmente um sistema. Portanto, uma análise em condições reais de operação industrial expõe o estimador de estados a verdadeiros desafios. Um outro ponto está nas matrizes de covariância do processo e das medidas, pois a metodologia dominante para sintonizar tais matrizes em muitos trabalhos foi a tentativa e erro. No próximo capítulo este problema será analisado com mais detalhe.

Algumas oportunidades de novos avanços foram detectadas ao logo da revisão, a mais óbvia é analisar o monitoramento da polimerização em emulsão com as novas técnicas de estimação de estados, por exemplo, o UKF, o MHE e o *cell filter*. O problema da estimação simultânea do coeficiente de troca térmica global e o calor de reação mostram ser bons candidatos para uma abordagem inicial. Posteriormente podem ser adicionadas características da polimerização em maior detalhe, como o monitoramento da distribuição de pesos moleculares e de diâmetros das partículas. Por outro lado, embora a revisão não seja exaustiva e existam alguns trabalhos em sistemas de outra natureza, pouco tem sido explorado no monitoramento em linha com outras estruturas do sistema, ou seja, a maioria dos trabalhos utilizou como base de modelagem os sistemas representados por um conjunto de equações diferencias ordinárias. Em alguns casos, a representação em outras bases pode ser mais vantajosa. Por exemplo, os sistemas de equações diferencias ordinárias e algébricas e equações diferencias parciais são descrições naturais em sistemas de reações poliméricas. Finalmente, a estrutura do estimador pode ser habilitada ou estendida para os mais diversos fins. Por exemplo, o problema mais clássico na estimação de estados considera só um tipo de medida (caracterizada como rápida). O *cell filter* ainda não foi adaptado para considerar medidas rápidas e lentas. Embora Galdeano, Asteasuain e Sánchez (2011) tenha publicado um trabalho considerando o problema anteriormente citado no UKF, poucos detalhes foram apresentados para a implementação do UKF na versão *multi-rate*.

4 ESTIMADORES DE COVARIÂNCIA

Introdução

Como apresentado anteriormente, os estimadores de estados estocásticos exigem a definição dos parâmetros de distribuição. Mais concretamente, as matrizes de covariância do processo e das medidas (Q e R) devem ser sintonizadas. Por um lado, as estatísticas correspondentes às medidas podem ser facilmente calculadas a partir dos dados histórico das medidas. No entanto, como obter uma aproximação dessas grandezas para um estado não medido?

Considere o seguinte sistema não-linear descrito por um modelo discreto no tempo:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k, p_k\right) + Gw_k; \quad x(0) = x_0 \\ y_k = h\left(\mathbf{x}_k, p_k\right) + v_k \end{cases} \tag{70}$$

em que as variáveis têm o mesmo significado do capítulo 3 de estimadores de estados, sendo que $G \in \Re^{\left(n_p + n_x\right) \times n_w}$ representa o modelo de distúrbio do processo.

O problema de estimação de covariância pode ser definido em duas etapas. Numa primeira etapa, é preciso definir uma estrutura de perturbação do sistema, escolhendo os ruídos representativos do sistema. Numa segunda etapa, a estimação dos parâmetros de distribuição do processo e das medidas deve ser realizada por meio de algum método.

A seguir é apresentada uma revisão de algumas técnicas de estimação de covariâncias, é feita uma breve menção a uma técnica para estimar a estrutura do distúrbio e finalmente introduz-se a técnica utilizada para estimar as matrizes de covariância nos capítulos 8 e 9 de resultados.

A literatura relacionada com a estimação de covariâncias pode ser dividida em quatro categorias: bayesiana, *verossimilhança máxima*, *covariance matching* e *correlation tecniques* (Mehra, 1972). A metodologia bayesiana considera entre as incógnitas o estado atual e as covariâncias (Q e R) na função densidade de probabilidade condicional às observações, de forma similar ao problema que deve ser resolvido para os estimadores de estados recursivos, mas aumentando o problema com as variáveis Q e R. Essa técnica tem a desvantagem de ser computacionalmente custosa, inviabilizando aplicações em tempo real (Odelson, 2003). No entanto, alguns trabalhos têm abordado algumas maneiras de contornar este problema (Burkhafl e Bishop 1996). A metodologia verossimilhança máxima maximiza a função ($L(\theta)$) sendo $\theta = \{A, B, C, G, Q, R\}$, considerando um modelo em espaços de estados linear as únicas incógnitas são (Q e R). A técnica anterior tem a desvantagem de utilizar um esquema iterativo para resolver a otimização, a convergência não é garantida, ela é limitada para o caso diagonal (sem covariâncias cruzadas) e existe uma forte dependência dos resultados com a condição inicial do problema (Kashyap, 1970; Mehra, 1972; Odelson, 2003; Rajamani, 2007). A metodologia *covariance matching* faz uso da esperança residual das medidas para estimar as covariâncias do processo e das medidas. Entre os problemas detectados nessa técnica e em suas extensões, além de não haver garantia de convergência, em alguns casos é necessário conhecer *a priori* a covariância das medidas e pode ser necessária a adição de termos de correção (Leathrum, 1981; Li e Bar-Shalom, 1994; Odelson, 2003). Finalmente, a metodologia *correlation technique* baseia-se na ideia de que o resíduo das medidas contém a informação dos ruídos da planta. Os resíduos são correlacionados uns com outros para obter as covariâncias. Existem diferentes trabalhos que têm abordado essa estratégias para diversos fins (Carew e Bellanger, 1973; Mehra, 1972; Odelson, 2003). Uma comparação entre algumas *correlation techniques* pode ser encontrada no cap 2, pag 18 da tese de Rajamani (2007). A técnica de estimação de covariâncias implementada no presente trabalho é fundamentada na metodologia *correlation technique*. Além disso, segue os trabalhos pioneiros de Lima e Rawlings (2011); Odelson (2003); e Rajamani (2007) que desenvolveram uma técnica de estimação de covariâncias para sistemas

lineares e não-lineares, denominada *Autocovariance Least-Squares (*ALS). A técnica ALS consegue formular um problema de programação semidefinida para estimar as covariâncias. Para garantir a implementação da mesma é necessário estar sob condições de detectabilidade, estabilizabilidade e estado estacionário (Lima e Rawlings 2011). Finalmente, a técnica ALS pode ser aplicada para estimar tanto as matrizes completas de covariâncias ou somente os termos diagonais.

Rajamani e Rawlings (2009) desenvolveram uma metodologia para encontrar a estrutura mínima de G. A técnica ALS-SDP consegue estimar o número mínimo de ruídos independentes para a estrutura do distúrbio a partir de uma programação semidefinida e da minimização do posto da matriz G. No presente trabalho o número de ruídos considerados no sistema será definido pelo conhecimento adquirido a respeito do processo. Por esta razão, inicialmente todos os ruídos possíveis são considerados, posteriormente alguns ruídos são desativados até obter uma estrutura que atenda às hipóteses da técnica de covariância utilizada e se consiga estimar adequadamente todos os estados.

4.1 ESTIMAÇÃO DE COVARIÂNCIAS PARA SISTEMAS NÃO-LINEARES

Como naturalmente os sistemas em Engenharia Química são não-lineares, a técnica implementada neste trabalho considera a extensão do ALS para estimar as covariâncias do processo e das medidas para este tipo de sistema. A seguir é apresentado o desenvolvimento da técnica ALS para sistemas não-lineares com uma modificação numa suposição do algoritmo, que permite utilizar a metodologia para sistemas em batelada. Apresenta-se a metodologia de acordo com Rajamani (2007 cap. 7 pag. 135) e Lima *et al.* (2012) obtém-se.

Considera-se a seguinte estrutura para o modelo do sistema e das medidas:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k\right) + G\left(\mathbf{x}_k\right) w_k \\ y_k = h\left(\mathbf{x}_k\right) + v_k \end{cases} \tag{71}$$

Sendo $\mathbf{x} \in \Re^{n_x}$ o vetor de variáveis de estado, $y \in \Re^{n_y}$ o vetor de variáveis medidas. $w \in \Re^{n_w}$ e $v \in \Re^{n_v}$ representam os ruídos do processo e das medidas, respectivamente, os quais são considerados como de média zero, independentes e normalmente distribuídos, ou seja, $w \sim \mathcal{N}(0,Q)$ e $v \sim \mathcal{N}(0,R)$.

Considera-se a estimação utilizando o filtro estendido de Kalman a partir de uma condição inicial conveniente. O estimador de estados anterior fornece o ganho L_k, o qual pode ser armazenado e utilizado para cálculos futuros. As equações do estimador de estados são:

$$\begin{aligned} \hat{x}_{k+1/k} &= \mathbf{f}\left(\hat{x}_{k/k}, u_k\right) \\ \hat{x}_{k/k} &= \hat{x}_{k/k-1} + L_k\left(y_k - \hat{y}_{k/k-1}\right) \\ \hat{y}_{k/k-1} &= h\left(\hat{x}_{k/k-1}\right) \end{aligned} \tag{72}$$

A seguir, o negrito para o vetor de estados "$\mathbf{x}$" será omitido, ficando subentendido que o vetor é composto de vários estados.

Ao linearizar o modelo apresentado na equação (71) ao redor de $\left(\hat{x}_{k/k}\right)$, o sistema pode ser aproximado pelo seguinte sistema de equações:

$$x_{k+1} = A_k x_k + B_k u_k + G_k w_k \qquad y_k = C_k x_k + v_k \tag{73}$$

Sendo

$$A_k = \frac{\partial \mathbf{f}\left(x_k\right)}{\partial x_k}\Big|_{\left(\hat{x}_{k/k}\right)},\ C_k = \frac{\partial h\left(x_k\right)}{\partial x_k}\Big|_{\hat{x}_{k/k}},\ G_k = G\left(\hat{x}_{k/k}\right)$$

Da mesma maneira, o problema de estimação para o caso linear leva a :

$$\begin{aligned}
\hat{x}_{k+1/k} &= A_k \hat{x}_{k/k} + B_k u_k \\
\hat{x}_{k/k} &= \hat{x}_{k/k-1} + L_k \left(y_k - \hat{y}_{k/k-1} \right) \\
\hat{y}_{k/k-1} &= C_k \hat{x}_{k/k-1}
\end{aligned} \tag{74}$$

As predições dos estados estimados (eq (74)) da evolução dos estados linearizada (eq (73)), obtém-se o seguinte conjunto de equações:

$$\varepsilon_{k+1} \approx \underbrace{\left(A_k - A_k L_k C_k \right)}_{\bar{A}_k} \varepsilon_k + \underbrace{\left[G_k - A_k L_K \right]}_{\bar{G}_k} \underbrace{\begin{bmatrix} w_k \\ v_k \end{bmatrix}}_{\bar{w}_k}$$

$$\mathscr{Y} \approx C_k \varepsilon_k + v_k \tag{75}$$

Sendo que $\varepsilon_k = \left(x_k - \hat{x}_{k/k-1} \right)$ denota o erro da estimativa e $\mathscr{Y} = \left(y_k - \hat{y}_{k/k-1} \right)$ a sequência de inovação . Nas próximas operações será utilizada a seguinte notação para i ≥ j

$$\bar{A}_{[i,j]} = \bar{A}_i \bar{A}_{i-1} \ldots \bar{A}_{j+1} \bar{A}_j$$

e $\bar{A}_{[i,j]} = I$ para i < j

Iniciando a evolução das equações a partir de uma condição inicial arbitrária ε_0 e t_0 , e considerando a evolução da equação (75) obtém-se:

$$\mathscr{Y}_k = C_k \left(\bar{A}_{[k-1,0]} \right) \varepsilon_0 + C_k \left(\bar{A}_{[k-1,1]} \bar{G}_0 \bar{w}_0 + \bar{A}_{[k-1,2]} \bar{G}_1 \bar{w}_1 + \ldots + .\bar{G}_{k-1} \bar{w}_{k-1} \right) + v_k$$

$$\mathscr{Y}_{k+j} = C_{k+j} \left(\bar{A}_{[k+j-1,0]} \right) \varepsilon_0 + C_{k+j} \left(\bar{A}_{[k+j-1,1]} \bar{G}_0 \bar{w}_0 + \bar{A}_{[k+j-1,2]} \bar{G}_1 \bar{w}_1 + \ldots + .\bar{G}_{k+j-1} \bar{w}_{k+j-1} \right) + v_{k+j} \tag{76}$$

sendo $\bar{w}_k = \begin{bmatrix} w_k \\ v_k \end{bmatrix}$ e a covariância é dada por $\mathcal{Q} = \begin{bmatrix} Q & 0 \\ 0 & R \end{bmatrix}$.

Suposição 1. O termo em ε_0 na equação (76) pode ser desconsiderado na prática, se a condição inicial do sistema é conhecida. Isso é particularmente comum em processos em batelada. Implementando a atual suposição na equação (76) chega-se a:

$$
\begin{aligned}
E\left[\mathcal{Y}_k \mathcal{Y}_k^{'}\right] &= C_k \left[\bar{A}_{[k-1,1]}\bar{G}_0 \ \ldots \ \bar{G}_{k-1}\right] \\
&\quad \times \bigoplus_{i=1}^{k} \mathcal{Q}\left[\bar{A}_{[k-1,1]}\bar{G}_0 \ \ldots \ \bar{G}_{k-1}\right]^{'} C_k^{'} + R
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
E\left[\mathcal{Y}_{k+j} \mathcal{Y}_k^{'}\right] &= C_{k+j} \left[\bar{A}_{[k+j-1,1]}\bar{G}_0 \ \ldots \ \bar{A}_{[k+j-1,k]}\bar{G}_{k-1}\right] \\
&\quad \times \bigoplus_{i=1}^{k} \mathcal{Q}\left[\bar{A}_{[k-1,1]}\bar{G}_0 \ \ldots \ \bar{G}_{k-1}\right]^{'} C_k^{'} \\
&\quad - C_{k+j}\left(\bar{A}_{[k+j-1,k+1]}\right) A_k L_k R
\end{aligned}
\tag{77}
$$

Sendo

$$
\bigoplus_{i=1}^{k} \mathcal{Q} = \left(I_k \otimes \mathcal{Q}\right)
$$

Considerando-se a esperança para a seguinte matriz de autocovariância em diferentes instantes numa janela N

$$
\mathcal{R}_k\left(N\right) = E\begin{bmatrix} \mathcal{Y}_k \mathcal{Y}_k^{'} \\ \vdots \\ \mathcal{Y}_{k+N-1} \mathcal{Y}_k^{'} \end{bmatrix}
\tag{78}
$$

Utilizando as equações (76) e (78), obtém-se (No apêndice podem ser encontradas algumas propriedades da operação de soma direta e do produto de Kronecker, necessárias nessa passagem):

$$\mathscr{R}_k(N) = \underbrace{\begin{bmatrix} I_p \\ -C_{k+1}A_kL_k \\ \vdots \\ -C_{k+N-1}\left(A_{[k+N-2,k+1]}\right)A_kL_k \end{bmatrix}}_{\Psi_1} R + \Gamma\Omega_1 \overset{k}{\underset{i=1}{\oplus}} Q\Omega_1^{'}\Gamma_1^{'} + \Gamma\Omega_2 \overset{k}{\underset{i=1}{\oplus}} R\Omega_2^{'}\Gamma_1^{'} \tag{79}$$

Sendo as matrizes anteriores definidas adequadamente por:

$$\Gamma = \begin{bmatrix} C_k\left(\bar{A}_{[k-1,1]}\right) & \cdots & C_k \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{k+N-1}\left(\bar{A}_{[k+N-2,1]}\right) & \cdots & C_{k+N-1}\left(\bar{A}_{[k+N-2,k]}\right) \end{bmatrix} \tag{80}$$

e

$$\Omega_1 = \begin{bmatrix} G_0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & G_{k-1} \end{bmatrix} \tag{81}$$

$$\Omega_2 = \begin{bmatrix} -A_0L_0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & -A_{k-1}L_{k-1} \end{bmatrix}$$

$$\Gamma_1^{'} = \begin{bmatrix} \left(\bar{A}_{[k-1,1]}\right)^{'} C_k^{'} \\ \vdots \\ C_k^{'} \end{bmatrix} \tag{82}$$

Para denotar a vetorização dessas matrizes, será utilizado o subscrito “s”, transformando-as em vetores (ver propriedade abaixo). Implementando esta operação na equação (79) obtem-se:

$$\left[\mathscr{R}_k(N)\right]_s = \left(\Gamma_1\Omega_1 \otimes \Gamma\ \Omega_1\right)\mathcal{I}_{g,k}\left(Q\right)_s + \left[\left(\Gamma_1\Omega_2 \otimes \Gamma\ \Omega_2\right)\mathcal{I}_{p,k} + I_p \otimes \Psi_1\right]\left(R\right)_s \tag{83}$$

Sendo $\mathcal{I}_{g,k} \in \mathbb{R}^{(s)^2 \times s^2}$ uma matriz de permutação para converter a operação soma direta em vetor. A matriz anterior é formada por zeros e uns, satisfazendo a seguinte relação:

$$\left(\bigoplus_{i=1}^{k} R\right)_s = \mathcal{I}_{p,k}\left(R\right)_s$$

Sendo assim, a partir da equação (83) pode ser formulado um problema semidefinido de mínimos quadrados com restrições a fim de obter as covariâncias Q, e R:

$$\min_{Q,R} \left\| \mathscr{A}_k \begin{bmatrix} \left(Q\right)_s \\ \left(R\right)_s \end{bmatrix} - \hat{b}_k \right\|_I^2 \tag{84}$$
$$s.t. \quad Q, R \geq 0, \quad Q = Q', R = R'$$

Sendo

$$\mathscr{A}_k = \left[\mathscr{A}_{k1}\ \mathscr{A}_{k2}\right]$$

$$\mathscr{A}_{k1} = \left(\Gamma_1\Omega_1 \otimes \Gamma\Omega_1\right)\mathcal{I}_{g,k}$$

$$\mathscr{A}_{k2} = \left(\Gamma_1\Omega_2 \otimes \Gamma\Omega_2\right)\mathcal{I}_{p,k} + I_p \otimes \Psi_1 \tag{85}$$

Como os únicos dados disponíveis para estimar $\mathscr{R}_k(N)$ definida na equação (78) são $\left\{\mathscr{Y}_k, \quad \cdots \quad, \mathscr{Y}_{k+N-1}\right\}$, o cálculo da estimativa de $\hat{b}_k$ é:

$$\hat{b}_k = \left[\hat{\mathscr{R}}\left(N\right) \right]_s = \begin{bmatrix} \mathscr{Y}_k \mathscr{Y}_k' \\ \vdots \\ \mathscr{Y}_{k+N-1} \mathscr{Y}_k' \end{bmatrix} \tag{86}$$

Em cada instante de tempo t_k, calculam-se as quantidades $\mathscr{A}_k$ e $\hat{b}_k$ a partir das equações (85) e (86) até completar o horizonte de tempo. Um resumo com as simplificações para obter o caso diagonal pode ser encontrado em Lima e Rawlings, (2011).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo são apresentadas dois experimentos, que foram estudados na aplicação de diversos estimadores de estados e das matrizes de covariância. No primeiro experimento, a hidrólise de anidrido acético foi realizada em diversos reatores. A reação, cuja implementação experimental pode ser considerada simples, possui a fundamental característica de ser exotérmica, permitindo a aquisição de dados para analisar os estimadores de estados. Além disso, trata-se de uma reação bem documentada na literatura, facilitando a validação dos resultados obtidos. Outro ponto importante é a estrutura tradicional do modelo, que permite a estimação apenas da conversão e da temperatura do reator ou, adicionando maior grau de complexidade, ao considerar o coeficiente global de troca térmica como outro estado. Em certo sentido, no entanto, a estimação desse último estado é mais simples, pois o mesmo não varia suficientemente ao longo da reação.

No segundo experimento, uma polimerização em emulsão é analisada em diferentes condições operacionais. Diferentemente do problema anterior, a complexidade da polimerização é muito maior, tanto na parte experimental quanto em termos de modelo. Analogamente ao experimento anterior, um dos estados medidos é a temperatura, aproveitando que a reação também é exotérmica. Nesse experimento também é possível propor diferentes estruturas para o modelo, mas o coeficiente global de troca térmica obrigatoriamente deve ser atualizado, já que sofre mudanças drásticas ao longo da reação. Consequentemente, alguns outros estados devem ser introduzidos para representar adequadamente o comportamento fenomenológico do sistema.

O presente trabalho faz uso dos dados experimentais obtidos em teses de doutorado anteriores de nosso laboratório com o Prof. Dr. Reinaldo Giudici e de uma cooperação com a Prof. Dra. Claudia Sayer e o Prof. Dr. Pedro Herique Hermes de Araujo. Claramente, os trabalhos de doutorado do Prof. Dr. Wilson Hirota e do Prof. Dr. Marcelo Esposito apresentaram um caminho a seguir, como analisado no

capitulo 2. A tese do Prof. Dr. Wilson Hirota abordou o caso da hidrólise de anidrido acético e da copolimerização em emulsão, fornecendo os dados experimentais (da hidrólise) dessa reação para o presente trabalho. Já a contribuição do Prof. Dr. Marcelo Esposito versou exclusivamente sobre a polimerização em emulsão, apresentando um total de vinte e sete experimentos em diferentes condições de operação, dos quais apenas um subconjunto foi utilizado na elaboração desta tese.

5.1 HIDRÓLISE DO ANIDRIDO ACÉTICO

Diferentes experimentos foram realizados com a hidrólise do anidrido, para isso três reatores foram utilizados: copo de poliestireno (reator 1), balão volumétrico (reator 2) e garrafa térmica (reator 3). As temperaturas do meio reacional foram medidas a cada 30 segundos usando um termômetro digital, posteriormente, um polinômio foi ajustado para os dados experimentais para interpolar os valores nos intervalos de tempo intermediários

Anidrido acético (95 % de pureza) e água em excesso foram utilizados para as reações. Os volumes utilizados nos três experimentos, a massa de cada reator e do agitador são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Formulação da reação e massa dos reatores.

	Volume (mL)	Massa (g)
Água deionizada	150	
Anidrido Acético	90	
Copo de poliestireno	-	6,68
Balão volumétrico	-	80,10
Garrafa térmica	-	23,59
Agitador Magnético	-	4,40

Nas Tabela 2 e Tabela 3 pode-se encontrar a informação com as capacidades caloríficas específicas dos reagentes, produtos e dos materiais.

Tabela 2. Constantes para o cálculo das capacidades caloríficas específicas dos reagentes e produtos

	A (J/mol.K)	B (J/mol.K^2)	C (J/mol.K^3)	D (J/mol.K^4)	Referência
Água	92,053	$-3,995 \times 10^{-2}$	$-2,211 \times 10^{-4}$	$5,347 \times 10^{-7}$	Yaws C (1999)
Anidrido Acético	71,831	$8,888 \times 10^{-1}$	$-2,653 \times 10^{-3}$	$3,350 \times 10^{-6}$	Yaws C (1999)
Ácido acético	-18,944	1,0971	$-2,892 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-6}$	Yaws C (1999)

Tabela 3. Capacidades caloríficas específicas dos reatores e agitador

	C_p (J/g.K)	Referência
Copo de poliestireno	1,79	Ullmann (1985)
Balão volumétrico	0,75	Ullmann (1985)
Garrafa térmica	0,75	Ullmann (1985)
Agitador Magnético	0,65	Westrum Jr e Grønvold, (1969)

Modelo Matemático

Considera-se inicialmente o balanço de massa e energia para a reação de hidrólise de anidrido acético operando em batelada, sendo o anidrido acético (A) o reagente limitante.

$$N_{A0}\frac{dX_A}{dt} = (-r_A)V \tag{87}$$

$$(mC_p)_r\frac{dT_r}{dt} = (-r_A)V(-\Delta H) - UA(T_r - T_{amb}) \tag{88}$$

Em que N_{A0}, X_A, $-r_A$ e V são, respectivamente, o número de moles iniciais, a conversão, a taxa de consumo do anidrido acético e o volume total dos reagentes adicionados. $(mC_p)_r$, T_r, $(-\Delta H)$, UA, e T_{amb} representam a capacidade calorífica do sistema, a temperatura do reator, a entalpia de hidrólise da anidrido acético, o coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e o ambiente e a temperatura do meio ambiente. No caso do $(mC_p)_r$, todos os componentes foram considerados, N_j numero de moles dos componentes, através da seguinte equação:

$$\left(mC_p\right)_r = \left(mC_p\right)_{reator} + \sum_j N_j C_{p,j} \tag{89}$$

Com a informação anterior é possível obter a capacidade calorífica total dos reatores $(mC_p)_r$, sendo 804,59 (J/K) para o reator 1, 853,01 (J/K) para o reator 2 e 812,51 (J/K) para o reator 3.

As capacidades caloríficas especificas dos reagentes e produto foram considerados seguindo a equação:

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \tag{90}$$

As constantes A-D foram apresentadas na Tabela 2. A entalpia de hidrólise do anidrido acético foi assumida como $(-\Delta H)$ = 58994,4 J/mol (Hirota, 2009)

A taxa de reação do reagente limitante segue uma cinética de segunda ordem, dependendo unicamente da concentração dos reagentes, ou seja:

$$\left(-r_A\right) = kC_A C_W \tag{91}$$

A equação de Arrhenius é utilizada para descrever a taxa específica de reação (k), assim:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_r}\right) \tag{92}$$

Esta equação contém os seguintes parâmetros: energia de ativação (E), fator de frequência (k_0), e a constante universal dos gases (R). Entretanto, a equação anterior leva a um mau condicionamento devido à alta correlação entre E e k_0, podendo prejudicar o problema de estimação.

Realizando um par de transformações para deixar as equações em função dos estados de interesse, C_A e C_W as concentrações molares de anidrido acético e água, ficam assim:

$$C_A = \frac{N_{A0}}{V}\left(1 - X_A\right) \tag{93}$$

$$C_W = \frac{N_{A0}}{V}\left(\frac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) \tag{94}$$

Sendo N_{W0} o número inicial de moles da água.

Combinando as equações e informação anteriores, pode-se obter o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} \dfrac{dX_A}{dt} = \dfrac{V}{N_{A0}} k_0 \exp\left(-\dfrac{E}{RT_r}\right)\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1-X_A)\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) \\ \dfrac{dT_r}{dt} = \dfrac{(-\Delta H)V}{(mC_p)_r} k_0 \exp\left(-\dfrac{E}{RT_r}\right)\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1-X_A)\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) - \dfrac{UA}{(mC_p)_r}(T_r - T_{amb}) \end{cases} \quad (95)$$

Para diminuir a correlação entre os parâmetros da equação de Arrhenius, considera-se a seguinte reparametrização, sugerida por Pritchard e Bacon (1978):

$$\varphi = \ln(k_0) - \frac{E}{R\,T_{ref}} \quad (96)$$

$$\phi = \ln\left(\frac{E}{R}\right) \quad (97)$$

Implementando a mudança de variáveis anterior na equação de Arrhenius, obtém-se:

$$k = \exp\left[\varphi + \exp(\phi)\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (98)$$

Sendo T_{ref} uma temperatura de referência, adotada igual à temperatura média do intervalo de dados experimentais. Substituindo a reparametrização anterior no modelo do sistema, chega-se a:

$$
\begin{cases}
\dfrac{dX_A}{dt} = \dfrac{V}{N_{A0}} \exp\left[\phi + \exp(\varphi)\left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T_r}\right)\right]\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1 - X_A)\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) \\
\dfrac{d\dot{T}_r}{dt} = \dfrac{(-\Delta H)V}{(mC_p)_r} \exp\left[\phi + \exp(\varphi)\left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T_r}\right)\right]\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1 - X_A)\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) - \dfrac{UA}{(mC_p)_r}(T_r - T_{amb}) \\
y = T_r
\end{cases}
$$

(99)

Sendo y o estado medido, neste caso a temperatura do meio reacional.

5.2 POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

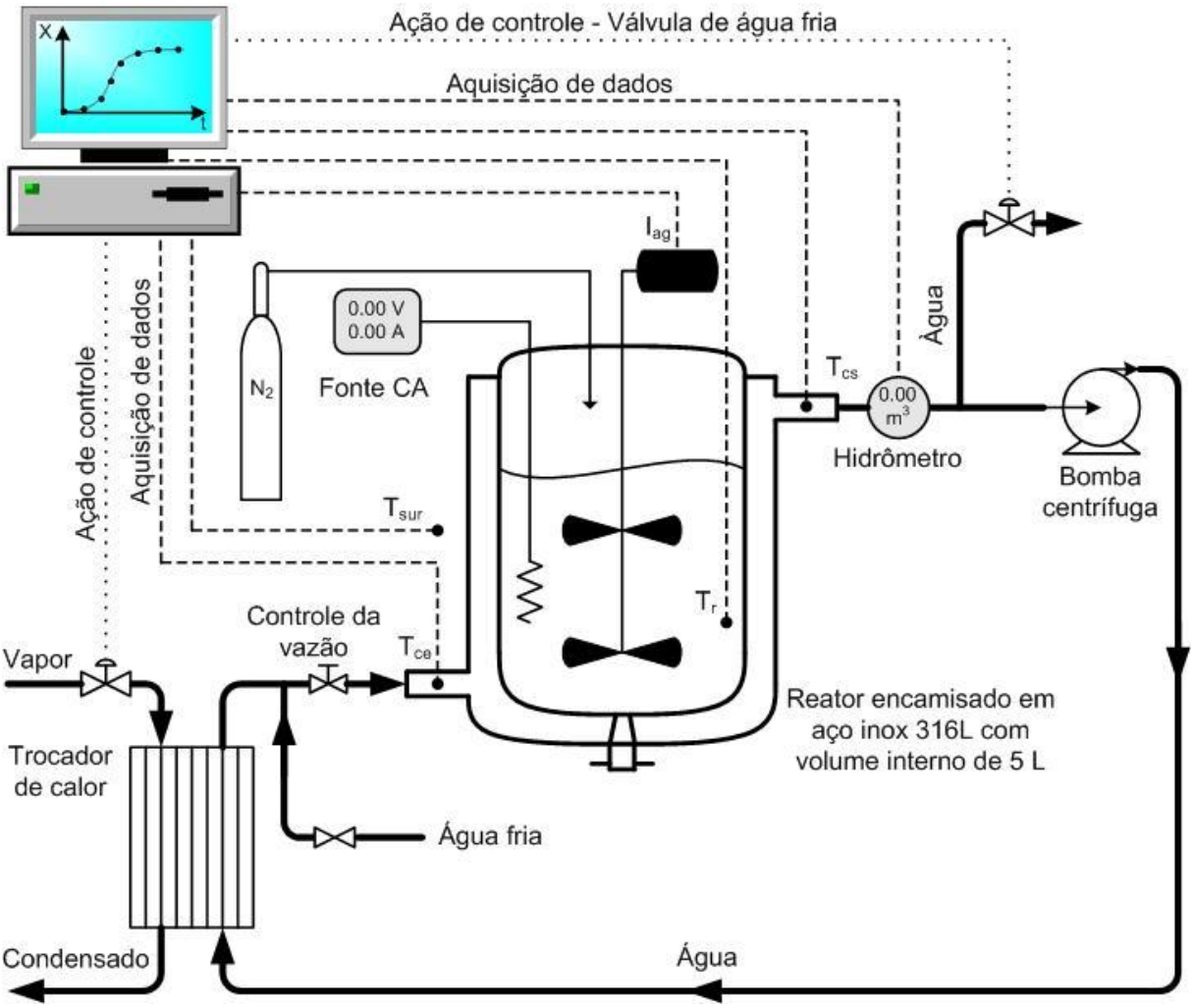

Figura 4. Planta piloto utilizada na polimerização em emulsão (Esposito, 2010)

Diversos experimentos utilizados nos capítulos de resultados foram desenvolvidos na planta piloto (Ver Figura 4) Esposito (2010). Maiores detalhes podem ser encontrados nessa referência. Entre os aspectos técnicos e mecânicos, a planta piloto conta com a seguinte estrutura:

- Reator encamisado em aço inox 316L (Suprilab Ltda), com capacidade de 5L.

- Sistema de agitação com um motor trifásico.

- Um agitador de turbina dupla centrada.

- Trocador de calor a placas com correntes cruzadas (Alfa Laval).

- Duas válvulas pneumáticas ar-abre/falha-fecha (Badger Meter).

- Hidrômetro tipo turbina (Unimag).

- Sensores de temperatura PT100 (Termoresistência, classe A).

- Caldeira de aquecimento a gás (Engeterm), responsável pelo vapor fornecido.

- Módulo de aquisição de dados (Data Translation DT9812).

- Controlador tipo IMC (*Internal Model Control*).

O desenvolvimento do aplicativo *AquiDtool CaloriMetry* (Esposito 2010) permite a aquisição de dados, tanto de medidas de temperatura quanto de vazão. Ele também permite controlar a temperatura do reator ou da camisa para trabalhar em modo isotérmico ou isoperibólico. Esta ferramenta possibilita ainda a implementação de trajetórias de referência para o aquecimento do reator até a temperatura de reação, Desta forma, podem ser definidas trajetórias tipo rampa, curva ou degrau. Para integrar as diferentes técnicas (algoritmos) de controle e/ou estimação com as medidas obtidas, podem ser desenvolvidas rotinas no ambiente de computação Matlab®.

Formulação da reação de polimerização

Diferentes reações são analisadas nos capítulos de resultados, sendo que as quantidades de reagentes utilizadas em cada experimento serão detalhadas em momento oportuno. O procedimento geral para realizar as polimerizações consiste nos seguintes passos: inicialmente, nitrogênio é borbulhado no reator, para remover o oxigênio dissolvido no meio reacional. Os reagentes carregados no reator são: água destilada, agente tamponante (bicarbonato de sódio), emulsificante (lauril sulfato de sódio) e monômero (acetato de vinila ou estireno), sendo que os compostos anteriores foram utilizados tal como comercializados. No momento em que a temperatura do meio reacional atinge a temperatura de reação, o iniciador é adicionado (persulfato de potássio)

A validação das estimações obtidas através das diferentes metodologias depende de alguma outra medida para ser validada. No caso, foi utilizado o valor da conversão obtido por gravimetria. Amostras foram coletadas e, para interromper a reação, foi utilizado uma solução de hidroquinona. Para obter a medida é preciso realizar uma pesagem da amostra antes e depois de passar por um período na estufa. A equação para obter a conversão gravimétrica pode ser encontrada na página 32 de Esposito (2010).

Modelo Matemático

Como visto anteriormente na seção 3, a escolha de um estimador de estados está sempre acompanhada da escolha da estrutura do modelo para representar a dinâmica do processo, respeitando as limitações na forma matemática decorrentes da formulação do estimador. Por isso, optou-se por modelar o sistema de polimerização através de um conjunto de equações diferenciais ordinárias. O modelo

deve conseguir representar os fenômenos básicos e mais influentes no processo, mas ao mesmo tempo ser útil para o objetivo para o qual foi projetado, neste caso, o monitoramento.

O problema de monitoramento da polimerização em emulsão pode ser considerado a partir de diferentes ângulos. Por exemplo, existem diferentes parâmetros de interesse para definir a qualidade dos polímeros: a distribuição de pesos moleculares e a distribuição de tamanhos de partícula, entre outros. Estas informações quantitativas sobre a qualidade do produto são candidatos potenciais para serem monitorados em linha. Por enquanto, no presente trabalho os parâmetros anteriores não fazem parte dos objetivos propostos. Sendo assim, o modelo deve representar principalmente o calor liberado pela reação (Qr) e o coeficiente global de troca térmica (UA). Como foi mostrado anteriormente, existe a necessidade para estimar de modo robusto essas duas grandezas.

Partindo dos balanços de energia gerais apresentados no capítulo de calorimetria 2, o modelo geral da planta piloto pode ser representado pelo seguinte sistema de equações:

$$\left(Cp_{ins} + \sum_j m_j Cp_j \right) \frac{dT_r}{dt} = Q_r + Q_f \tag{100}$$

$$\left(m_c Cp_c \right) \frac{dT_c}{dt} = -Q_f + \dot{m} Cp_c \left(T_{ce} - T_{cs} \right) - Q_{loss} \tag{101}$$

Nos capítulos subsequentes, alguns termos específicos destas equações são avaliados em maiores detalhes, e, eventualmente, desprezados por não serem significativos. O calor de reação pode ser relacionado facilmente com a conversão através de um balanço de massa, como será apresentado.

6 ESTIMAÇÃO DE ESTADOS E PARÂMETROS VIA UKF E EKF

Parte deste capítulo foi publicada nos anais do European Symposium on Computer-Aided Process Engineering (ESCAPE 2011)

RESUMO. Neste capítulo são comparados dois estimadores de estados não-lineares, o filtro estendido de Kalman e o filtro de Kalman *unscented*. Para isso, a hidrólise de anidrido acético é monitorada em diferentes reatores e com uma sintonia das matrizes de covariância definida por tentativa e erro. Os estados estimados correspondem à conversão, à temperatura de reação e ao coeficiente de troca térmica global. As estimativas apresentaram resultados diferentes nos três reatores. Igualmente, através da técnica de sintonia de covariância utilizada, não foi obtido um mesmo conjunto de matrizes de covariâncias adequado simultaneamente para os dois estimadores de estados.

INTRODUÇÃO

Durante o desenvolvimento de um processo muitas tarefas devem ser realizadas para atingir o desempenho esperado, como por exemplo, determinar as condições de segurança, desenvolver uma estrutura de controle adequada, otimizar o processo para obter um melhor lucro. Uma das estratégias para obter um maior lucro de um processo pode ser a implementação do monitoramento de estados chaves, já que existem alguns estados que não são facilmente mensuráveis (e.g concentração) ou cujas medidas levam tanto tempo que se torna impraticável tomar decisões a partir de seus valores. No entanto, o conhecimento, ainda que aproximado, de seus valores pode levar a um melhor desempenho do processo, se seus valores são conhecidos no momento certo. Para isso, neste trabalho serão programados dois estimadores de estados que permitem obter informação em tempo real a respeito dos estados de interesse.

O filtro estendido de Kalman (EKF) é o estimador de estados clássico para sistemas não-lineares (Walter e Pronzato, 1997). Apesar da simplicidade e do baixo custo computacional, é possível que a estimação divirja (Haseltine e Rawlings, 2005), além de sua sintonia correta demandar muito esforço ou até mesmo o uso de técnicas especiais (Schneider e Georgakis, 2013). Por outro lado, o filtro de Kalman *unscented* (UKF) tem sido pouco utilizado na Engenharia Química (Romanenko e Castro, 2004), sendo, na maioria dos casos, avaliado com dados simulados ou teóricos. Uma das principais vantagens do UKF é a não necessidade de calcular o jacobiano, diferentemente do EKF. O UKF tem se mostrado uma ferramenta robusta nas mais diversas comparações numéricas na literatura (Kolås, Foss e Schei, 2009; Romanenko, Santos e Afonso, 2004), tornando-o ideal para o monitoramento com dados experimentais. As formulações dos dois estimadores de estados são baseadas numa mesma origem probabilística, o que torna necessário definir ou sintonizar as matrizes de covariâncias do processo e das medidas.

Hirota (2009) apresentou o problema de estimação de parâmetros para a hidrólise de anidrido acético através de técnicas *off-line* de estimação. Entre os parâmetros estimados encontram-se a energia de ativação, o fator de frequência e o coeficiente global de troca térmica. Para isso, uma série de experimentos foi realizada em três diferentes reatores com a mesma receita de reagentes. Numa fase posterior, Hirota (2009) apresentou a implementação de um observador de estados não- linear tipo Luenberger para o monitoramento da hidrólise de anidrido acético, sendo que foram estimados a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para os três reatores anteriormente mencionados. Os resultados mostraram a viabilidade da implementação da metodologia proposta.

Este capítulo estende o trabalho de Hirota (2009) para o caso do monitoramento da hidrólise de anidrido acético com os três reatores utilizados e os mesmos dados experimentais. A diferença principal está na metodologia utilizada para o monitoramento, neste caso dois estimadores de estados estocásticos são implementados, o EKF e o UKF. Também é analisada a sintonia das matrizes de covariância do processo e das medidas, já que é importante conseguir a implementação de um estimador de estados que não precise de uma sintonia particular para cada experimento, e sim uma sintonia universal, ou seja, que a mesma sintonia possa ser utilizada no mesmo processo por um período de tempo razoável ou resintonizada quando seja necessário devido à deterioração dos ruídos do sistema. Neste trabalho a sintonia manual, por tentativa e erro, foi utilizada.

ESTIMADORES DE ESTADOS

Nesta seção são apresentadas as técnicas utilizadas para o monitoramento de estados e parâmetros, aplicadas em particular para o acompanhamento da reação exotérmica de hidrólise de anidrido acético.

Em termos gerais, considere um sistema não-linear descrito pelo seguinte modelo discreto no tempo:

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{f}\left(\mathbf{x}_k, p_k\right) + w_k; \quad x(0) = x_0 \\ y_k = h\left(\mathbf{x}_k, p_k\right) + v_k \end{cases} \tag{102}$$

em que $\mathbf{x} \in \Re^{n_x}$ é o vetor de estados, $p \in \Re^{n_p}$ é o vetor de parâmetros, $y \in \Re^{n_y}$ é o vetor de variáveis medidas, $w \in \Re^{n_w}$ é o vetor de ruídos do processo e $v \in \Re^{n_v}$ representa o vetor de ruído das medidas ($w \sim \mathcal{N}(0,Q)$ e $v \sim \mathcal{N}(0,R)$). $\mathbf{f}: \Re^{n_x} \to \Re^{n_x}$ é a função do sistema, $h: \Re^{n_x} \to \Re^{n_y}$ é a função das medidas e x_0 representa a condição inicial no instante zero ($x_0 \sim \mathcal{N}(\hat{x}_0, P_0)$).

Filtro estendido de Kalman e Filtro de Kalman *Unscented*

No capítulo 3, pode ser encontrado o algoritmo para o EKF e o UKF na sua versão estendida para estimar estados e parâmetros.

PARTE EXPERIMENTAL

A reação de hidrólise de anidrido acético foi conduzida em um copo de poliestireno (reator 1), balão volumétrico (reator 2) e uma garrafa térmica (reator 3). Para isso, foram utilizados 150 mL de água deionizada e 90 mL de anidrido acético. Os

parâmetros da equação de Arrhenius (fator de frequência e energia de ativação) utilizados para todas as reações foram, $\ln(k_0)$ =15.28 (L/mol.s) e E= 66.5 (kJ/mol).

O coeficiente global de troca térmica para fins de validação é obtido por métodos de estimação *off-line* utilizando um método gráfico, a partir das medidas de temperatura do reator (após o término da reação) e do balanço de energia. Os valores podem ser encontrados na Tabela 4. As conversões iniciais reportadas por Hirota (2009) e a temperatura ambiente no momento dos experimentos também estão na Tabela 4. Outros parâmetros necessários para descrever o modelo já foram apresentados no capítulo de materiais e métodos.

Tabela 4. Condição inicial para a conversão e o UA. Coeficiente de troca térmica obtido através de estimação *off-line* e da temperatura ambiente.

Reator	X_{A0}	UA (W/K) *off-line*	(T_{amb}) (K)	UA_0 (W/K)
1	6,33	0,424	294,65	0,212
2	4,94	0,280	295,15	0,14
3	5,72	0,0846	294,45	0,0423

Modelo do reator

Como foi apresentado no capítulo de matérias e métodos, o seguinte modelo é baseado no balanço de massa e energia de um reator genérico:

$$\begin{cases} \dfrac{dX_A}{dt} = \dfrac{V}{N_{A0}} \exp\left[\phi + \exp(\varphi)\left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T}\right)\right]\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1 - X_A)\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) + w_1 \\ \dfrac{d\dot{T}_r}{dt} = \dfrac{(-\Delta H)V}{(mC_p)_r} \exp\left[\phi + \exp(\varphi)\left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T}\right)\right]\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1 - X_A)\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_A\right) - \dfrac{UA}{(mC_p)_r}(T_r - T_{amb}) + w_2 \\ \dfrac{dUA}{dt} = w_3 \\ y = T_r + \upsilon_1 \end{cases} \quad (103)$$

Utiliza-se aqui a mesma notação do capítulo de matérias e métodos.

Uma única equação foi adicionada para o coeficiente global de troca térmica, escrita em função da variável w que é estocástica. Esta equação permite atualizar e estimar o valor de UA ao longo do monitoramento. O estado medido é a temperatura do reator ($y = T_r$).

RESULTADOS

Para mostrar o desempenho dos estimadores de estados com uma covariância definida por tentativa e erro (ver Tabela 5), ambos são testados com dados experimentais dos três reatores. Como apresentado no modelo, os estados monitorados correspondem à conversão, à temperatura do reator e ao coeficiente global de troca térmica. As figuras mostram os perfis desses três estados obtidos com os dois estimadores e comparadas com os dados experimentais, no caso da temperatura e com uma estimação *off-line* para o coeficiente global de troca térmica, para cada reator, sendo que para a conversão não se tem nenhuma medida experimental para servir de validação. A condição inicial para o coeficiente de troca térmica global corresponde a cinquenta por cento do valor obtido em sua estimação *off-line*.

Tabela 5. Covariância do processo e das medidas sintonizada manualmente para os estimadores EKF e UKF

Q	diag([4.9x10^{-2}; 1x10^{-6}; 8x10^{-1}])
R	1x10^{-3}

As Figura 5, Figura 6 e Figura 7 apresentam as estimativas dos estados com o EKF e o UKF para os reatores 1-3. Neste caso a mesma sintonia das matrizes de

covariância foi utilizada para os dois filtros, utilizando uma estrutura de distúrbio que considera três ruídos de processo e um ruído das medidas. Para definir a sintonia anterior, ajustes manuais foram realizados até encontrar um conjunto de matrizes adequado para os dois estimadores de estados. Uma grande quantidade de tempo foi investida nesta tarefa, sem muito sucesso. Para facilitar o processo de sintonia, somente foram consideradas as entradas da diagonal das matrizes.

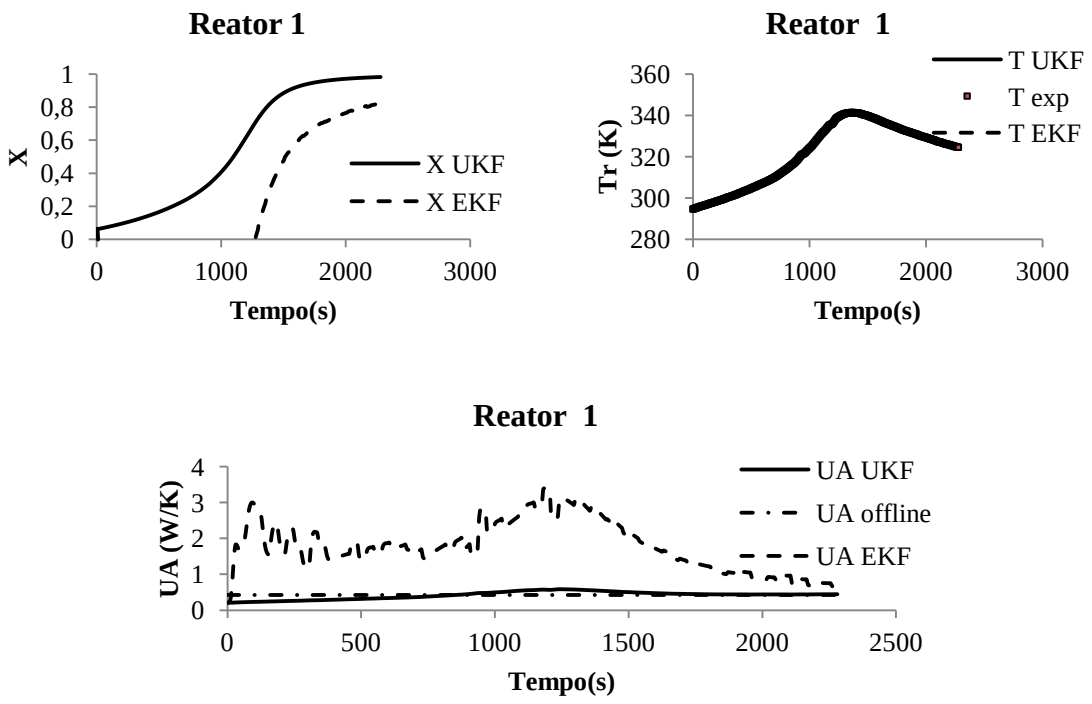

Figura 5. Valores experimentais e estimados para a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para o reator 1.

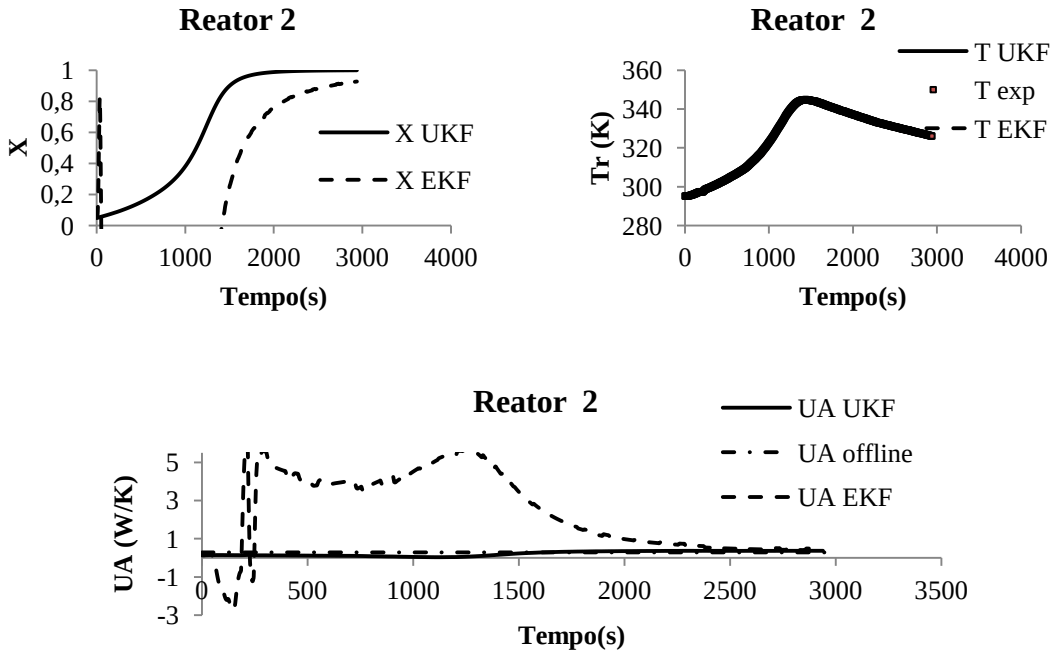

Figura 6. Valores experimentais e estimados para a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para o reator 2.

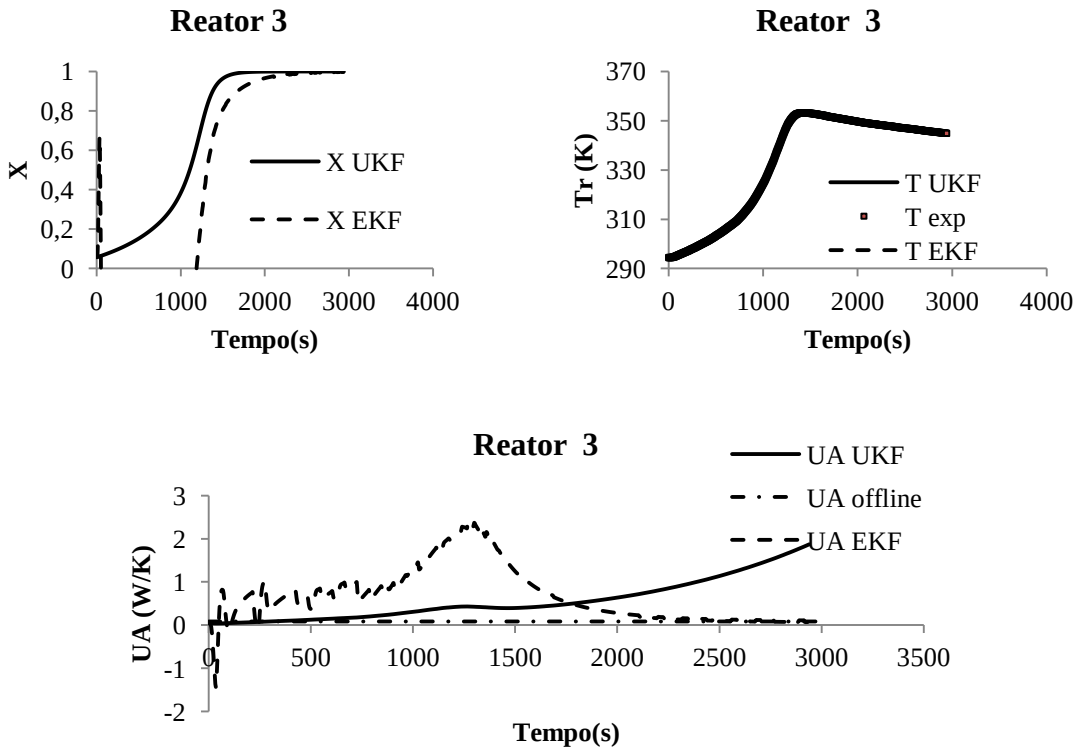

Figura 7. Valores experimentais e estimados para a X, a Tr e o UA para o reator 3.

A conversão estimada por EKF apresentou comportamentos oscilatórios e erráticos, diferente do UKF que apresentaram umas estimativas mais coerentes.

Observando os resultados anteriores, por exemplo, no caso da conversão, as estimações obtidas pelo EKF mostraram um comportamento oscilatório e errático, diferente do UKF que apresentaram estimativas mais coerentes nos três reatores. O EKF estimou inclusive valores negativos em alguns intervalos de tempo. Neste trabalho, não foi comparada a conversão predita com os valores experimentais como apresentado em Hirota (2009), porque a conversão experimental do artigo anteriormente mencionado não provêm de uma medida experimental externa para validar os resultados, mas sim de uma inferência feita a partir da combinação do balanço de massa e energia levando a uma equação recursiva (ver eq 13, pagina 3852, Hirota *et al.* (2010) que fornece a conversão em função apenas das medidas térmicas e do coeficiente global de troca térmica (via *off-line*)).

No caso da temperatura do reator, foram encontrados excelentes resultados com os dois estimadores nos três reatores. Nas figuras não é possível diferenciar as trajetórias dos diferentes filtros e dos dados experimentais, já que estão praticamente superpostos. No caso do UA, as figuras atuais dificultam sua interpretação, já que o EKF apresentou uma maior diferença com o UA *off-line*. Para isso, na Figura 8 é apresentado um *zoom* da região final da simulação.

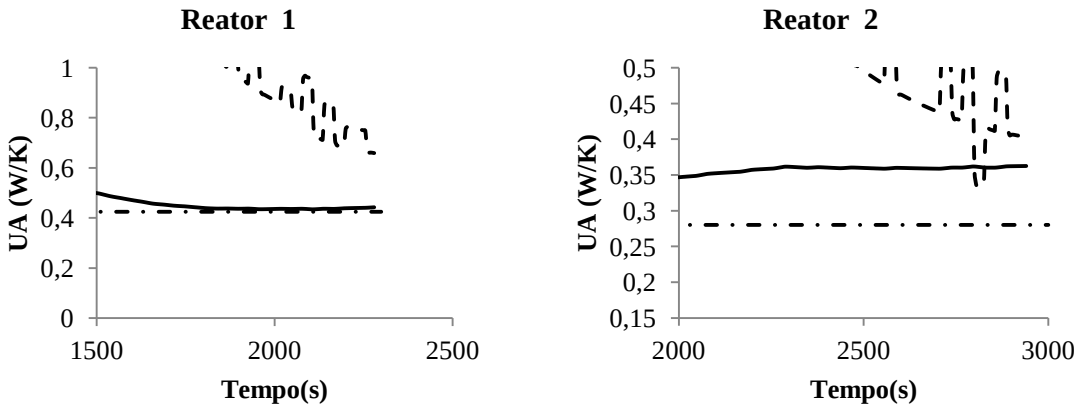

Figura 8. Valores *off-line* e estimados para o coeficiente global de troca térmica para o reator 1 e 2. UKF(–), EKF(- - -) e *off-line* (–·–·–·)

Na Figura 8 é possível observar um melhor desempenho do UKF para estimar o UA quando comparado com os valores *off-line* para os reatores 1 e 2. Não foi necessário apresentar o resultado do reator 3, já que na Figura 7 é evidente a divergência do UKF.

Claramente, os resultados anteriores mostram um melhor desempenho para o UKF, mas é preciso ressaltar que as matrizes de covariância foram sintonizadas manualmente. A seguir, é apresentado outro caso em que o filtro EKF é favorecido pela sintonia e comparado com as estimativas do UKF e os dados experimentais. Utilizou-se a sintonia das matrizes de covariância da Tabela 6. Para não repetir os resultados somente são apresentados os dados relativos ao reator 3.

Tabela 6. Covariância do processo e das medidas sintonizada manualmente para beneficiar as estimações do EKF.

Q	diag([3.7×10^{-7}; 3.4×10^{-2} ; 1.2×10^{-1}])
R	1×10^{-3}

A Figura 9 mostra os resultados das estimativas com a covariância definida na Tabela 6. Ao contrário do caso anterior, o filtro EKF apresenta um melhor comportamento para as estimativas dos estados. Por exemplo, a conversão já tem um perfil típico para este tipo de reação. A temperatura continua com um bom desempenho, já que é o estado medido, por isso sempre se espera uma boa estimativa deste estado. Finalmente, o UA oscila em torno ao valor obtido por meio da técnica *off-line*. Por outro lado, como era esperado, o UKF apresentou um pior desempenho, mas unicamente na estimação do coeficiente global de troca térmica. Como pode ser observado nas figuras, neste estado o UKF foi incapaz de alterar a estimativa inicial. Embora não tenha sido apresentado, os outros dois reatores (1 e 2) mostraram comportamento similar para as estimativas do UA com o UKF.

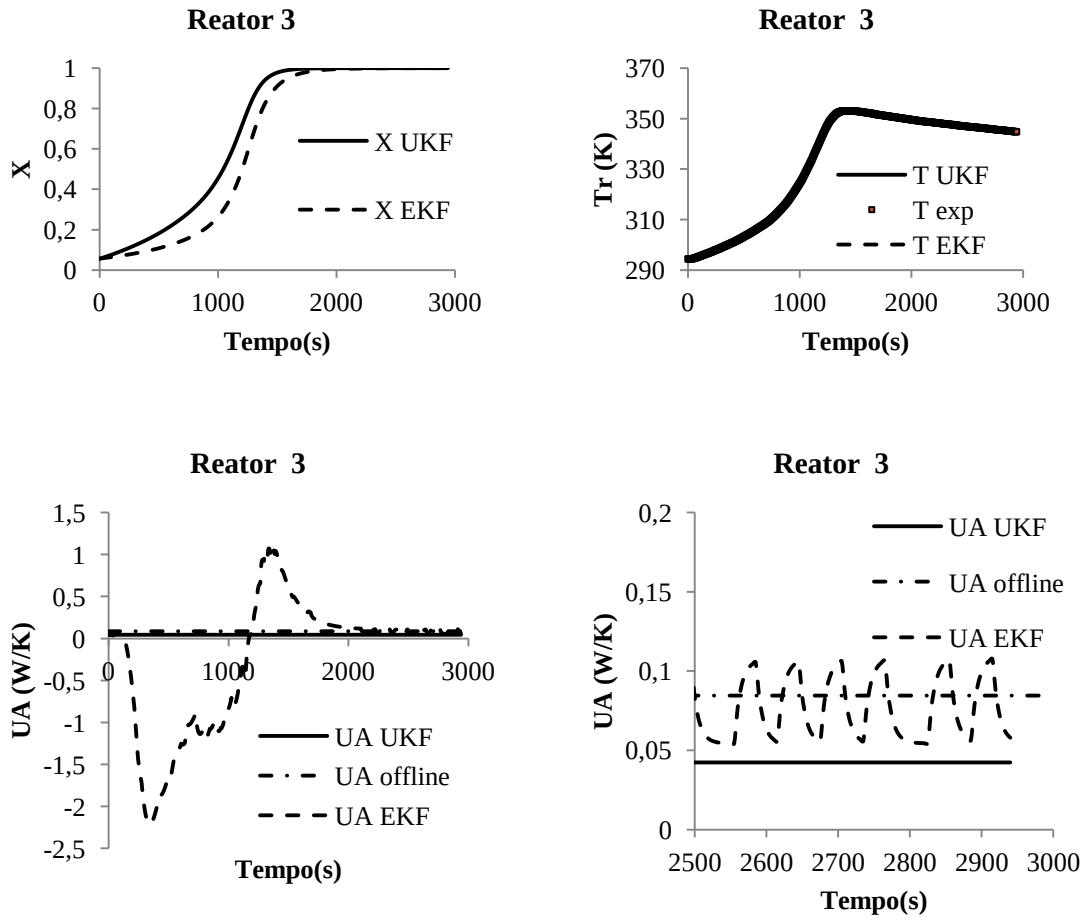

Figura 9. Valores experimentais e estimados para a conversão, a temperatura do reator e o coeficiente global de troca térmica para o reator 3, com a covariância definida na Tabela 6

Apesar de muitas tentativas terem sido realizadas para sintonizar adequadamente as covariâncias do processo e das medidas, não foi possível encontrar por tentativa e erro um conjunto de matrizes que represente adequadamente os dois estimadores de estados simultaneamente. Por isso, outros casos interessantes não foram explorados, como por exemplo, comparar o desempenho dos estimadores de estados quando as condições iniciais fornecidas são muito diferentes dos valores reais.

CONCLUSÕES

Este capítulo mostrou a implementação dos algoritmos para os estimadores EKF e UKF num sistema de baixa complexidade, a hidrólise de anidrido acético, semelhante ao caso principal da tese, ou seja, a polimerização em emulsão. No entanto, como foi difícil sintonizar adequadamente a covariância, ele também serve de motivação para definir outro objetivo para o presente trabalho, isto é, estudar metodologias para sintonizar a covariância adequadamente através de técnicas mais fundamentadas. Embora o resultado não possa ser classificado como adequado em conjunto, para cada filtro individualmente é possível identificar um conjunto de matrizes de covariância para cada estimador para vários dados experimentais. Finalmente, outro aspecto que deve ser considerado é a implementação de um estimador de estados que leve em conta as restrições dos estados ou as restrições físicas do sistema, evitando estimações sem sentido físico como valores negativos para a conversão ou para o coeficiente global de troca térmica.

7 ESTIMAÇÃO CALORIMÉTRICA IMPLEMENTANDO O FILTRO DE KALMAN UNSCENTED PARA UMA REAÇÃO BATELADA DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

Este capítulo foi apresentado de forma oral no *AIChE Annual Meeting* 2011. Artigo publicado no periódico *Macromolecular Reaction Engineering.*

F. D. Rincón[1], M. Esposito[2], P. H. H. Araújo[2], C. Sayer[2], G. A. C. Le Roux[1]

RESUMO. Calorimetria de reação é uma técnica muito útil para o monitoramento de reações de polimerização exotérmicas, baseada na estimação do calor gerado pela reação, que é associado à velocidade de polimerização. O objetivo do trabalho é analisar o desempenho do filtro de Kalman Unscented (UKF) para estimar alguns parâmetros e estados chave de polimerização em batelada. Monitoramento *on-line* de uma polimerização em emulsão com acetato de vinila foi realizado num reator com camisa para diferentes condições de operação e uma vazão na camisa variável (4.0 - 24 L/min). As reações foram conduzidas em modo isoperibólico e isotérmico. O UKF foi comparado com o EKF, o qual apresenta um desempenho pior. Os resultados mostraram que o UKF é uma metodologia viável para o monitoramento em linha de um processo de polimerização. As estimativas foram validadas com a conversão experimental, obtendo um bom desempenho em todas as reações avaliadas.

INTRODUÇÃO

A calorimetria de reação tem a vantagem de ser uma técnica não invasiva, robusta, rápida (quando comparada com técnicas de caracterização fora da linha) e de baixo custo (Benamor, Colombie e Mckenna, 2002; Gesthuisen *et al.*, 2005; Krämer e Gesthuisen, 2005). A calorimetria de balanço térmico é frequentemente usada para o monitoramento e controle de reações de polimerização em batelada e semi-contínuas (Esposito *et al.* 2008; Gugliotta *et al.*, 1995; Sayer *et al.* 2000). Não obstante, estas técnicas exigem a determinação do coeficiente de troca térmica global, o qual é uma função do equipamento utilizado (materiais do reator e geometria) e das condições de operação (vazão da camisa e agitação). Além disso, ele também depende das propriedades do meio reacional ao longo do tempo, que podem variar consideravelmente, por exemplo devido à formação de uma camada adicional na parede do reator em decorrência do aumento da viscosidade.
Na próxima seção são apresentados os trabalhos mais relevantes relacionados com a estimação do calor de reação (Qr), o coeficiente de troca térmica global (UA) e a conversão gravimétrica (X).

Mosebach e Reichert (1997) realizaram a estimação fora da linha de parâmetros cinéticos e termodinâmicos para uma polimerização via radicais livres em um reator calorimétrico adiabático. Embora tenham conseguido bons resultados para a estimação da distribuição do peso molecular e da conversão, algumas limitações foram encontradas para descrever o efeito gel para a polimerização em emulsão. Adicionalmente, eles concordam com Freire *et al.* (2004), reproduzir em condições industriais a calorimetria adiabática é muito difícil.

A estimação do calor gerado pela reação e do coeficiente de troca térmica global foi abordada por diferentes pesquisadores. Por exemplo, Schimidt e Reichert (1988) desenvolveram uma metodologia para estimar esses parâmetros, mas o algoritmo proposto exige como umas das entradas o valor da conversão gravimétrica experimental. Por isso, essa metodologia conhecida como calorimetria adaptativa

Fevotte *et al.* (1996), não é prática para a implementação no monitoramento em linha, pois a obtenção de tais medidas é infrequente e custosa.

Esposito *et al.* (2010) e Esposito *et al.* (2008, 2006) estudaram a polimerização em emulsão em um reator em escala piloto, instrumentado para trabalhar como um reator calorimétrico. Nesses trabalhos, os autores analisaram reações batelada, semi-contínuas, com vazão alta e baixa na camisa de refrigeração e em modo de operação isotérmico e isoperibólico para a estimação de X, Qr e UA. Calorimetria de fluxo de calor e calorimetria de balanço térmico foram utilizadas para analisar os dados térmicos obtidos nos experimentos. Em geral, bons resultados foram obtidos na estimação dos parâmetros chave, mas não foi abordada a robustez do resultado em relação ao valor inicial do coeficiente de troca térmica global. Nos experimentos apresentados, foi utilizado um valor inicial de UA calibrado previamente à reação.

Fevotte *et al.* (1998) implementaram a técnica de calorimetria adaptativa junto em uma malha de controle para uma copolimerização semi-contínua. Também foi utilizado um observador para estimar o calor gerado pela reação, o coeficiente de troca térmica global e o calor perdido ao ambiente. Os resultados foram validados com dados experimentais, mostrando um bom ajuste. Contudo, não foi reportada informação relevante em relação à sintonia do observador e, mais grave do que isso, a técnica torna-se inviável na prática por utilizar dados gravimétricos experimentais de conversão.

Benamor, Colombie e Mckenna (2002); Freire *et al.* (2004) usaram um estimador de estado de alto ganho em cascata para o monitoramento dos parâmetros Qr e UA. Nessa abordagem, só o balanço de energia foi utilizado. Santos *et al.* (2001) observaram que o sistema de equações não é observável a partir das medidas de temperaturas do reator e, portanto, os autores assumiram que o calor de reação e o coeficiente de troca térmica global não variam rapidamente ao longo da reação, permitindo a implementação da estratégia em cascata. A estratégia consiste em supor que um parâmetro (por exemplo, o calor de reação) é constante num ponto de amostragem para estimar o outro parâmetro (por exemplo, o coeficiente de troca térmica de calor), e de forma semelhante no ponto de amostragem seguinte. Além disso, Freire e Giudici (2004) estudaram este problema através da indução de uma

oscilação de temperatura na camisa de refrigeração. Eles usaram uma terpolimerização em emulsão como um caso de estudo e um observador tipo Kalman para as estimativas, o qual apresentaram um bom desempenho para os estados Qr e UA e independência da condição inicial. Todos os cenários foram analisados com dados simulados.

A estimação de estados não-linear pode ser utilizada para calcular a variação de UA durante as polimerizações em batelada e semi-contínuas. O filtro de Kalman é adequado apenas para sistemas lineares e, embora o filtro de Kalman estendido (EKF) tenha se tornado uma formulação padrão para a estimativa de estados no problema de polimerização (Gesthuisen *et al.* 2005; Krämer e Gesthuisen, 2005) esta técnica pode não ser adequada para sistemas altamente não-lineares, devido à propagação de incertezas no sistema não-linear.

Schuler e Suzhen (1985) implementaram o filtro de Kalman estendido para o monitoramento de uma polimerização em batelada. As temperaturas do reator e o índice de refração foram usados como medidas. Os estados finais estimados foram utilizados para reconstruir a conversão dos reagentes e a distribuição do comprimento de cadeia do polímero produzido.

Eliçabe, Ozdeger e Georgakis (1995) utilizaram um filtro de Kalman linear para o monitoramento de um reator semi-contínuo. O esquema de estimação foi aplicado em três reações semi-contínuas de polimerização em emulsão. O objetivo foi controlar a taxa de reação dos dois monômeros que participaram da polimerização. Em todos os casos os resultados foram satisfatórios.

Krämer e Gesthuisen (2005) implementaram o filtro de Kalman estendido para estimar Qr e UA simultaneamente a partir de dados simulados. Nesse trabalho, a camisa foi modelada como um reator de fluxo pistonado e comparada ao modelo tradicional, que a considera como um tanque agitado. O efeito da vazão na camisa de refrigeração, a geometria do reator e a sintonia manual da matriz Q foram estudadas. Finalmente, os autores descobriram que a geometria tem um grande impacto sobre as estimativas e algumas das simulações com o EKF mostraram um comportamento instável.

O filtro de Kalman Unscented (UKF) é uma técnica recente e avançada de filtragem que aborda com eficiência os problemas apresentados anteriormente (Julier, Uhlmann e Durrant-whyte, 2000). A ideia é produzir vários pontos determinísticos de amostragem (*sigma points*) em torno da estimativa atual do estado, a fim de representar a covariância, e depois propagar esses pontos através da função não-linear, permitindo obter uma estimativa mais precisa dos estados. Desta forma, o UKF não precisa calcular o Jacobiano ou o Hessiano.

Apesar das vantagens aparentes do UKF sobre o EKF, o estimador de estado em questão não tem sido amplamente utilizado no problema de polimerização. Além disso, sua analise só foi feita com dados simulados (Galdeano, Asteasuain e Sánchez, 2011; Qu e Hahn, 2009; Shenoy *et al.* 2013; Vasanthi, Pranavamoorthy e Pappa, 2012). Este é um inconveniente, por que em aplicações práticas as estimativas são naturalmente feitas com um erro no modelo ou um desconhecimento de algum fenômeno no modelo. Galdeano, Asteasuain e Sánchez (2011) estudaram o problema de estimação na polimerização, em dois casos teóricos. O principal objetivo do trabalho foi estender a estrutura do UKF em suas diversas formulações, a fim de considerar ao mesmo tempo medidas rápidas e lentas. Finalmente, a covariância desempenha um papel muito importante nos filtros estocásticos. Normalmente, as matrizes de covariância do ruído do processo e das medidas (Q e R) são definidas na literatura por tentativa e erro, porque o ajuste da covariância a partir dos dados reais da planta é uma tarefa complicada. Recentemente, uma técnica foi foi proposta para sistemas não-lineares (Lima e Rawlings, 2011), o método é chamado *linear time-varying autocovariance least-squares* (LTV-ALS). Esse algoritmo utiliza uma versão linearizada do modelo para obter uma versão completa ou diagonal de (Q e R) para sistemas contínuos.

No presente estudo, uma reação de polimerização em emulsão de acetato de vinila em batelada será analisada a partir de dados experimentais. As técnicas escolhidas para realizar a estimação são o EKF e o UKF, no problema serão estimados os estados X, UA, Q_r, T_r, T_j e Qloss. As matrizes de covariância (Q e R) serão

sintonizadas por meio de uma otimização direta, em que o erro entre a medição e os estados estimados serão minimizados por meio da manipulação dos termos nas diagonais dessas matrizes.

MÉTODO EXPERIMENTAL

A configuração experimental utilizada foi desenvolvida por Esposito *et al.* (2008) e é apresentada em detalhe na referência original. O reator utilizado neste estudo é apresentado na Figura 10. O reator é instrumentado para operar em modo isoperibólico e isotérmico. A fim de manter a temperatura da camisa ou do reator constante, um controlador PI é definido para cada modo de funcionamento, em que duas válvulas pneumáticas são responsáveis pela dosagem do vapor (fornecido por uma caldeira) através de um trocador de calor e da vazão proveniente da camisa. Os dados de temperatura são obtidos em intervalos constantes de tempo (10 s) por meio de termoresistências (PT100) posicionados na entrada e na saia da camisa. Além disso, a vazão da camisa é mantida constante.

Todas as reações seguiram a mesma formulação, os componentes são: 1260,0 g de acetato de vinila (monômero), 2940,0 g de água destilada, 8,00 g de bicarbonato de sódio (agente tampão),10,00 g de lauril sulfato de sódio (surfarctante- SLS) e 9.00 g de uma solução aquosa de persulfato de potássio, pré-aquecida a 40°C. O reator foi carregado com todos os componentes exceto o iniciador e depois aquecido até a temperatura de reação (50°C). A seguir, a solução aquosa de persulfato de potássio foi adicionada para iniciar a reação e a aquisição de dados. Nitrogênio foi borbulhado durante toda a reação para garantir uma atmosfera inerte e a agitação foi mantida em 400 rpm. Durante as reações, amostras foram retiradas e analisadas para obter a conversão experimental gravimétrica da reação.

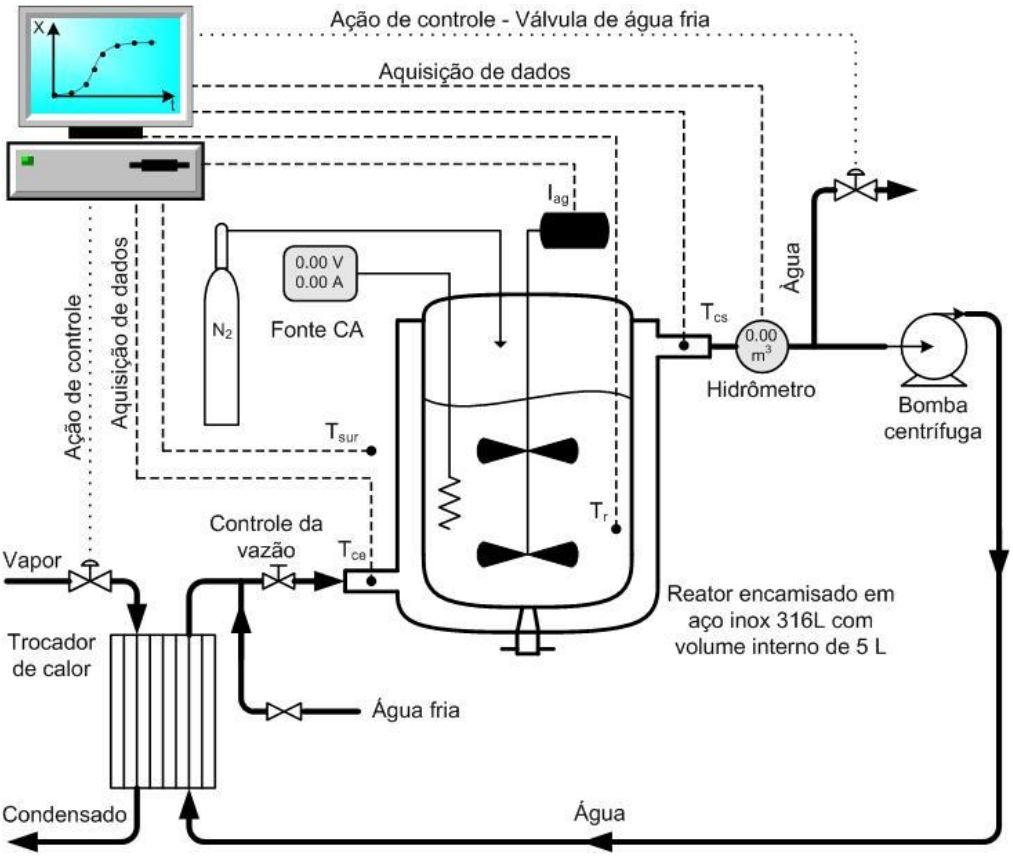

Figura 10. Planta piloto (Esposito, 2010).

COEFICIENTE GLOBAL DE TROCA TÉRMICA EXPERIMENTAL

O coeficiente global de troca térmica entre o meio reacional e a camisa varia durante a reação, principalmente devido às mudanças na viscosidade e à formação de um filme polimérico na parede do reator. O UA foi estimado antes e depois de cada reação, para este propósito, um degrau foi implementado por uma resistência elétrica, o que produz uma variação na temperatura do sistema. A aquisição de dados é mantida para este cálculo até que o reator atinja novamente o estado estacionário, os dados obtidos em todo este intervalo de tempo são utilizados para o cálculo de coeficiente global de troca térmica.

Sem reação, o balanço de energia do reator pode ser simplificado e implementado para estimar o UA_i e UA_f pela seguinte equação:

$$UA\int_0^t \left(T_r - T_j\right)dt = \int_0^t Q_c\,dt \tag{104}$$

em que Q_c representa o calor introduzido no meio reacional por uma forte externa. Este procedimento foi repetido no final da reação, a fim de reestimar o UA (UA_f). UA_i foi usado como condição inicial para os estimadores de estados utilizados e UA_f para validar a estimação final dos estimadores, como apresentado na seção de resultados.

Modelo

Um modelo matemático foi desenvolvido para representar a dinâmica de uma polimerização em emulsão. O modelo é baseado em princípios fundamentais básicos (eq. (105)), incluindo uma equação para a conversão simulada, o balanço de energia para o reator e para a camisa, os quais são considerados bem misturados. O modelo inclui outros parâmetros como UA, R_p e Q_{loss}, Esses parâmetros/estados não são constantes. Para obter uma atualização dos parâmetros/estados anteriores não foi utilizada nenhuma equação fenomenológica, para isso, os estados foram estendidos para esses parâmetros, de modo que o sistema passou de três para seis estados na versão estendida. A atualização dos mesmos é feita pelos estimadores de estado (Walter e Pronzato, 1997).

$$
\begin{cases}
\dfrac{dX}{dt} = \dfrac{(-\Delta H)(R_p)}{Q_{\max}} + w_1 \\[2ex]
\dfrac{dT_r}{dt} = \Big((-\Delta H)(R_p) + UA(T_j - T_r)\Big) \Big/ (M_r)(C_p)_r + w_2 \\[2ex]
\dfrac{dT_j}{dt} = \Big(-UA(T_j - T_r) + \dot{m}C_{p,j}\left(T_{j,out} - T_{j,in}\right) - Q_{loss}\Big) \Big/ (m_j)(C_{p,j}) + w_3 \\
\dfrac{dUA}{dt} = w_4 \\
\dfrac{dR_p}{dt} = w_5 \\
\dfrac{dQ_{loss}}{dt} = w_6 \\
y_1 = T_r + \upsilon_1 \\
y_2 = T_j + \upsilon_2
\end{cases}
\tag{105}
$$

Na eq. (105) X representa a conversão estimada, $(-\Delta H) = 1040{,}305\, J/g$ a entalpia de polimerização do acetato de vinila, M_{m0} representa a massa de monômero inicial na formulação, $Q_{\max}$ o calor total que seria gerado se a reação tivesse 100% de conversão ($Q_{\max} = M_{m0}(-\Delta H)$), R_p representa a velocidade de polimerização estimada (g/s), M_r é a massa total do meio reacional, Q_{loss} indica o calor perdido ao ambiente (W), T_r representa a temperatura do reator (K), T_j fornece a temperatura média logarítmica do fluido refrigerante que circula no interior da camisa entre $T_{j,in}$ e $T_{j,out}$, e $T_{j,in}$ e $T_{j,out}$ são, respectivamente, a temperatura na entrada e saída da camisa. w_1, a w_6 são variáveis estocásticas, m_j representa a massa do líquido refrigerante no interior da camisa, igual a 4150 g. A vazão mássica do fluido refrigerante, $\dot{m}$, é considerada constante (g/s). As temperaturas do reator e da camisa são os estados medidos.

$\left(C_p\right)_r$ (J/g.K) é o calor especifico total dos componentes químicos no interior, calculado pela seguinte equação:

$$\left(C_p\right)_r = z_{H_2O} C_{p,H_2O} + z_M \left(C_{p,M}\left(1-X\right) + C_{p,pol} X\right) \tag{106}$$

Em que C_{p,H_2O} (J/g.K), $C_{p,M}$ (J/g.K) e $C_{p,pol}$ (J/g.K) são, respectivamente, o calor especifico da água, do monômero e do polímero, z_M e z_{H_2O} são a fração mássica inicial do monômero e da água no reator. $C_{p,j}$ indica o calor específico do fluido refrigerante (água) (J/g.K).

SINTONIA DA COVARIÂNCIA

Wilson e Agarwal (1998) e Bavdekar, Deshpande e Patwardhan, (2011) apresentaram uma técnica (*off-line*) para estimar as covariâncias, a qual utiliza uma otimização direta para processos em batelada e contínuos. Na otimização direta, a função objetivo são os mínimos quadrados entre os estados medidos e estimados, como foi apresentado por Wilson e Agarwal (1998), enquanto que as variaveis manipuladas pela otimização são as covariâncias diagonais do processo e das medidas, como foi proposto por Bavdekar, Deshpande e Patwardhan (2011).

A fim de definir o problema para a estimação das covariâncias, as seguintes equações (107) a (111) são propostas. Para resolver o problema uma otimização iterativa é implementada. Alem disso, uma condição inicial deve ser definida para Q e R para inicializar o algoritmo. No nosso caso, o problema foi limitado para o caso diagonal, ou seja, só são procuradas as covariâncias diagonais do problema. O problema que considera as matrizes cheias, pode ser numericamente muito complexo para problemas de grandes dimensões.

A função obtida é composta de três termos. O primeiro, $\left(T_r^T - \hat{T}_r\right)^T \left(T_r^T - \hat{T}\right)$, representa o quadrado da diferença entre a temperatura medida no reator e a temperatura estimada pelo estimador de estados. $\left(T_j^T - .\hat{T}_j\right)^T \left(T_j^T - \hat{T}_j\right)$ representa o quadrado da diferença da temperatura da camisa. Finalmente, o último termo da função de otimização $\left(X^T - \hat{X}\right)^T \left(X^T - \hat{X}\right)$ representa a diferença dos quadrados entre a conversão experimental e a conversão simulada, a qual esta disponível com menor frequência. O parâmetro N define o número de experimentos considerados para realizar a otimização. Isto permite que um conjunto de matrizes (Q e R) represente vários conjuntos de experimentos

$$\left(\hat{Q}, \hat{R}\right) = \underset{(Q,R)}{\arg\min} \left[\sum_{i=1}^{N} \left(T_r - \hat{T}_r\right)^T \left(T_r^T - \hat{T}\right) + \left(T_j - .\hat{T}_j\right)^T \left(T_j - \hat{T}_j\right) + \left(X - \hat{X}\right)^T \left(X - \hat{X}\right) \right] \quad (107)$$

Sujeito ao EKF ou o UKF

$$Q = \begin{bmatrix} w_1 & w_2 & w_3 & w_4 & \dots & w_q \end{bmatrix} \quad (108)$$

$$R = \begin{bmatrix} \upsilon_1 & \upsilon_2 & \upsilon_3 & \upsilon_4 & \dots & \upsilon_r \end{bmatrix} \quad (109)$$

$$0 \le w_l \le w_i \le w_u \; para \, i = 1, 2, 3 ... q \quad (110)$$

$$0 \le \upsilon_l \le \upsilon_i \le \upsilon_u \; para \, i = 1, 2, 3 ... r \quad (111)$$

Os limites superiores e inferiores nas eq. (110) e (111) são selecionados para evitar problemas de mal condicionamento durante a otimização.

RESULTADOS

A estimação de estados e parâmetros foi implementada para uma polimerização em emulsão, com o modelo proposto em três reações (dados reais) com a mesma formulação. As reações foram conduzidas em modo isoperibólico, no qual a temperatura da camisa é mantida constante e a temperatura do reator não é controlada; e em modo isotérmico, em que a temperatura do reator é mantida constante graças a uma malha de controle. A Tabela 7 mostra as condições operacionais de cada uma das três reações. Os valores obtidos experimentalmente para UA_i e UA_f também estão reportados na tabela, tendo sido obtidos por meio da técnica explicada na seção de coeficiente global de troca térmica experimental. Como pode ser observado nos resultados obtidos experimentalmente para UA, o UA_f sempre é menor que o UA_i, é causada principalmente pelo aumento da viscosidade do meio, uma vez que o aumento da viscosidade afetará o coeficiente de transferência térmica do meio reacional.

Tabela 7. Dados calorimétricos das reações.

	R1	R2	R3
Operação	Isotérmico	Isotérmico	Isoperibolico
Vazão na camisa(L/min)	23.66	6.84	7.08
UA_i(W/K)	129.5	81.3	94.6
UA_f(W/K)	92.0	66.4	74.1

Um conjunto de matrizes de covariância foi estimado para as três reações realizadas. Na maior parte das aplicações cotidianas, as matrizes Q e R são sintonizadas por tentativa e erro. No caso deste trabalho, uma otimização foi

resolvida para sintonizar as covariâncias. No sistema anteriormente apresentado, existem seis estados do processo e dois estados medidos (ou seja, um total de oito covariâncias são sintonizadas: $w_1, w_2, w_3, w_4, w_5, w_6 \; e \; \upsilon_1, \upsilon_2$. O problema, como descrito na seção de sintonia de covariância, foi resolvido no pacote MATLAB® (7.8) através da função *fminsearchbnd*, a qual implementa o método Nelder-Mead com restrições. A função objetivo e suas restrições seguem as eq. (107) a (111), o estimador de estados selecionado para realizar as estimações foi o UKF, pois o EKF apresentou divergências, prejudicando a otimização. As condições iniciais para o problema de estimação são apresentadas naTabela 8.

Tabela 8. Condição inicial dos estimadores de estados (t=0).

	X(%)	T_r(K)	T_j(K)	UA(W/K)	R_p(g/s)	Q_{loss} (W)
R1	0	322.6	322.7	129.5	0	0
R2	0	323.3	323.7	81.3	0	0
R3	0	323.1	323.0	94.6	0	0

Finalmente, as condições iniciais para as covariâncias (Q_{guess} e R_{guess}) para inicializar o problema de estimação de covariâncias são apresentadas na

Tabela 9. Para reduzir a complexidade do problema de otimização, as covariâncias do ruído do processo correspondentes à temperatura do reator (w_2) e à camisa de refrigeração (w_3) foram fixadas no problema de otimização. Ou seja, apenas as outras são as manipuladas. A covariância da temperatura do reator foi fixada em 5.00e-6 e a covariância da temperatura da camisa em 5.00e-4. Os valores finais obtidos por meio da técnica proposta são apresentados na Tabela 10.

Tabela 9. Condição inicial para Q e R na etapa de estimação de covariância.

Q_{guess}	diag([1, 5.00x10^{-6}, 5.00 x10^{-4}, 0.25, 3.00, 0.2])
R_{guess}	diag([1.20 x10^{-5}, 1.20 x10^{-5}])

Tabela 10. Matrizes estimadas Q e R na etapa de otimização.

	R1-R3
$\hat{Q}$	diag([39.39, 5.00 x10^{-6}, 5.00 x10^{-4}, 0.24, 37.34, 0.55])
$\hat{R}$	diag([21.75, 12.20])

Um desempenho ruim foi obtido com o EKF para todos os experimentos. Figura 11 e Figura 12 mostram as estimações com o EKF com os dados térmicos da reação R1, para os estados de coeficiente global de troca térmica e de conversão simulada. Na Figura 11 podemos observar que na trajetória de estimação de UA, no minuto 60, uma mudança drástica é observada. Este fenômeno não era esperado para o sistema em estudo, já que não existe uma perturbação considerável no processo. Um resultado pior pode ser observado na Figura 12, a conversão simulada é superior a 100 %, o que claramente não é coerente pode-se concluir que a estimação com o EKF divergiu.

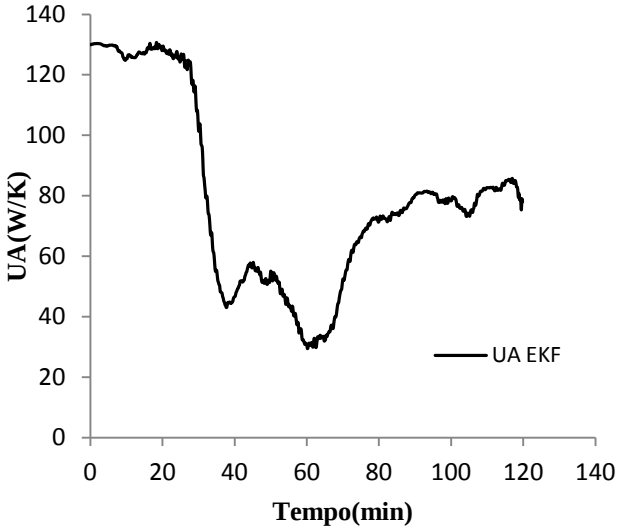

Figura 11. Evolução de UA na reação R1 com o EKF.

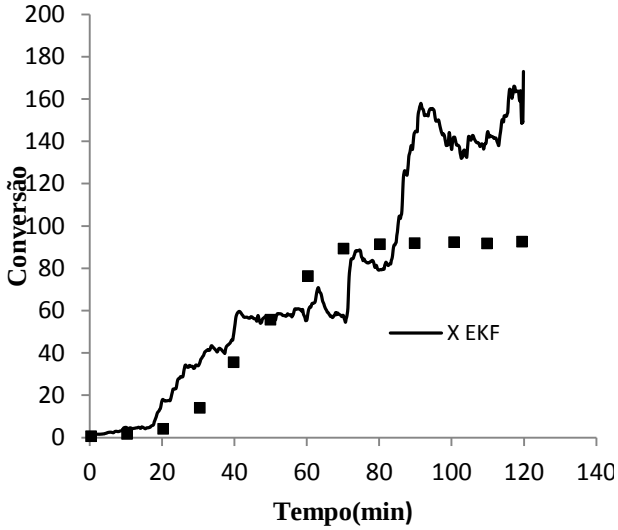

Figura 12. Conversão na reação R1. Comparação entre as estimações do EKF e a conversão gravimétrica.

Este comportamento não é inédito. Na literatura é possível encontrar alguns exemplos em que o EKF diverge para vários casos de processos químicos (Haseltine e Rawlings, 2005; Reklaitis e Venkatasubramanian, 2003). Haseltine e Rawlings (2005) concluíram que o EKF pode divergir até quando se tem um conhecimento perfeito do modelo. A seguir são apresentados os resultados para o UKF.

A reação R1 foi conduzida em modo isotérmico e com uma vazão alta na camisa de refrigeração. Na Figura 13 e Figura 14 apresentam-se os resultados da estimação com o estimador UKF para a temperatura do reator e da camisa, mostrando um bom desempenho para ambos estados.

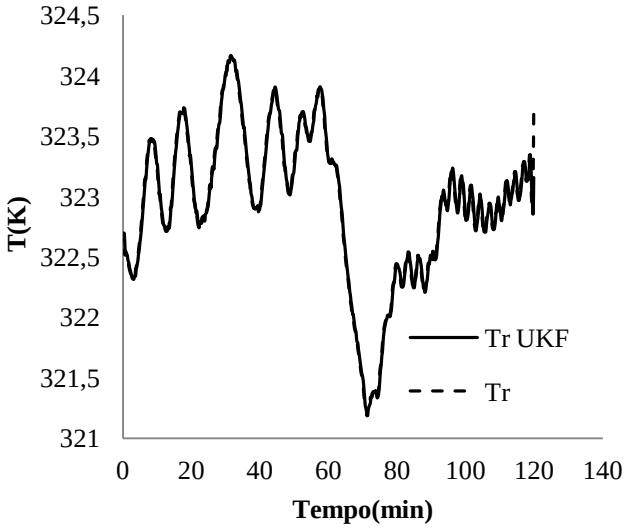

Figura 13. Evolução de temperatura de reação na reação R1 com o UKF.

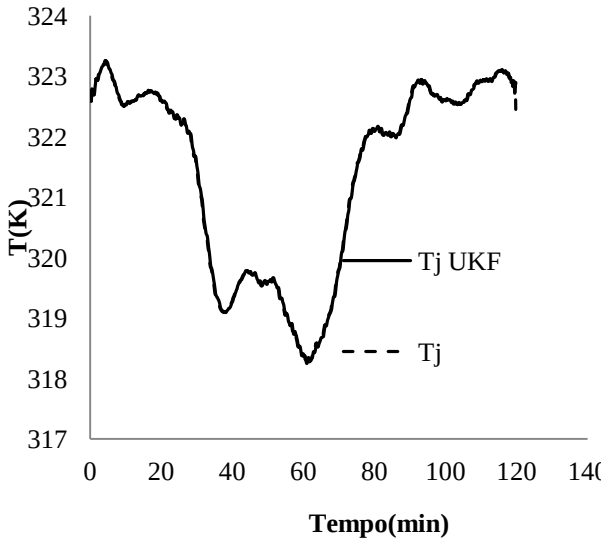

Figura 14. Evolução da temperatura da camisa na reação R1 com o UKF.

O desempenho do UKF para os estados UA, Qr, Qloss e X são apresentados nas Figura 15, Figura 16, Figura 17 e Figura 18. As estimações mostraram que o UKF apresenta um perfil decrescente e por fim atinge um estado estacionário, que está totalmente de acordo com o comportamento fisico esperado. Além disso, a estimativa do UA_f do UKF é de 70.0 (W/K), o que é um pouco inferior com o UA_f experimental (92.0 W/K, ver Tabela 7). Entretanto, aparentemente esta diferença

não afeta a estimação do estado mais importante, como pode ser observado para conversão simulada (X).

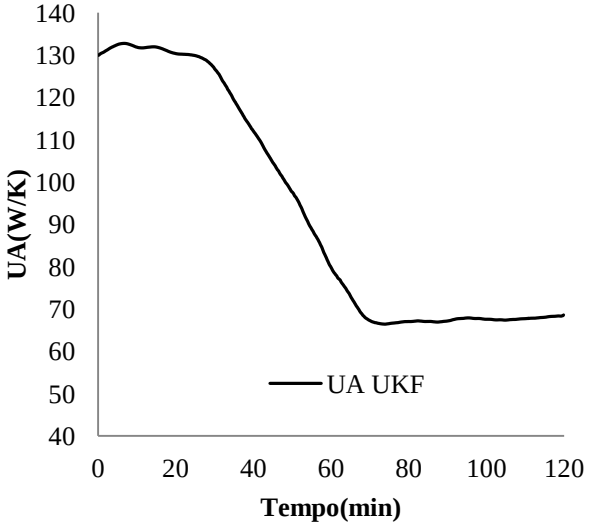

Figura 15. Evolução de UA na reação R1 com o UKF.

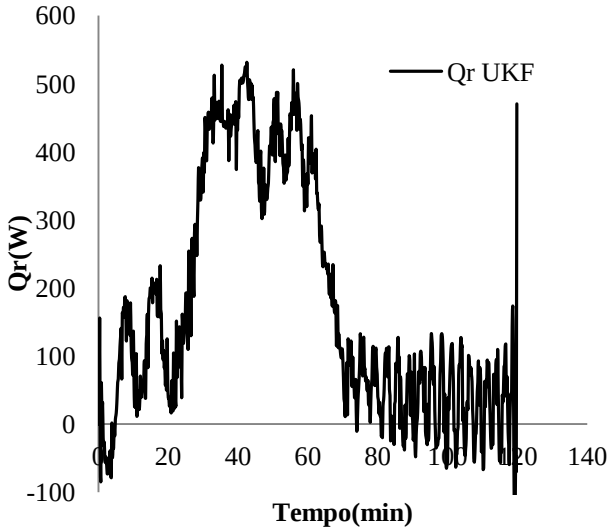

Figura 16. Evolução de calor de reação na reação R1 com o UKF.

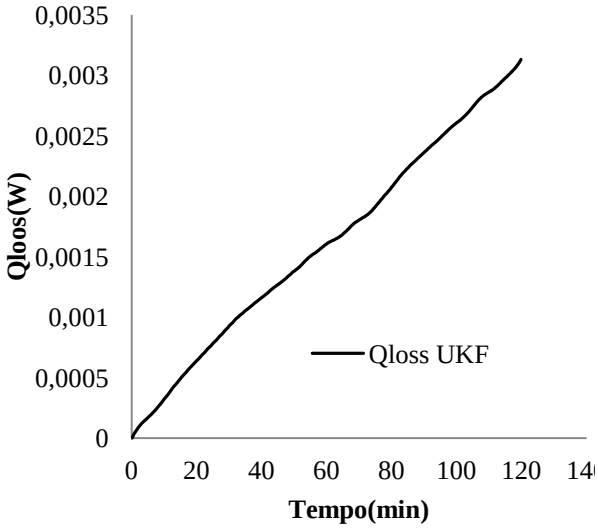

Figura 17. Evolução do calor perdido pela camisa na reação R1 com o UKF.

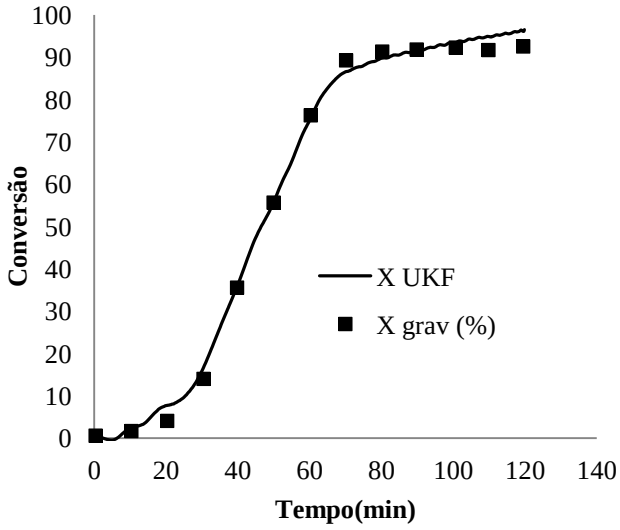

Figura 18. Conversão na reação R1. Comparação entre as estimações do UKF e a conversão gravimétrica.

Uma das principais desvantagens do EKF e do UKF é a dificuldade para adicionar restrições nos estados na sua formulação. Como pode ser observado na trajetória do estado Qr na Figura 16, para o calor gerado pela polimerização nas estimativas de UKF, as estimativas mostram uma oscilação e uma violação dos limites físicos do sistema, o que tambem pode ser observado ao final da simulação. As oscilações poderiam ser reduzidas com uma melhor estimativa da covariância (Lima e Rawlings, 2011).

No modelo apresentado na eq. (105), Q_{loss} representa o total de calor perdido ao ambiente e as estimativas são apresentadas na Figura 17. As predições obtidas com o UKF são coerentes com o comportamento esperado para esse estado, pois como a camisa é bem isolada com materiais apropriados para esse fim, o calor máximo perdido ao ambiente é da ordem de 0,0035 W, o que é desprezível.

Por fim, na Figura 18 são comparadas as estimativas do UKF para a conversão simulada com a conversão gravimétrica experimental obtida, apresentando bons resultados nas estimativas.

A reação R2 foi realizada no mesmo modo de operação que a R1 (isotérmico), mas ao contrário da anterior, a vazão na camisa de refrigeração é baixa. As Figura 19 a Figura 24 apresentam os resultados para este experimento. Como pode ser observado pelas estimações, os estados medidos e validados mostram um excelente desempenho, além disso, a qualidade das estimativas não parece sofrer efeito significativo devido à vazão baixa na camisa. Figura 21 são encontradas as estimativas para o UA, da figura pode-se observar que a estimativa final UA_f (60 W/K) está razoavelmente de acordo com a medida experimental de UA final (66.4 W/K, ver Tabela 7). Também é possível notar que durante os primeiros minutos a estimativa inicial de UA não sofre nenhuma correção pelo estimador de estado, o que também pode ser notado na reação seguinte (Figura 21 e Figura 27). Uma possível explicação para este fato é que a estimativa inicial de UA já é suficientemente boa e a formação do filme polimérico que altera sensivelmente o valor desse estado ainda é incipiente. No modelo proposto, o acoplamento entre os estados Qr e X é explicito, portanto o desempenho de um está diretamente

relacionado ao do outro. Novamente, na Figura 22 pode-se encontrar o mesmo problema causado pela ausencia de restrições no estimador de estados. O calor perdido ao ambiente apresentado na Figura 23, segue a mesma lógica discutida anteriormente para a reação R1. Finalmente na reação R2, na Figura 24 comparam-se novamente os resulados simulados e experimentais para a conversão, novamente um excelente desempenho de monitoramento é encontrado. Além disso, indiretamente o calor de reação é validado.

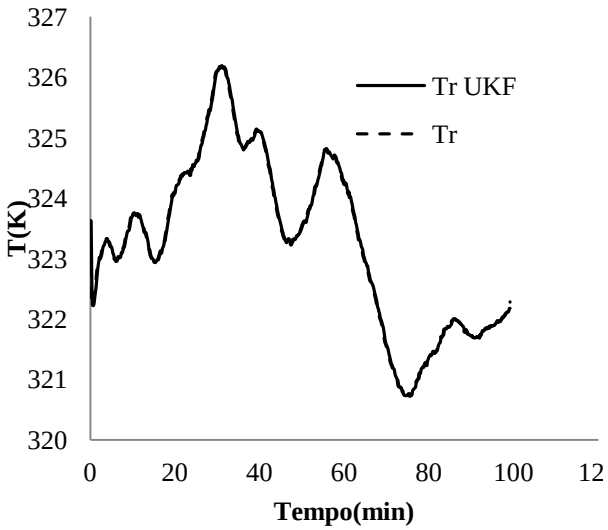

Figura 19. Evolução de temperatura de reação na reação R2 com o UKF.

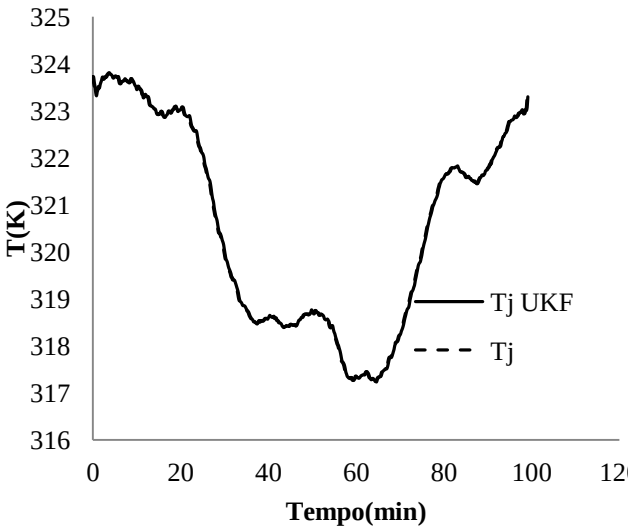

Figura 20. Evolução de temperatura de camisa na reação R2 com o UKF.

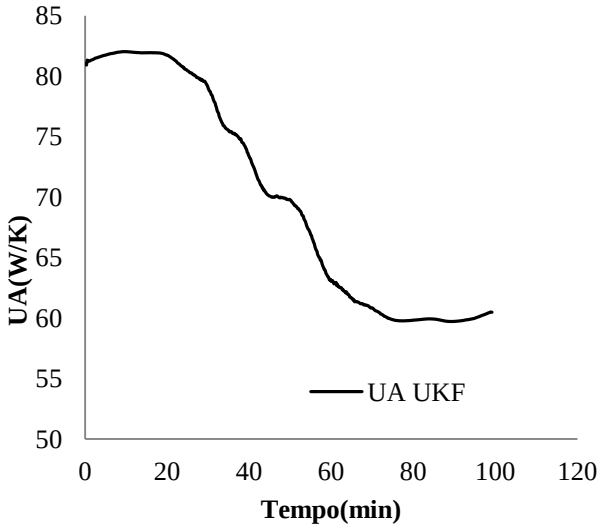

Figura 21. Evolução de UA na reação R2 com o UKF.

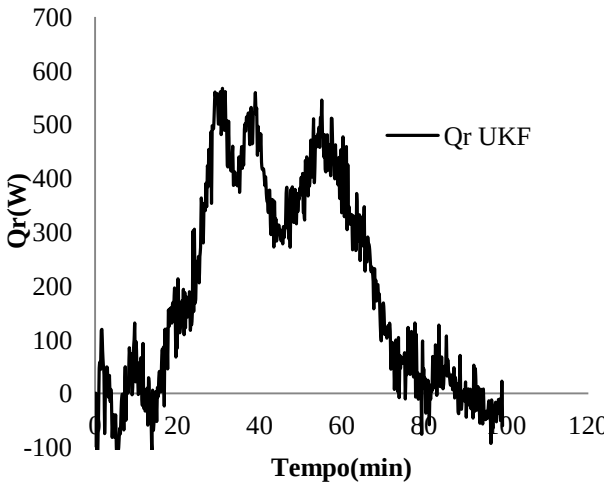

Figura 22. Evolução de calor de reação na reação R2 com o UKF.

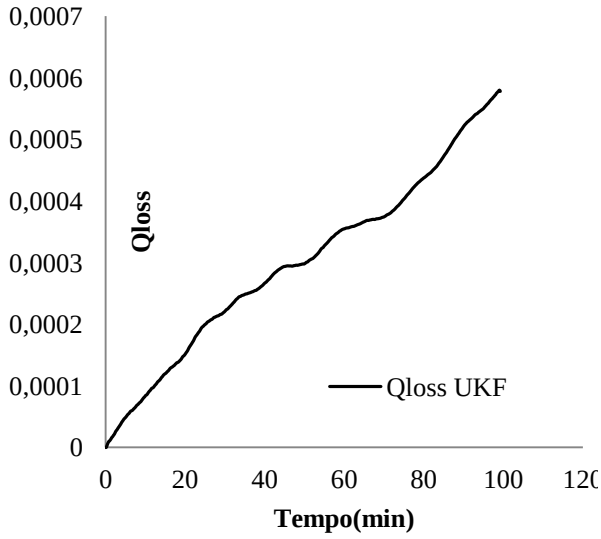

Figura 23. Evolução do calor perdido pela camisa na reação R2 com o UKF.

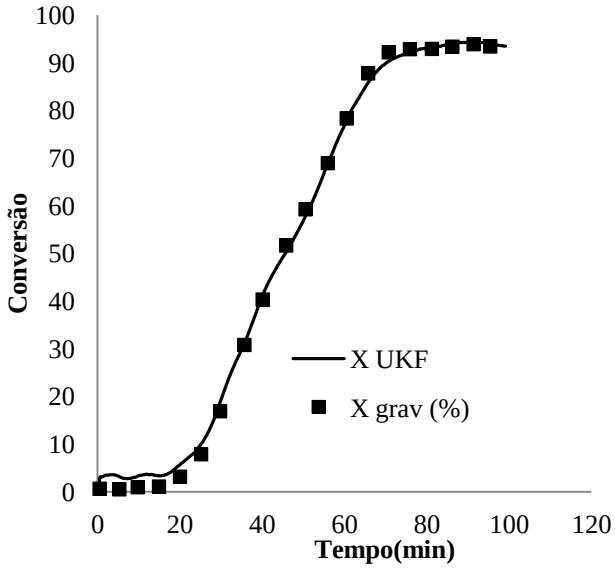

Figura 24. Conversão na reação R2. Comparação entre as estimações do UKF e a conversão gravimétrica.

Na reação R3 foi utilizado um modo de operação diferente, neste caso a reação foi realiza em modo isoperibólico, com uma vazão baixa na camisa de refrigeração. Nas Figura 25, Figura 27, Figura 28 e Figura 30 são apresentadas a evolução dos estados Tr, UA, Qr, e X ,respectivamente. Ao longo das Figuras pode-se observar que a qualidade da estimação é mantida, o modo de operação também não afetou a qualidade das estimativas do UKF. Adicionalmente, o estimador UKF conseguiu monitorar adequadamente um fenômeno não revelado para o estimador, pois nos primeiros minutos da aquisição de dados não acontece reação, o que pode ser explicado pela inibição da reação. Conclui-se assim que o UKF mostra outro benefício para o monitoramento de reações complexas como a polimerização.

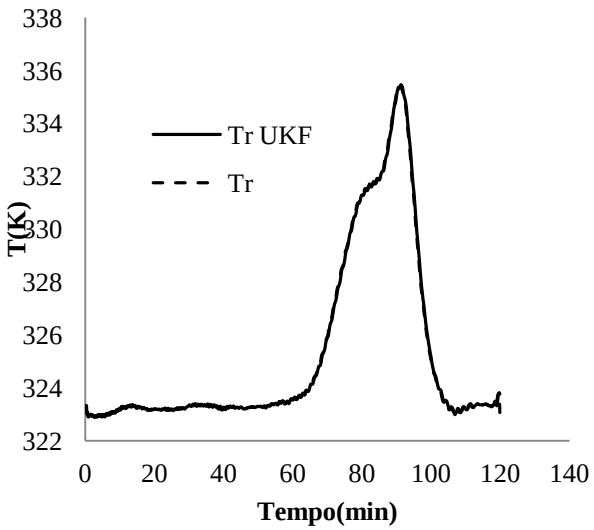

Figura 25. Evolução de temperatura de reação na reação R3 com o UKF.

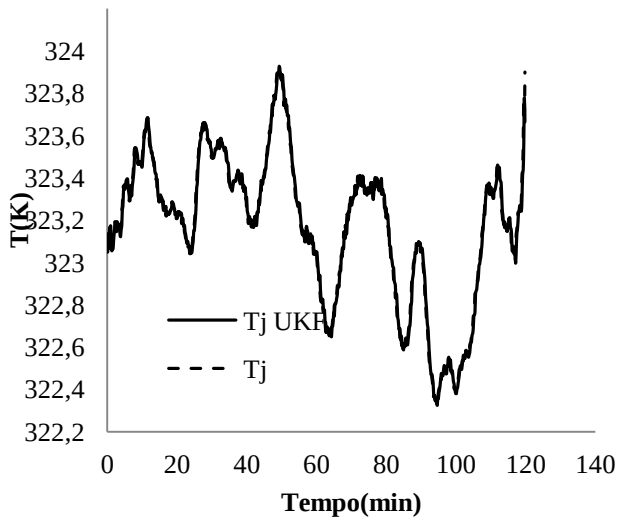

Figura 26. Evolução de temperatura de camisa na reação R3 com o UKF.

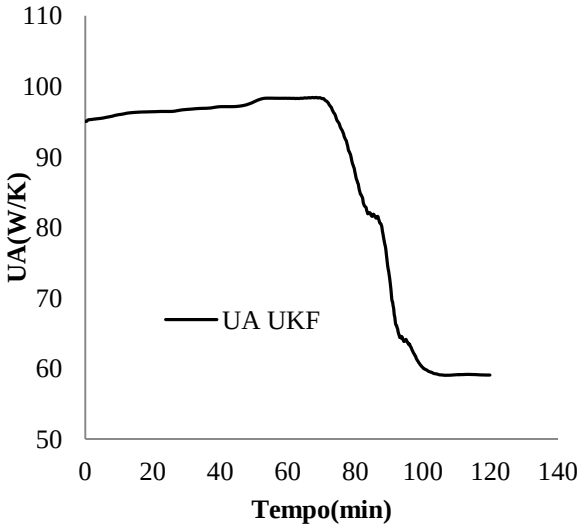

Figura 27. Evolução de UA na reação R3 com o UKF.

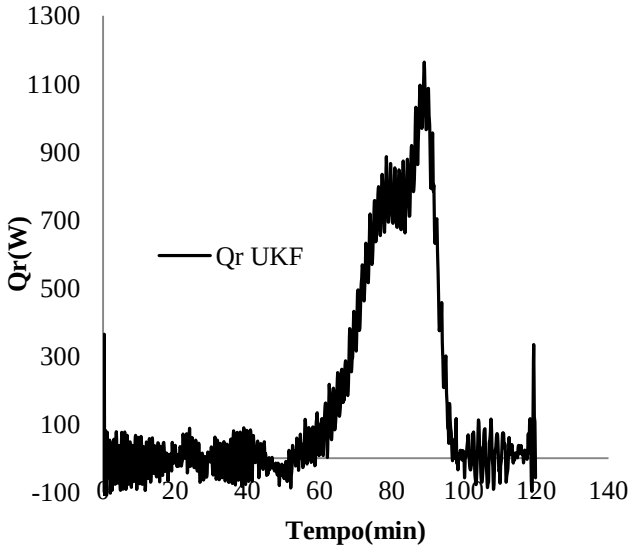

Figura 28. Evolução de calor de reação na reação R3 com o UKF.

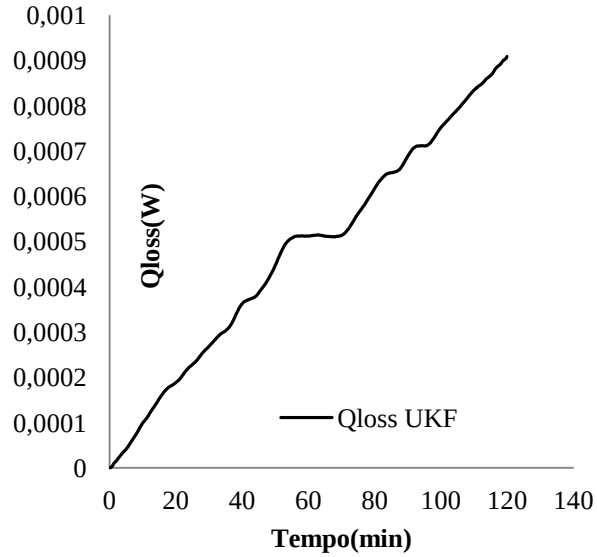

Figura 29. Evolução do calor perdido pela camisa na reação R3 com o UKF.

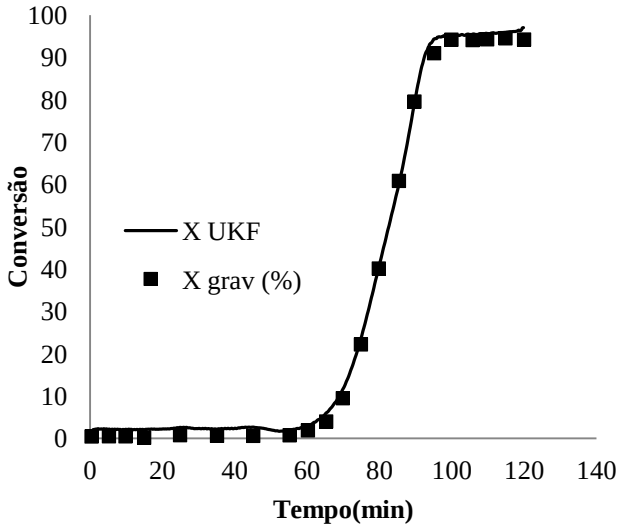

Figura 30. Conversão na reação R3. Comparação entre as estimações do UKF e a conversão gravimétrica.

CONCLUSÕES

O foco deste trabalho é o monitoramento de reações de polimerização, comparando resultados obtidos com dois estimadores de estados e parâmetros muito diferentes, o EKF e o UKF, os quais utilizam técnicas muito diferentes para atualizar a covariância ao longo da estimação. A sintonia da covariância do processo e das medidas para os estimadores foi realizada por meio de resolução de um problema de otimização. Na literatura é muito comum encontrar a sintonia de tais matrizes através da tentativa e erro. Sintonizar essas matrizes é um grande desafio, e futuros estudos serão realizados para melhorar suas estimativas e obter o melhor desempenho possível da técnica de estimação de estados.

No trabalho foram apresentados o monitoramento das seguintes variáveis: conversão do monômero, temperatura do reator, da camisa, o coeficiente de troca térmica, velocidade de polimerização e o calor perdido pelo reator ao ambiente. O UKF mostrou ser uma ferramenta de estimação de estados e parâmetros confiável em diferentes experimentos com um mesmo conjunto de matrizes de covariância. Por outro lado, o EKF apresentou um desempenho pior estimando valores sem significado físico como uma conversão superior a 100%.

8 O MÉTODO ALS PARA PROCESSOS EM BATELADA: APLICAÇÕES EXPERIMENTAIS PARA SISTEMAS QUÍMICOS

Este capítulo foi apresentado de forma oral no *AIChE Annual Meeting* 2012. Artigo em processo de submissão ao *Industrial & Engineering Chemistry Research.*

RESUMO. A calorimetria de fluxo de calor tem sido utilizada para o monitoramento e controle de processos em batelada e semibatelada. No entanto, as mais sofisticadas ferramentas de estimação estocástica e de sintonia de covariância não foram ainda implementadas ou exploradas nos processos de polimerização. Como exemplo dessas técnicas, há o Moving Horizon Estimation (MHE) e Autocovariance Least-Squares (ALS). Este trabalho divide-se em duas partes, sendo que numa etapa será estimada a covariância do modelo estocástico do processo (ALS) e na outra será executada a estimação de estados e parâmetros com dados experimentais. Três experimentos são analisados, tendo em comum a estimação do coeficiente global de troca térmica durante as reações de hidrólise de anidrido acético ou de uma polimerização em emulsão. Os resultados mostram o bom desempenho das duas técnicas e a viabilidade de implementação da metodologia proposta para fins industriais.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diferentes estratégias foram implementadas para o monitoramento das reações poliméricas. Como nesses sistemas ocorrem reações exotérmicas, tem-se uma boa oportunidade para um acompanhamento adequado do processo, já que a temperatura pode ser medida de forma fácil, barata e rápida, além de poder ser adequadamente modelada através do balanço de energia do sistema. Uma segunda característica importante que pode ser encontrada durante a modelagem do sistema, o coeficiente global de troca térmica (UA) muda intensamente ao longo da reação, principalmente pela mudança da viscosidade do meio reacional. Além disso, o calor gerado pela reação também deve ser quantificado e/ou modelado. Sendo assim, o problema de monitoramento de reações de polimerização não é trivial, como será visto a seguir.

Os estimadores de estados permitem obter estimativas de parâmetros e/ou estados de interesse através da combinação de um algoritmo e pelo menos uma medida direta do processo (por exemplo, temperatura, pressão ou nível), desde que certas hipóteses sejam satisfeitas. Isto é de suma importância já que graças a esses filtros pode-se obter informação do processo monitorado em tempo real, como por exemplo, diâmetro de partículas, distribuição de peso molecular, ou de outras grandezas que seriam de difícil determinação com grande frequência. Um dos benefícios mais claros para a implementação dos estimadores de estados reside em seu acoplamento às malhas de controle, permitindo o cálculo correto das ações de controle em tempo real para levar o sistema ao *set point* ou à qualidade do polímero desejada. Uma revisão completa de métodos analíticos e equipamentos para a operação de reatores poliméricos pode ser encontrada nas seguintes referências Fonseca, G.E.;Dubé, M.A.;Penlidis (2009) e Frauendorfer, Wolf e Hergeth (2010).

Na literatura acadêmica pode-se encontrar dois tipos de estimadores de estados, os determinísticos e os estocásticos. O primeiro, como seu nome indica, assume que o processo pode ser modelado por um modelo determinístico. Muitas publicações

abordam o problema de estimação de estados e parâmetros na polimerização com esta técnica (Astorga *et al.* 2002; Benamor, Colombie e Mckenna, 2002; Esposito, Sayer e Araújo, 2010; Esposito *et al.* 2008; Fevotte *et al.*, 1998; Freire *et al.* 2004). Uma detalhada revisão pode ser encontrada em Dochain (2003), em que oito observadores de estados diferentes são comparados em termos de suas vantagens e desvantagens. A outra classe de estimadores de estados engloba o filtro de Kalman (KF) e o filtro estendido de Kalman (EKF), que são os filtros mais amplamente usados pela comunidade científica para sistema lineares e não-lineares, respectivamente. Para o problema de monitoramento de reações poliméricas, pode-se encontrar as seguintes contribuições com o EKF (Adebekun e Schork, 1989; Ahn, Park e Rhee, 1999; Chen, Morris e Martin, 2005; Crowley e Choi, 1998; Dimitratos *et al.*, 1988; Eliçabe, Ozdeger e Georgakis, 1995; Fontoura *et al.* 2002; Freire e Giudici, 2004; Gesthuisen, Kramer e Engell, 2004; Graichen, Hagenmeyer e Zeitz, 2006; Kozub e Macgregor, 1992a, 1992b; Krämer e Gesthuisen, 2005; Lima e Rawlings, 2011; Lima *et al.* 2012; Mutha, Cluett e Penlidis, 1997; Prasad *et al.* 2002; Sirohi e Choi, 1996; Valappil e Georgakis, 2000). Na literatura, podem-se encontrar um exemplo reportando os problemas com o EKF (e.g Haseltine e Rawlings (2005)). Recentemente, o filtro de Kalman *Unscented* (UKF) mostrou ser um estimador eficiente e que consegue contornar a maioria dos problemas encontrados no EKF. No caso do problema do monitoramento de reações poliméricas, existem algumas aplicações do UKF com dados simulados (Galdeano, Asteasuain e Sánchez, 2011; Spivey, Hedengren e Edgar, 2010; Vasanthi, Pranavamoorthy e Pappa, 2012), e como foi apresentado no capitulo 7, algumas violações nas restrições físicas do problema podem ser encontradas. O UKF e o EKF são filtros puramente recursivos, os quais podem não ser recomendados para processos com perturbações consideráveis e dinâmicas altamente não-lineares, como no caso de polimerizações semi-contínuas. Outros estimadores de estados recursivos disponíveis são o *Cell Filter* (CF)(Ungarala, Li e Chen, 2008), *Particle Filter* (PF)(Chen e Bakshi, 2004), *Cubature Kalman Filter* (CKF)(Arasaratnam *et al.* 2010), entre outros. No entanto, não há muitas aplicações na literatura utilizando esses filtros no problema de processos de polimerização.

Outra categoria de estimadores estocásticos de estados são os baseados em otimização, como o filtro de janela deslizante (MHE). Uma das vantagens do MHE está na habilidade de incorporar restrições ao problema de estimação, além da capacidade de trabalhar com modelos não-lineares e à capacidade de rejeitar perturbações. Algumas contribuições da literatura abordam o problema de polimerização com o MHE, como por exemplo, num reator tubular (Zavala e Biegler, 2009), na estimação do coeficiente de troca térmica da camisa (Spivey, Hedengren e Edgar, 2010) e considerando medidas rápidas e lentas numa polimerização com estireno (López-Negrete e Biegler, 2012). Finalmente, existem outros métodos chamados de híbridos, que combinam as vantagens dos métodos recursivos e dos métodos baseados em otimização, como por exemplo o PF-MHE (Rajamani e Rawlings, 2007).

Para obter um melhor desempenho dos estimadores de estados, uma sintonia correta das matrizes de covariância do processo (Q) e das medidas (R) deve ser realizada. As matrizes anteriores geralmente são sintonizadas por tentativa e erro. Para o caso de aplicações industriais o problema de estimação de covariância é desafiador, principalmente pelo desconhecimento da estrutura do distúrbio ou ruídos do processo e por sua dimensão elevada. Algumas publicações acadêmicas analisam este problema em sistemas de polimerização, como por exemplo, a sintonia fina das matrizes de covariância (Krämer e Gesthuisen, 2005) e uma aproximação por meio de simulações sistemáticas (Monte Carlo) para processos em batelada (Valappil e Georgakis, 2000). Recentemente, a técnica Autocovariance Least-Squares (ALS) tem se mostrado viável para a estimação de Q e R para sistemas contínuos lineares e não-lineares, tendo sido analisada com dados simulados e teóricos (Lima e Rawlings, 2011; Lima *et al.*, 2012; Odelson, Lutz e Rawlings, 2006; Odelson, Rajamani e Rawlings, 2006; Rajamani e Rawlings, 2009).

Este capítulo apresenta os resultados da técnica ALS que pode ser implementada em sistemas em batelada. A nova técnica é analisada com três experimentos de processos químicos diferentes, sendo que a covariância obtida é utilizada nos estimadores de estados EKF, UKF e MHE.

RESULTADOS

HIDRÓLISE DE ANIDRIDO ACÉTICO

A hidrólise de anidrido acético é um exemplo ideal para a análise das técnicas ALS e os filtros propostos, por ser exotérmica, bem documentada e de simples implementação. Os dados experimentais, de temperatura do reator ao longo do tempo (T_r), e parâmetros cinéticos foram tomados de Hirota *et al.* (2010) (reator número dois). A reação foi realizada num balão volumétrico, tendo sido utilizados um 150 mL de água deionizada e 90 mL de anidrido acético. Adicionalmente, o coeficiente global de troca térmica (UA) foi reportado como 0,28 W/K. Para obter este valor um método gráfico foi utilizado, junto com as temperaturas finais (após o término da reação). Finalmente, a conversão inicial reportada corresponde a 4.94 (%). A seguir é apresentado o modelo utilizado para realizar as estimativas das matrizes de covariância e dos estados e parâmetros.

Modelo Matemático (I)

As equações seguintes (112) apresentam o balanço de massa e energia para o reator onde foi conduzida a hidrólise de anidrido acético. A reação é de primeira ordem para cada um dos reagentes, N_{A0} e N_{W0} são as quantidades iniciais em moles de anidrido acético e de água, respectivamente, sendo que A é o reagente limitante, V é o volume do meio reacional, UA o coeficiente global de troca térmica, T_{amb} a temperatura do ambiente ao redor do reator e X_{sim} é a conversão simulada ou estimada.

$$\begin{cases} \dfrac{dX_{sim}}{dt} = \dfrac{V}{N_{A0}} \exp\left[\phi + \exp(\varphi)\left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T}\right)\right]\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1 - X_{sim})\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_{sim}\right) \\ \dfrac{dT_r}{dt} = \dfrac{(-\Delta H)V}{(mC_p)_r} \exp\left[\phi + \exp(\varphi)\left(\dfrac{1}{T_{ref}} - \dfrac{1}{T}\right)\right]\left(\dfrac{N_{A0}}{V}\right)^2 (1 - X_{sim})\left(\dfrac{N_{W0}}{N_{A0}} - X_{sim}\right) - \dfrac{UA}{(mC_p)_r}(T_r - T_{amb}) \\ \dfrac{dUA}{dt} = w_1 \\ y = T_r + \upsilon_1 \end{cases} \quad (112)$$

Para reduzir a correlação entre os parâmetros da equação de Arrhenius, os balanços de massa e energia são apresentados reparemetrizados, utilizando a eq. (113) e eq. (114), em que T_{ref} é uma temperatura de referência, definida como o valor médio entre as temperaturas máxima e mínima.

$$\phi = \ln\left(\frac{E}{R}\right) \quad (113)$$

$$\varphi = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_{ref}} \quad (114)$$

Finalmente, o modelo utilizado é apresentado na sua forma estendida, indicando que UA também é calculado. Em outras palavras, o modelo possui três estados, assim $x = \begin{bmatrix} X_{sim} & T_r & UA \end{bmatrix}^{'}$ e um estado medido, T_r. Na Tabela 11 é apresentado o valor inicial (Q_{guess} e R_{guess}) para a técnica ALS. A condição inicial segue a sugestão de Lima *et al.* (2012) na nota oito, segundo a qual a inicialização pode ser feita como metade da variância (σ^2).

Para identificar a estrutura do distúrbio ou ruídos do processo, uma metodologia heurística foi implementada. Inicialmente todos os possíveis ruídos foram considerados, posteriormente foram analisadas as hipóteses de detectabilidade e estabilidade do ALS. Caso elas não fossem atendidas, ruído era suprimido, repetindo-se o processo até satisfazer todas as condições do ALS.

Tabela 11. Valor inicial e cálculo final da técnica ALS para o caso da Hidrólise

Q_{guess}	0.08
R_{guess}	0.001373
	(N=10)
Q_{als}	0.11998
R_{als}	$2.11x10^{-6}$

Tabela 11. são apresentados os resultados da estimação das matrizes de covariância do processo e das medidas. Para analisar o desempenho da covariância estimada, o mesmo valor foi utilizado para todos os filtros estudados.

Na Figura 31 são apresentados os resultados da estimação dos três estados na seguinte ordem ($X_{sim,}$Tr e UA), junto com um *zoom* de uma região de interesse do estado UA nos minutos finais de estimação, sendo que uma linha horizontal foi adicionada indicando o resultado da estimação obtidos por Hirota (2009) . O primeiro estado, $X_{sim,}$ apresenta um comportamento semelhante para os três estimadores, só mostrando uma pequena diferença para o MHE, que utilizou uma janela de estimação de cinco pontos. Como já foi antecipado no capitulo de resultados 6, não existem dados de validação para este estado. No entanto, no exemplo final deste capitulo é mostrado um caso em que a conversão é validada com dados externos para uma reação de polimerização, o que é muito mais complexo.

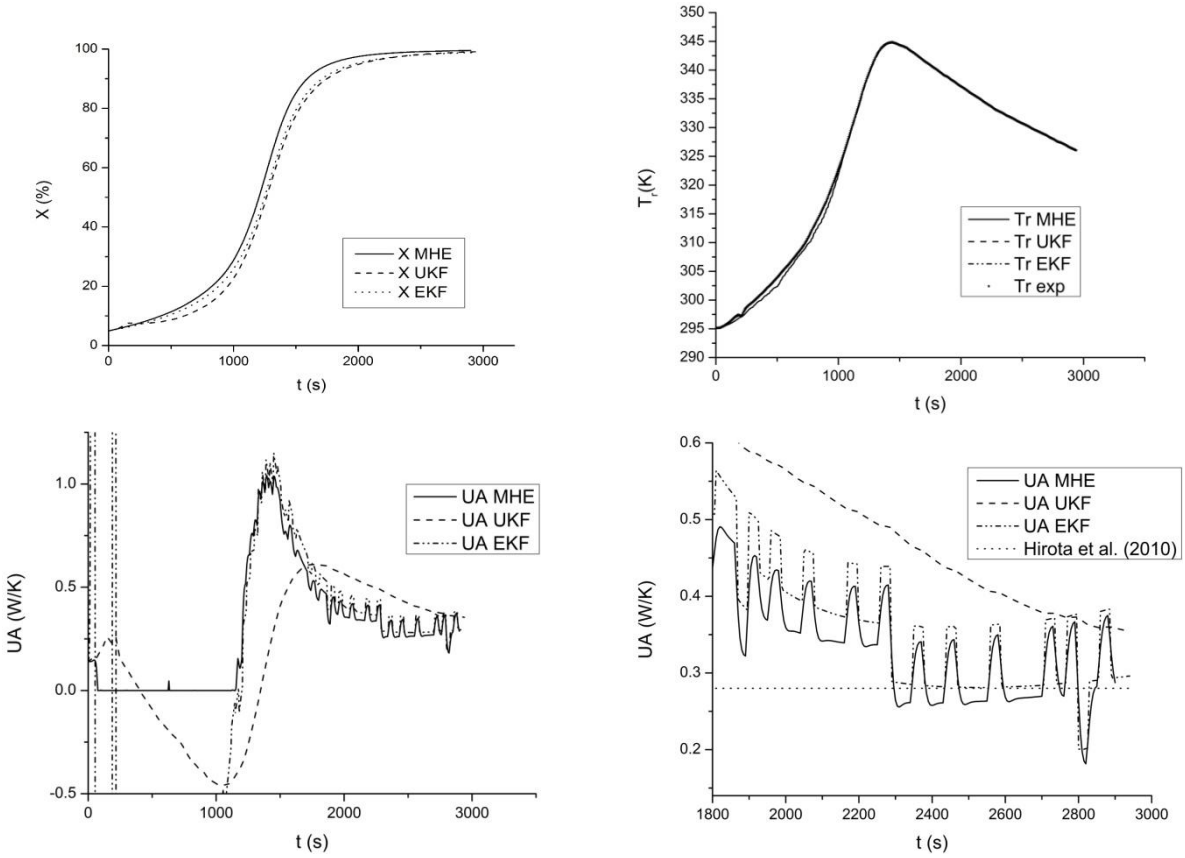

Figura 31. Evolução da conversão, UA e a temperatura do reator durante a hidrólise de anidrido acético com a covariância definida com o ALS. Comparação entre o EKF, UKF, MHE e dados experimentais.

No caso de T_r, os dados estimados mostram um desempenho excelente com as três técnicas de estimação, quando comparados com os valores medidos. Finalmente, as estimações de UA mostraram resultados diferentes para cada um dos filtros. Os estimadores recursivos, EKF e UKF, apresentaram violações à restrição física do sistema, sendo que a violação da restrição por parte do UKF foi muito menos intensa. Por outro lado, como era esperado, o MHE conseguiu respeitar as restrições definidas para seus estados, sendo que só foi considerada um limite inferior não negativo para todos os estados. Na figura correspondente ao *zoom* do estado UA fica mais evidente o desempenho na parte final do monitoramento. Como pode ser observado, as estimações apresentam uma oscilação recorrente, acredita-

se que este efeito seja causado pelo agitador magnético utilizado ao longo da reação.

Na subseção seguinte é apresentado o monitoramento de um reator de polimerização em duas etapas diferentes, sendo que na primeira acontece um simples aquecimento dos reagentes e na segunda a reação se desenrola efetivamente. Em cada etapa é feita a estimação das matrizes de covariância com a técnica ALS, e subsequentemente a estimação dos estados e parâmetros com os filtros EKF, UKF e MHE.

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO

Uma visão global do equipamento utilizado é apresentada na Figura 32. Uma descrição mais detalhada da montagem experimental pode ser encontrada em Esposito, Sayer e Araújo (2010). Para realizar os experimentos, dados térmicos foram adquiridos com uma termoresintência (PT100) com intervalos de 10 segundos, na entrada e saída da camisa de refrigeração, no reator e nos arredores do reator. A vazão do fluido refrigerante foi mantida constante durante todo o processo (4.5 L/mim), tanto na etapa de aquecimento quanto ao longo da reação. Igualmente, o reator foi equipado para poder operar em modo isoperibólico e isotérmico.

Os reagentes necessários para a polimerização em emulsão são os seguintes: 1134,0 g de acetato de vinila, 2648,0 g de água destilada, 8,00 g de bicarbonato de sódio, 10,00 g de lauril sulfato de sódio (SLS) e 8,00 g de persulfato de potássio (KPS). Na primeira etapa de aplicação, apenas o aquecimento do reator é efetuado. Para isso, o reator foi carregado com todos os componentes com exceção do iniciador (KPS) e aquecido por meio de uma trajetória (com forma de uma curva definida pelo usuário, ver Figura 33) até atingir a temperatura de reação de 50°C. O principal objetivo da estimação nessa etapa é determinar a condição inicial do

coeficiente de troca térmica (UA_i) para a fase posterior, em que ocorre a reação. A seguir, são apresentados os resultados obtidos com o ALS e os filtros.

Modelo Matemático (II)

O modelo matemático proposto considera a etapa de pré-aquecimento do reator até atingir a temperatura de reação. O modelo é baseado nos princípios fundamentais do balanço de massa e energia (ver eq. (115)) para o reator e para a camisa de

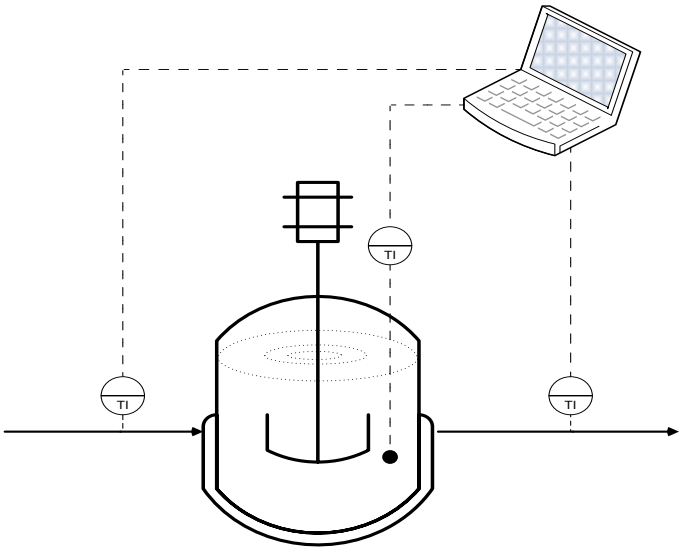

Figura 32. Esquema do reator.

refrigeração. O modelo depende dos estados chave, T_r, T_j e UA, sendo UA o parâmetro principal a ser estimado. De modo semelhantemente ao caso da hidrólise, o sistema foi estendido para estimar UA.

$$\begin{cases} \dfrac{dT_r}{dt} = \dfrac{UA\left(T_j - T_r\right)}{\left(M_r Cp_r\right)} + w_1 \\ \dfrac{dT_j}{dt} = \dfrac{-UA(T_j - T_r) + \dot{m}Cp_j\left(T_{j,out} - T_{j,in}\right)}{m_j Cp_j} \\ \dfrac{dUA}{dt} = w_2 \\ \\ y_1 = T_r + \upsilon_1 \\ y_2 = T_j + \upsilon_2 \end{cases} \tag{115}$$

Na eq (115) T_r é a temperatura do reator, T_j é a temperatura da camisa, dada pela média logarítmica das temperaturas de entrada e saída da camisa, $T_{j,in}$ e $T_{j,out}$, respectivamente; M_r é a massa total do meio reacional, m_j é a massa do fluido refrigerante dentro da camisa, igual a 4150 g. $\dot{m}$ é a vazão do fluido refrigerante, mantida constante. A temperatura do reator e da camisa são os estados medidos. Cp_r (J/g.K) é a capacidade calorífica dos componentes do reator, aproximada pela equação

$$Cp_r = z_{H_2O} Cp_{H_2O} + z_M Cp_M \tag{116}$$

Sendo, Cp_{H_2O} (J/g.K) e Cp_M (J/g.K) as capacidades específicas da água e do monômero. z_M e z_{H_2O} são as frações mássicas do monômero e de água presente no reator. Cp_j é o calor específico da camisa de refrigeração (água, J/g.K). Finalmente, o modelo é representado por três estados, que segue a ordem $x = \begin{bmatrix} T_r & T_j & UA \end{bmatrix}'$.

A mesma metodologia foi seguida para definir a estrutura do modelo de distúrbio, sendo que quando foi analisado o caso com três ruídos do processo, as hipóteses da técnica ALS não foram atendidas. Por outro lado, quando foi considerado apenas um ruído, o desempenho das técnicas de estimação não foi satisfatório. Por isso,

para este caso dois ruídos de processo serão considerados, um para o estado T_r (w_1) e outro para UA (w_2).

Na Tabela 12. são apresentadas as condições iniciais para as covariâncias do processo e das medidas para a técnica ALS. Igualmente, aqui pode-se encontrar o resultado da técnica na mesma tabela. Para avaliar o resultado, a covariância estimada será utilizada em conjunto com as técnicas de estimação propostas.

Tabela 12. Valor inicial e cálculo final da técnica ALS para o caso do aquecimento do reator.

Q_{guess}	diag([1.14x10^{-4}, 5x10^{-2}])
R_{guess}	diag([1.14x10^{-4}, 6.24x10^{-5}])
	(N=10)
Q_{als}	diag([1.00x10^{-5}, 0.166])
R_{als}	diag([6.14x10^{-5}, 1.98x10^{-3}])

Na Figura 33 são apresentadas as estimações para os estados T_r e T_j, comparando os resultados dos três estimadores de estados com os dados experimentais. Para identificar melhor as trajetórias, as curvas em tons de cinza correspondem às temperaturas da camisa e as em preto são relativas às temperaturas do reator.

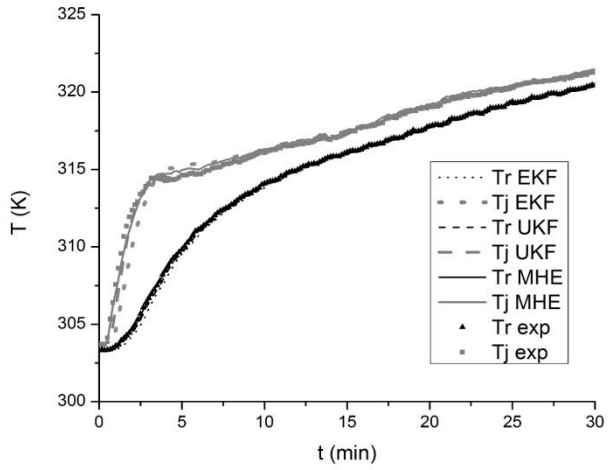

Figura 33. Evolução das temperaturas do reator e da camisa durante o período de aquecimento. Comparação das estimativas do EKF, UKF e MHE usando covariância definida pelo ALS.

Finalmente, na Figura 34 são apresentadas as estimativas dos estimadores propostos para o estado UA, utilizando a covariância definida pelo ALS.

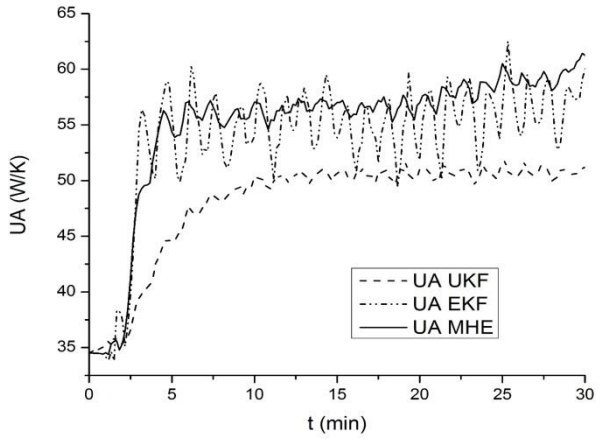

Figura 34. Evolução de UA durante o período de aquecimento. Comparação entre EKF, UKF e MHE.

Nas estimações apresentadas na Figura 34 é possível observar que a condição inicial foi a mesma para todos os filtros, arbitrariamente fixada em 35 (W/K). Pela

figura é possível observar que todos os filtros corrigem UA para acima, indicando que o chute inicial foi subestimado, o valor UA inicial obtido pela termorresistência correspondeu a 67 W/K. Outro detalhe importante pode ser encontrado na velocidade de convergência do EKF e do MHE, sendo que claramente esses estimadores possuem uma velocidade de correção maior para um valor. Por outro lado, o UKF mostrou um desempenho mais lento. Além disso, o EKF apresentou um resultado de estimação muito mais ruidoso.

O objetivo da etapa de aquecimento é a definição do valor de UA para a fase de reação. Como os estimadores não convergem para um valor único, é utilizada uma média do intervalo de estimação final de todos os estimadores, que é de 50 a 60 (W/K). Portanto, para a etapa de reação será utilizado UA_i = 55(W/K). Um ponto importante é ilustrado no próximo exemplo, já que a conversão estimada (utilizando o valor de UA_i estimado nesta subseção) pode ser validada com a conversão obtida a partir de medidas gravimétricas.

A seguir é apresentada a etapa de reação. Durante a polimerização, amostras foram retiradas e inibidas para obter a conversão a partir de medidas gravimétricas. Adicionalmente, para simular condições reais de operação, cinco alíquotas de monômero foram adicionadas, uma a cada dez minutos. A receita total da solução utilizada para realizar as perturbações é composta de 325 g acetato de vinila, 100 g água destilada, 1g de SLS e 0.5 g de KPS (dividida em cinco alíquotas). A primeira adição aconteceu no instante cinquenta minutos. As perturbações (adições de monômero) ficam evidentes na Figura 35.

Modelo Matemático (III)

Semelhantemente ao caso anterior, a formulação do modelo é baseada na estrutura do equipamento apresentado na Figura 32. O modelo foi atualizado para considerar a parcela referente à reação.

$$\begin{cases} \dfrac{dT_r}{dt} = \dfrac{(-\Delta H)(R_p) + UA(T_j - T_r)}{(M_r Cp_r)} + w_1 \\ \dfrac{dT_j}{dt} = \dfrac{-UA(T_j - T_r) + \dot{m}Cp_j\left(T_{j,out} - T_{j,in}\right)}{m_j Cp_j} \\ \dfrac{dUA}{dt} = w_2 \\ \dfrac{dR_p}{dt} = w_3 \\ y_1 = T_r + \upsilon_1 \\ y_2 = T_j + \upsilon_2 \end{cases} \tag{117}$$

Na eq (117), $(-\Delta H) = 1040{,}305\, J/g$ é a entalpia de polimerização do monômero, R_p é a velocidade de polimerização, Cp_r (J/g.K) é o calor especifico total do meio reacional, aproximado pela seguinte equação

$$Cp_r = z_{H_2O} Cp_{H_2O} + z_M \left(Cp_M \left(1 - X_{sim}\right) + Cp_{p,pol} X_{sim}\right) \tag{118}$$

sendo $C_{p,pol}$ (J/g.K) o calor específico do polímero e X_{sim} a conversão simulada. Para este último estado que é calculado pelo balanço de massa com os dados até o instante k-1, assim pode-se garantir as hipóteses da técnica ALS, assim:

$$\frac{dX_{sim}}{dt} = \frac{(-\Delta H)(R_p)}{Q_{\max}} \tag{119}$$

Sendo $Q_{\max}$ o calor total gerado pela reação supondo que o 100% do monômero é convertido ($Q_{\max} = M_{m0}(-\Delta H)$), M_{m0} é a quantidade inicial de monômero, atualizada quando as perturbações foram implementadas. Para finalizar o modelo, e seguindo a estrutura utilizado nos outros exemplos, o sistema é composto de quatro estados, $x = \begin{bmatrix} T_r & T_j & UA & R_p \end{bmatrix}'$, sendo dois medidos, T_r e T_j.

A estrutura do modelo do processo foi determinada como no caso da hidrólise, sendo que UA e R_p são associados a um ruído, pois devem ser atualizados a cada instante de tempo. O exemplo anterior mostrou que um ruído de processo pode ser suficiente para representar o sistema, sendo assim três ruídos foram definidos, para T_r, UA e R_p, atendendo às hipóteses do ALS.

Os valores iniciais para a técnica ALS são apresentados na Tabela 13. Semelhantemente, os resultados obtidos com a técnica de estimação de covariâncias são apresentados na tabela.

Tabela 13. Valor inicial e o cálculo final da técnica ALS para o caso da polimerização em emulsão.

Q_{guess}	diag([2.5x10^{-5}, 5 x10^{-2}, 5 x10^{-2}])
R_{guess}	diag([1.25x10^{-4},3.5x10^{-3}])
	als (N=10)
Q_{als}	diag([1.6 x10^{-5} , 7.24 x10^{-2},7.24 x10^{-2}])
R_{als}	diag([5.3 x10^{-5}, 1.2 x10^{-2}])

Na Figura 35 a Figura 38 mostram os resultados dos estimadores de estado (EKF, UKF e MHE) com a covariância obtida com a técnica ALS, comparados com os dados experimentais da temperatura e de validação para a conversão. A Figura 35 apresenta os resultados das estimativas para as temperaturas do reator e da camisa. Para diferenciar as temperaturas, as trajetórias em preto correspondem a T_r e as trajetórias em cinza correspondem a T_j. Os resultados mostram bom desempenho para todos os estimadores. A característica mais importante desta figura está a partir do minuto 50, instante em que se iniciam as perturbações com adição de monômero a cada 10 minutos, causando a queda da temperatura.

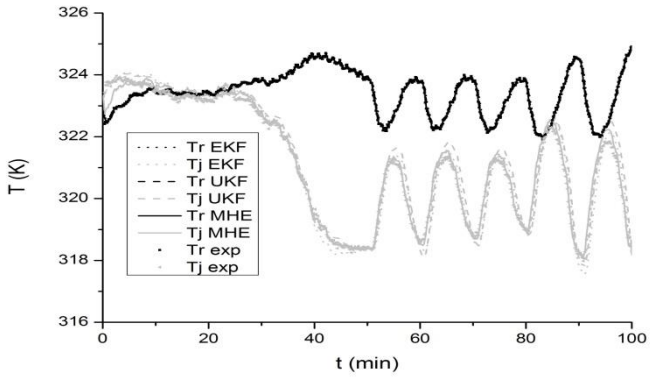

Figura 35. Evolução da temperatura do reator e da camisa durante a reação. Comparação do EKF, UKF e MHE com estatística definida pela ALS e resultados experimentais.

Figura 36 apresenta as trajetórias para o estado UA com os diferentes estimadores. A condição inicial utilizada para este caso foi obtida no exemplo anterior, sendo de 55 W/K. Os resultados do EKF (vermelho) mostram uma correção do chute inicial nos primeiros minutos de reação, ocorrendo depois um decréscimo no estado. O primeiro efeito pode ser explicado por uma subestimação da condição inicial, e o segundo efeito era esperado pela variação da viscosidade do meio reacional e a formação de um filme polimérico na parede do reator. Além disso, pode-se observar que, quando comparado com os outros estimadores de estado, as perturbações afetam o EKF com uma intensidade moderada. O UKF apresentou um resultado com oscilações de maior amplitude, aparentemente este estimador não conseguiu absorver as perturbações introduzidas. Finalmente, o MHE apresentou o melhor desempenho entre os três estimadores de estados, já que as perturbações pouco afetaram as estimações do UA. Uma conclusão mais precisa pode ser obtida ao comparar o desempenho do estado da conversão com os dados de validação.

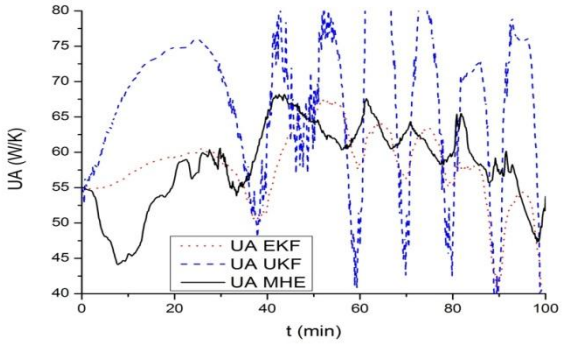

Figura 36. Evolução do UA durante a reação. Comparação entre EKF, UKF e MHE.

Para o estado R_p, na Figura 37 é apresentado o calor total gerado pela reação, sendo $Qr = (-\Delta H)(R_p)$. Na figura pode-se observar que ocorre uma clara violação das restrições físicas do sistema pelos estimadores EKF e UKF, já que valores negativos são calculados. Para o caso do MHE este fenômeno não foi encontrado.

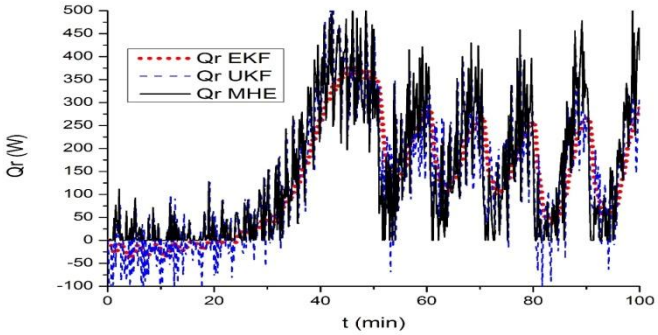

Figura 37. Evolução do calor de reação. Comparação do EKF, UKF e MHE.

Pode-se notar que o MHE neste caso apresentou uma estimação ruidosa. Nenhuma explicação foi encontrada para este fenômeno, já que algumas outras simulações foram realizadas com janelas de estimação superiores para o MHE, mas o fenômeno persistiu. Para validar corretamente este estado, a conversão estimada é reconstituída, sendo que a conversão está diretamente relacionada com o calor de reação (ver eq. (119)).

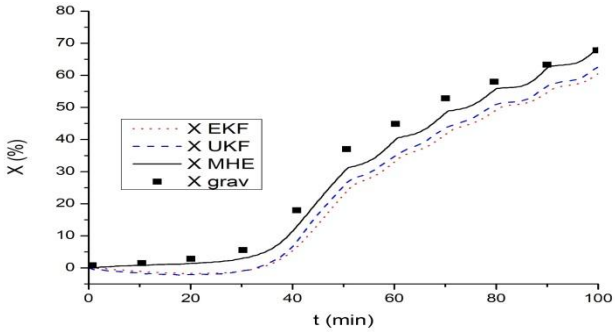

Figura 38. Evolução da conversão durante a reação. Comparação entre EKF, UKF e MHE e os dados de validação experimentais.

A Figura 38 apresenta a comparação entre a conversão simulada (com EKF, UKF e MHE) e a conversão a partir de dados gravimétricos. Nos resultados correspondentes aos filtros recursivos pode-se observar que existem predições negativas para a conversão, já que como foi mostrado na Figura 37, existe uma violação da restrição física do calor de reação. Existem duas opções para contornar esse problema, uma seria estender as técnicas para formulações onde restrições lineares possam ser implementadas no sistema, outra opção é considerar a formulação atual mas desconsiderar valores negativos das estimações, substituindo-os por zeros em esses casos. Acredita-se que através de esta última opção possa-se obter resultados semelhantes aos do estimador MHE. Para finalizar o estudo da conversão, pode-se observar que o MHE(N=4) apresentou um bom desempenho quando comparado com a conversão a partir de dados gravimétricos. Além disso, pode ser observar também que as perturbações afetaram pouco as estimações deste estado para os estimadores propostos.

No caso do MHE, cujo parâmetro da janela de estimação pode ser sintonizado para ajuste do desempenho, outra simulação foi efetuada com uma janela de N=8 (ver Figura 39). Neste caso somente é apresentada a conversão. Como indicado pela figura, um melhor desempenho foi encontrado para este caso, porém um tempo computacional maior foi necessário para obter as estimações.

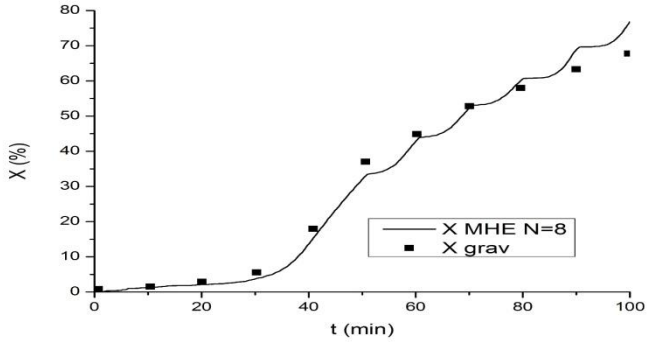

Figura 39. Evolução da conversão durante a reação. Comparação das estimações do MHE(N=8) com os dados de validação experimentais.

A seguir é apresentada uma análise do erro quadrático médio (MSE) para o estado da conversão. Para isso foram comparados os valores estimados e a conversão a partir de dados gravimétricos pontualmente (ver Tabela 14.).

Tabela 14. Erro quadrático médio para a conversão, com EKF, UKF e MHE

	MSE
EKF	79.666
UKF	56.925
MHE(N=4)	14.470
MHE(N=8)	8.124

Os resultados do MSE confirmam as vantagens do MHE sobre os outros estimadores de estados. Como pode ser observado na tabela, o resíduo menor foi obtido para o MHE (N=8), sendo que o segundo melhor desempenho também foi conseguido com o MHE (N=4). Pela Figura 38 pode-se esperar que o resíduo do EKF seja muito maior, o que é confirmado na Tabela 14. É importante destacar que nesta análise as mesmas matrizes de covariância foram utilizadas para os três estimadores de estados.

CONCLUSÕES

Neste capitulo, a técnica de estimação de covariância ALS foi validada com sucesso utilizando dados reais de operação para processos em batelada e semibatelada, sendo que três diferentes experimentos foram estudados com três estimadores de estados (EKF, UKF e MHE). Para a obtenção dos resultados, duas etapas foram implementadas. Numa primeira, a estimação da covariância do ruído do modelo é realizada, e posteriormente, a avaliação das estimativas dos estados e parâmetros com as técnicas propostas.

A hidrólise de anidrido acético foi monitorada com sucesso; o sistema foi representado com três estados e um ruído de processo. Os resultados mostraram que o monitoramento do coeficiente global de troca térmica é viável, pois este foi validado com uma estimação *off-line*. Além disso, os resultados mostraram que é possível encontrar violações das restrições, ocorrendo estimações de valores negativos para o UA ao utilizar o EKF e o UKF.

Num segundo caso, a estimação do valor inicial do coeficiente global de troca térmica para um reator completamente carregado (sem iniciador) foi realizada com os estimadores propostos e a covariância definida com o ALS mediante o aquecimento do reator com um perfil pré-determinado. O resultado final mostrou que um provável valor inicial para este estado na etapa de reação é de 55 W/K.

Para finalizar, um terceiro experimento foi realizado, continuando o caso anterior, com a reação ocorrendo de fato após a adição do iniciador. Os resultados mostraram que o MHE obteve as melhores estimativas entre os três estimadores, o que ficou comprovado ao comparar o valor do erro quadrático médio associado a cada estimação. Este trabalho mostrou a viabilidade do MHE com covariância definida pelo ALS para ser implementado em condições industriais de operação, sendo que este tipo de análise é raramente encontrada na literatura. Os outros estimadores de estados não necessariamente podem ser descartados, já que com

pequenas alterações os problemas encontrados pelo EKF e o UKF podem ser contornados, além do fato desses estimadores recursivos demandarem menor tempo computacional.

9 ESTIMAÇÃO ROBUSTA DE PROPRIEDADES TÉRMICAS DE POLIMERIZAÇÕES EM EMULSÃO EM REGIME BATELADA E SEMI-CONTÍNUO

Artigo em processo de submissão à *Special Series- Sensors and Process Control of Macromolecular Reaction Engineering.*

RESUMO. Reações em regime batelada e semi-contínuo para polimerização em emulsão foram conduzidas com acetato de vinila e estireno. O estimador de janela deslizante (MHE) foi implementado para estimar o coeficiente global de troca térmica e o calor de reação. As vantagens do MHE incluem a possibilidade de incorporar restrições, a capacidade de trabalhar com sistemas altamente não-lineares, a robustez a perturbações e o fato de ser um estimador de estados baseado em otimização. Para evitar a sintonia manual das matrizes de covariância, a técnica *Autocovariance Least-Squares* (ALS) foi implementada para obter as covariâncias do processo e das medidas. Cinco reações diferentes foram avaliadas com o MHE, utilizando uma única sintonia das matrizes de covariância. Os resultados mostraram um desempenho robusto do monitoramento, por causa da independência em relação à condição inicial do coeficiente global de troca térmica.

INTRODUÇÃO

A representação dos processos poliméricos passou do empirismo ao detalhamento descritivo dos modelos baseados em princípios fundamentais (Mueller, Richards e Congalidis, 2011). Uma revisão na literatura indica que os processos poliméricos são objeto de estudos das mais diversas aplicações, como por exemplo, controle, monitoramento, otimização, entre outros. Para este fim, técnicas de estimação de estados e covariâncias mais modernas devem ser analisadas. Neste capítulo é estudada a estimação robusta de reações poliméricas em diversas condições com as técnicas de estimação mais promissórias.

A estimação de estados e parâmetros em processos poliméricos já foi realizada através de diferentes técnicas, como observadores determinísticos e estimadores recursivos (Rincón *et al.* 2012). As técnicas anteriores têm certas desvantagens que motivam o uso de outras metodologias (Dochain, 2003; Haseltine e Rawlings, 2005). O MHE pode contornar a maioria dos problemas dos outros estimadores, já que a cada instante de estimação um problema de otimização é resolvido, que pode considerar restrições nos seus estados. Até nosso conhecimento, o MHE não foi estudado robustamente, com dados experimentais, já que a maioria de trabalho acadêmicos utilizam dados simulados para as estimações. Outro caráter de inovação deste trabalho é o uso nesse contexto de uma sintonia de covariância do processo e das medidas realizada por meio da técnica ALS.

Zavala e Biegler (2009) implementaram o MHE em um reator tubular multi-zonas. Para modelar o reator foram necessárias três equações diferencias parciais, vinte equações ordinárias e quinhentas equações algébricas para cada zona do reator. Os resultados mostram um bom desempenho para a estimação dos estados e parâmetros com dados simulados, e inclusive para uma condição inicial ruim. Spivey, Hedengren e Edgar (2010) apresentaram uma análise comparativa entre os estimadores EKF, UKF e MHE para o monitoramento do coeficiente global de troca térmica da camisa de fluido refrigerante, com dados experimentais providenciados

por *ExxonMobil Chemical Company*. Entre alguns detalhes da implementação desse trabalho, os autores desconsideram o cálculo do *Arrival Cost* ao longo da estimação e não há informação referente à sintonia da covariância do processo e das medidas, sendo que possivelmente utilizaram matrizes diferentes para cada estimador de estados. Recentemente, López-Negrete e Biegler (2012) propuseram uma versão estendida do MHE, que consegue monitorar sistemas que possuem medidas rápidas e lentas, por exemplo, a temperatura (medida a cada 10 segundos) e a distribuição de pesos moleculares (amostrada aproximadamente a cada 20 minutos), respectivamente. Os resultados mostraram as vantagens da nova formulação no monitoramento de uma polimerização em um reator teórico. Alguns outros avanços na estrutura do MHE podem ser encontrados em Olanrewaju, Huang e Afacan (2012), Kühl *et al.* (2011), Farina *et al.* (2011) e Alessandri *et al.* (2011).

Os parâmetros de distribuição do processo são desconhecidos *a priori*, por isso devem ser sintonizadas e/ou estimadas para serem fornecidos aos estimadores estocásticos. A estimação das matrizes de covariância do processo e das medidas tem sido objeto de estudo nos processos poliméricos(Dimitratos, J; Georgakis e El-Aasser, M.S; Klein, 1988) (Eliçabe, Ozdeger e Georgakis (1995), Valappil e Georgakis (2000), Lima e Rawlings (2011; Lima *et al.* (2012), Rincón *et al.* (2012). Lima e Rawlings (2011); Lima *et al.*, (2012) mostraram a eficiência da técnica ALS num processo em que foi conduzida uma copolimerização. O modelo utilizado considera 41 estados, dos quais 17 eram medidos, para efetuar a estimação de estados foi utilizado o filtro de Schmidt-Kalman. Os resultados mostraram a viabilidade da implementação dessa metodologia em problemas industriais.

Este capítulo está organizado da seguinte. A parte experimental é apresentada inicialmente. Na última parte, os resultados são apresentados, seguidos das conclusões.

Parte Experimental

Os experimentos do presente capítulo foram conduzidos na mesma planta piloto apresentada anteriormente (ver Figura 4). A vazão do fluido refrigerante foi mantida constante durante todo o processo para todas as reações (alta para R1-R4 , baixa para R5). As reações R1 a R5 são diferentes as apresentadas nos capitulo 7 e 8. Os reagentes necessários para as polimerizações em emulsão (R1 a R4) são os seguintes: 1134,0 g de acetato de vinila, 2648,0 g de água destilada, 8,00 g de bicarbonato de sódio, 10,00 g de lauril sulfato de sódio (SLS) e 8,00 g de persulfato de potássio (KPS). Para a R5 são 1300 g estireno, 3010 g de água destilada, 8,00 g de bicarbonato de sódio, 13,00 g de lauril sulfato de sódio (SLS) e 7,00 g de persulfato de potássio (KPS)

Durante a polimerização, amostras foram retiradas e inibidas para obter a conversão a partir de medidas gravimétricas. Adicionalmente, para simular condições reais de operação, alíquotas de monômero foram adicionadas em alguma reações para simular perturbações (Ver Tabela 15).

Tabela 15. Monômero adicional durante a reação

	VAc (g)	Primeira adição	Número de alíquotas e intervalos das adições
R1	522.8 em total	50 min	8- cada 10 min
R2	65.4 em total	38 min	1
R3	-	-	-
R4	98.5 em total	18 min	3- cada 10 min
R5	-	-	-

RESULTADOS

Para mostrar as vantagens da sintonia obtida através da técnica ALS, foi efetuada a estimação de matrizes de covariâncias para o conjunto de dados experimentais R1, sendo que para os outros experimentos (R2-R5), são utilizadas as mesmas matrizes (Q e R) obtidas com o ALS para R1. A estrutura do distúrbio segue a linha de raciocínio definida no capítulo 8, sendo que foram definidos três ruídos, para a temperatura do reator, velocidade de polimerização e coeficiente global de troca térmica. O modelo utilizado no presente capítulo pode ser consultado na eq. (117) no capitulo 8. Para o caso da R5, $(-\Delta H) = 700{,}892\, J/g$ relacionada a entalpia de polimerização do estireno.

A Tabela 16 apresenta a condição inicial para a técnica ALS, seguindo a referência de acordo com Lima *et al.*, (2012). Igualmente, o resultado de estimação das matrizes do processo e das medidas é apresentado na Tabela 16.

Tabela 16. Condição inicial e cálculo final para a técnica ALS para a reação R1

Q_{guess}	diag([2x10^{-5}, 5x10^{-2}, 5x10^{-2}])
R_{guess}	diag([1.14 x10^{-4},6.2 x10^{-3}])
	als (N=10)
Q_{als}	diag([3.05x10^{-9},6.73 x10^{-2},6.73 x10^{-2}])
R_{als}	diag([8.07x10^{-3}, 2.2 x10^{-2}])

Para analisar o desempenho da covariância obtida com o ALS, a estimação dos estados e parâmetros da reação R1 foi efetuada com o MHE e a covariância definida pelo ALS. A Figura 40 apresenta o resultado da estimação com o MHE (N=8), para os estados $x = \begin{bmatrix} T_r & T_j & UA & R_p \end{bmatrix}'$ e a conversão simulada.

Os resultados referentes à temperatura do reator e da camisa (ver Figura 40) apresentam um bom desempenho nas estimativas, sendo que as estimativas de T_j

apresentam uma oscilação ao longo do experimento. Não obstante, como não foi adicionado um ruído para esse estado na estrutura do distúrbio para poder atender às condições de operação da técnica ALS, um resultado atípico foi encontrado para T_j, sem, contudo, afetar as estimativas da conversão. Além disso, nesta figura é possível observar o efeito da adição de monômero a partir do minuto 50, o que causa uma perturbação considerável.

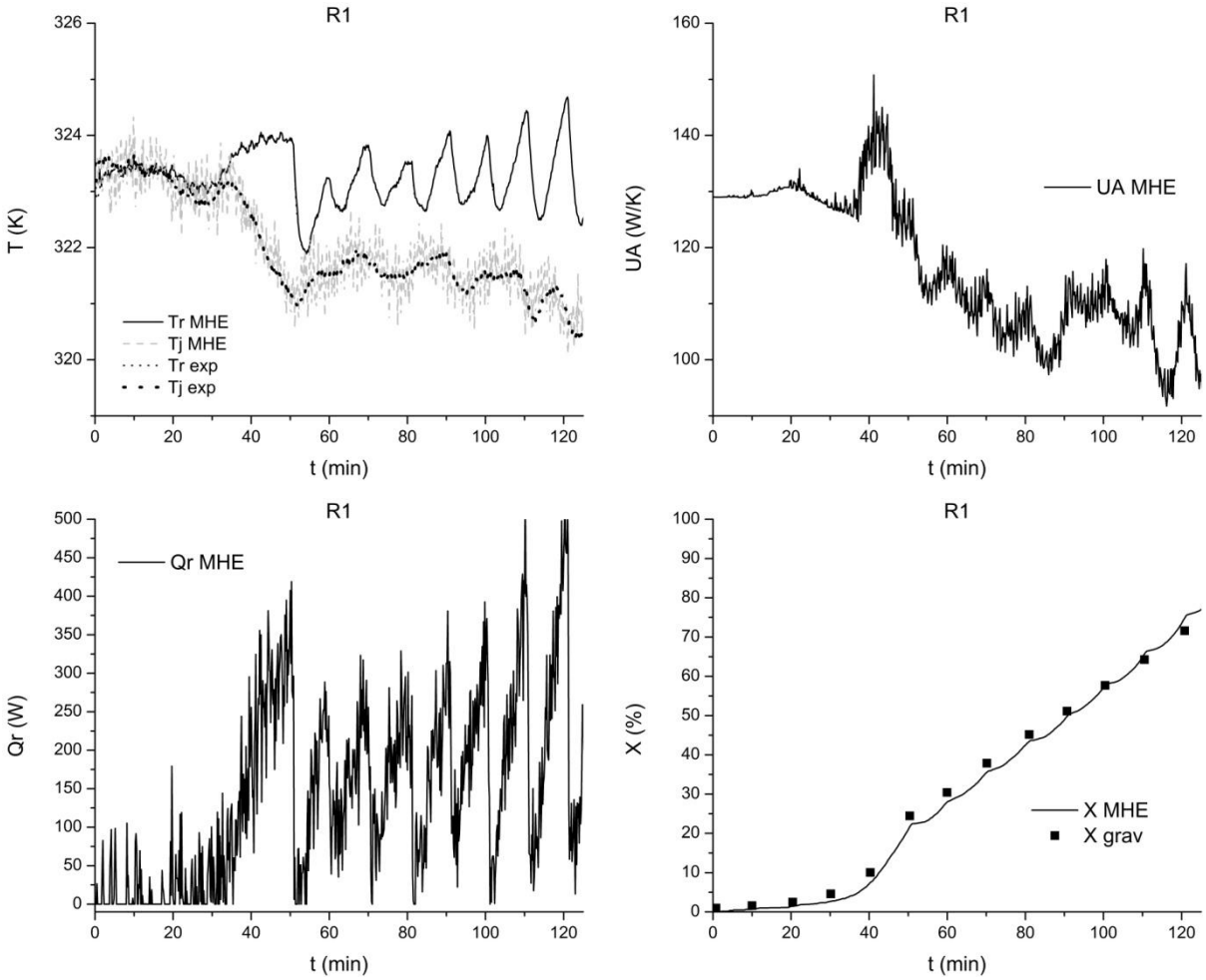

Figura 40. Figure 1. Evolução do UA, Qr, T_j, T_r e a conversão para a reação R1. Comparações entre as estimações do MHE e os resultados experimentais.

As estimativas do estado UA são apresentadas na Figura 40. Pode-se observar que as estimativas representam adequadamente alguns fenômenos físicos que

acontecem no reator, como a formação de um filme polimérico na parede do reator na parede do reator e a variação da viscosidade. Igualmente, nota-se o efeito do monômero adicionado no reator, causando perturbações consideráveis nas estimativas a cada dez minutos. Em relação às estimativas da conversão, validadas com a conversão obtida a partir de medidas gravimétricas, pode-se antecipar a conclusão de que as estimações do UA estão corretas.

A seguir são analisados o calor gerado pela reação e a conversão (ver Figura 40). Numa primeiro análise, constata-se que a restrição para evitar estimações negativas fica ativa por um período de tempo no estado correspondente ao calor de reação. Além disso, as perturbações ocasionadas no reator afetam consideravelmente esse estado, sendo que grandes variações são preditas na energia produzida. Ao analisar as estimativas da conversão simulada, pode-se concluir que os estados anteriores foram corretamente estimados, já que todos estão acoplados. As estimações finais do problema com o MHE e a covariância definida pelo ALS mostraram um desempenho excelente para a conversão do processo de polimerização, apesar da inclusão de perturbações propositais a fim de simular condições reais de operação.

Na literatura encontram-se diferentes estratégias para definir o coeficiente global de troca térmica para uma reação, sendo que em alguns casos podem ser implementados perfis de aquecimento (como apresentado no capítulo anterior), porém esse procedimento pode ser lento e custoso pelo tempo operacional necessário para obter as estimativas. Similarmente, o uso de equações empíricas também é comum (Buruaga *et al.* 1997), mas essa metodologia pode ser inviável para algumas condições operacionais e receitas em particular, pois as estimativas por essa técnica nem sempre são confiáveis. Por outro lado, uma metodologia que promete independência da condição inicial para o estado UA em problemas semelhantes de monitoramento de processos poliméricos é a calorimetria oscilatória (Freire e Giudici, 2004), mostrando que mesmo com condições iniciais com um erro significativo ainda é possível obter bons resultados de estimação. No entanto, implementar essas oscilações em reatores de tamanho industrial nem sempre é viável.

A seguir é testada a robustez do MHE com a covariância definida pelo ALS para uma série de condições inicias de UA na reação R1. Dois casos são analisados, numa primeira simulação, é testado um UA inicial de 64 W/K (simulação 1) e posteriormente de 193 W/K (simulação 2). É importante lembrar que na metodologia proposta neste trabalho, as estimativas de UA não utilizam nenhuma equação empírica, regra ou informação privilegiada.

Na Figura 41 apresentam-se os resultados das estimações para os dois casos propostos, isto é, como condições iniciais ruins para o problema de estimação de estados e parâmetros com o MHE. Na simulação anterior (ver Figura 40), a condição inicial para o estado UA foi 129 W/K, portanto os casos agora propostos induzem o estimador de estados a um erro considerável. Na Figura 41 são apresentados apenas os resultados das estimações para o estado UA e para a conversão. Pelos resultados das estimações observa-se que o MHE não teve nenhum problema para corrigir a inicialização incorreta de UA. Na simulação com UA mais baixo (64 W/K) inicialmente uma correção crescente é implementada no estado, depois um decréscimo é aplicado, o que é adequado, porque a condição inicial de UA foi subestimada. No outro caso (193 W/K) a condição inicial é superestimada, ainda assim, o MHE corrige rapidamente é leva o estado para um valor menor. Os resultados da conversão confirmam o desempenho obtido no exemplo anterior, sendo que a conversão foi validada com a conversão a partir de medidas gravimétricas.

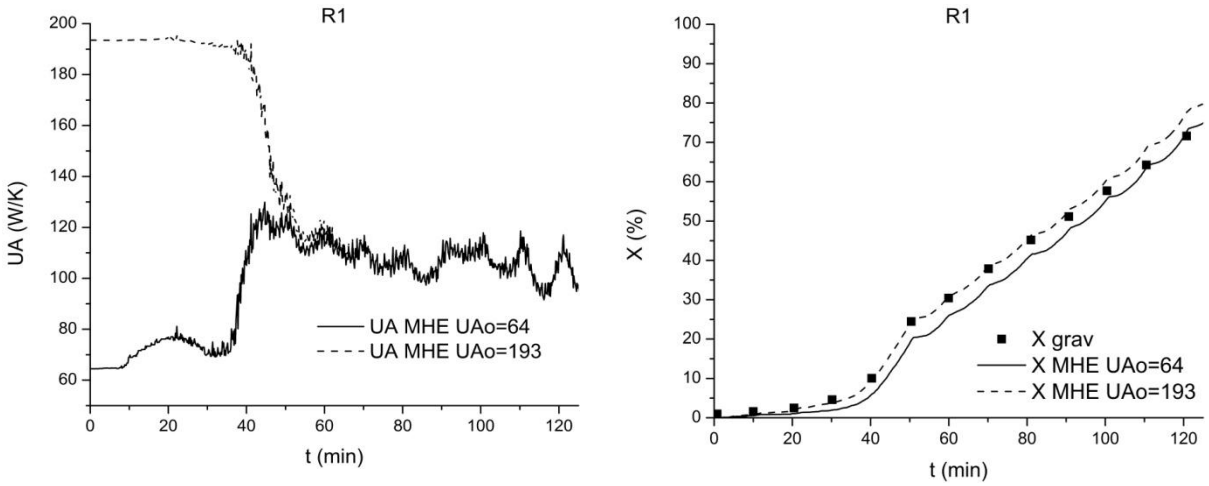

Figura 41. Evolução de UA e a conversão para a reação R1 para diferentes condições inicias de UA. Comparação entre as estimativas do MHE e resultados experimentais.

Até agora pode-se concluir as vantagens da metodologia proposta para o monitoramento de processos poliméricos, sendo que nenhuma metodologia *a priori* foi implementada para estimar o UA inicial, ou uma complicada calibração foi utilizada, nem uma equação empírica, nem hipótese ou regra.

Outro teste é efetuado com as outras reações (R2-R4), mostrando assim demonstrar a robustez da metodologia proposta (MHE e ALS) neste trabalho. Para simular condições reais de operação, é utilizada a covariância obtida anteriormente na reação R1 para as estimações realizadas com os dados das reações R2-R4. Isto permitirá avaliar o desempenho da covariância estimada pelo ALS, porque se uma sintonia particular tivesse que ser realizada para cada reação, então não se justifica a implementação industrial da metodologia apresentada.

Na Figura 42 são apresentadas as estimações do MHE com a covariância obtida pelo ALS na reação R1. Para simplificar a análise, somente é indicada a conversão simulada em conjunto com os dados de validação.

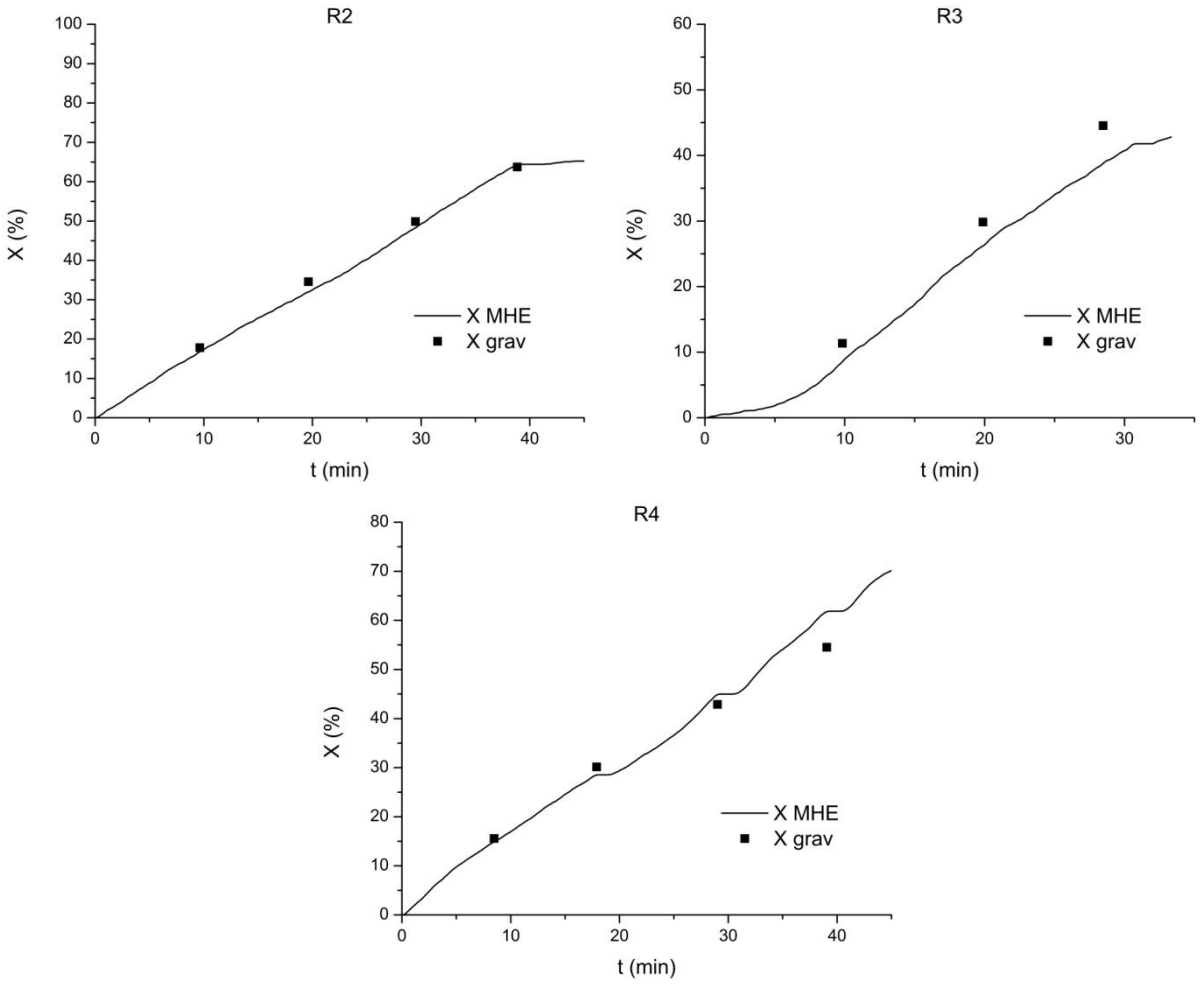

Figura 42. Evolução da conversão durante as reações R2-R4. Comparação entre as estimativas do MHE e a conversão a partir de medidas gravimétricas.

Como pode-se ver na Figura 42, resultados coerentes foram obtidos, sendo que uma boa concordância entre a conversão estimada e os pontos de validação foi encontrada. Outro aspecto mais importante está no fato de que não foi feita uma sintonia independente para cada reação, mostrando assim a robustez da metodologia proposta neste capítulo.

Finalmente, uma última análise foi efetuada em uma polimerização em emulsão com estireno, conduzida a 80°C (R5). Como a temperatura de reação é consideravelmente mais elevada, isto pode afetar o monitoramento da reação porque alguns fenômenos que estão sendo desconsiderados podem ter relevância nesta reação, como a perda de calor da camisa para o ambiente. A estimação com o

MHE para a reação R5 com o modelo original é realizada com a sintonia definida por R1. Os resultados podem ser conferidos na Figura 43. Como pode-se observar, foi obtida uma péssima estimação da conversão, permanecendo o mesmo tipo de comportamento mesmo quando outros tamanhos de janela para o MHE foram utilizados. Uma possível explicação para isto está na perda de calor para o ambiente, que pode ser um fenômeno relevante para esta reação a 80°C. Com o intuito de melhorar as estimativas neste caso, é efetuada uma extensão do modelo.

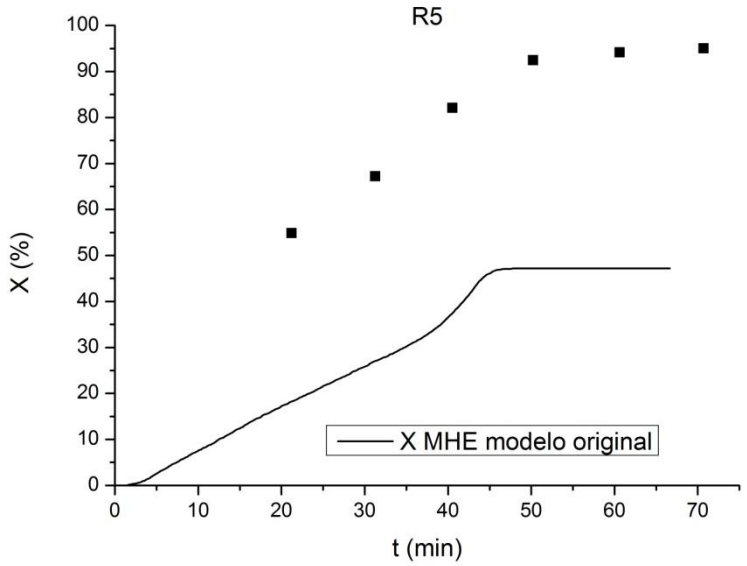

Figura 43. Evolução da conversão durante a reação R5 (estireno) a 80°C. Comparação entre a estimativa do MHE (N=6) para o modelo original e a conversão a partir de medidas gravimétricas.

Consideram-se duas variações do modelo original (Modelo A e B), especificamente no balanço de energia da camisa de resfriamento, adicionando a taxa de calor perdido para o ambiente. No modelo A é definido um valor constante para o coeficiente de troca térmica da camisa para o ambiente ($UA_{j,const}$). O valor de $UA_{j,const}$ foi definido por tentativa e erro, o que não é uma metodologia muito rigorosa, mas que permite uma comparação interessante no presente contexto. A covariância utilizada para a simulação com o modelo A corresponde à apresentada na Tabela 16.

Modelo A

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{-UA(T_j - T_r) + \dot{m}Cp_j\left(T_{j,out} - T_{j,in}\right) - UA_{j,const}(T_j - T_{amb})}{m_j Cp_j} \tag{120}$$

No modelo B segue-se outra estratégia para o coeficiente de troca térmica da camisa, neste caso o UA_j (ver (121)) é atualizado estendendo o sistema original do processo com a seguinte equação $\dot{UA}_j = w_4$. Portanto, o sistema completo passa a ser da forma $x = \begin{bmatrix} T_r & T_j & UA & R_p & UA_j \end{bmatrix}'$.

Modelo B

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{-UA(T_j - T_r) + \dot{m}Cp_j\left(T_{j,out} - T_{j,in}\right) - UA_j(T_j - T_{amb})}{m_j Cp_j} \tag{121}$$

Para definir a covariância com o modelo B, considerando os ruídos do processo para T_r, UA, R_p e UA_j, uma nova análise das condições necessárias para implementar a técnica ALS foi feita. Como resultado, comprovou-se que o novo sistema não é detectável. Para definir a covariância para o modelo B, uma estratégia semi-heurística foi utilizada. A covariância apresentada na Tabela 16 foi utilizada novamente para os estados T_r, UA, R_p. No caso do novo estado UA_j, considerou-se o mesma covariância encontrado para o estado UA na Tabela 16.

Na Figura 44 são apresentados os resultados das estimações com o MHE para a R5 com estireno a 80°C. Pelos resultados obtidos pode-se afirmar que o calor perdido pela camisa ao ambiente é de fato um fenômeno importante e que exige uma modelagem adequada. Diferentemente do que aconteceu com o modelo original (ver Figura 43), com o qual não foi possível obter uma boa qualidade do monitoramento, o modelo B consegue um resultado mais próximo dos pontos experimentais da

conversão nos primeiros minutos de estimação. Adicionalmente, o modelo B também representa melhor o final da reação, fornecendo estimações iguais às medidas gravimétricas nos três últimos pontos experimentais.

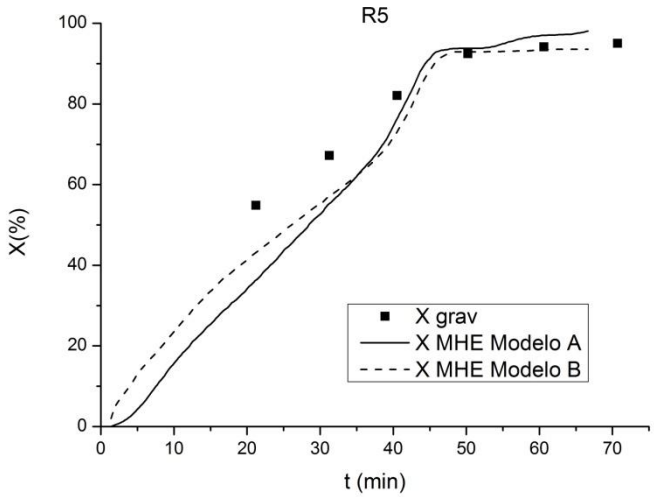

Figura 44. Evolução da conversão durante a reação R5 (estireno) a 80 ° C. Comparação entre as estimativas do MHE (N=6) para o modelo A e B e a conversão a partir de medidas gravimétricas.

Implementar o modelo A tem a vantagem de não aumentar o número de estados e ruídos estimados, mas traz a necessidade de definir o valor do UA_j, o que se quer evitar no presente trabalho, já que isto implicaria a implementação de metodologias experimentais de calibração para determiná-lo. Particularmente, o modelo A pode ser vantajoso para os processos em que o coeficiente de troca térmica da camisa não mude consideravelmente ou quando ele já for conhecido previamente.

O modelo B é muito mais flexível que o modelo A, mas infelizmente não atende às hipóteses do ALS, por isso sua desvantagem reside na sintonia das matrizes de covariância. Para contornar esse problema, outras estruturas devem ser pesquisadas para o ruído do processo, incluindo um modelo mais detalhando e outras medidas do processo.

CONCLUSÕES

Neste capítulo foi apresentada a implementação de duas técnicas de estimação, ALS e MHE, para o monitoramento de quatro reações de polimerização em emulsão com dados experimentais. A técnica ALS forneceu as matrizes de covariância do processo e das medidas para o estimador de estados, enquanto que o MHE mostrou ser uma ferramenta robusta na estimação dos estados e parâmetros para os processos de polimerização, não havendo problemas para realizar um monitoramento adequado quando perturbações são introduzidas no reator. Outra vantagem da metodologia proposta está na independência da condição inicial para o estado UA. Adicionalmente, a combinação das técnicas constitui uma metodologia robusta para o monitoramento de processos químicos, já que foi mostrado que a covariância obtida pelo ALS é robusta e confiável, podendo ser utilizada em outras reações.

O monitoramento de reações poliméricas a temperaturas elevadas apresenta um desafio maior, devido ao fato que fenômenos não modelados no sistema se tornam mais importantes. Ainda assim é possível estender o modelo proposto levando em consideração o calor perdido ao ambiente pela camisa de refrigeração a fim de obter uma boa estimação dos estados de interesse com o MHE.

10 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Neste trabalho foi realizado o monitoramento de diferentes processo químicos, com ênfase no acompanhamento em linha de uma polimerização em emulsão. Como comentado anteriormente, as principais motivações para estudar este problema incluem a baixa robustez das técnicas empregas convencionalmente, a dependência de sintonia individualizada para cada reação, o emprego de equações empíricas para descrever os perfis de alguns estados importantes e finalmente o uso de medidas de baixa frequência ou irreais para o monitoramento em linha, como a conversão a partir de medidas gravimétricas.

No capítulo 7 foi apresentada a primeira aplicação da literatura da técnica UKF em processos de polimerização com dados reais. Mostrou-se que o UKF consegue estimar corretamente UA, Qr e a conversão, inclusive quando submetido a variações no modo de operação do processo. Adicionalmente, os resultados daquele capítulo mostram a necessidade de sintonizar corretamente as matrizes de covariância, o que é apresentado no capítulo seguinte. A técnica ALS permitiu obter matrizes de covariância para processos em batelada (capítulo 8). Paralelamente, foram propostas estruturas de ruídos para cada processo, permitindo a estimação dos estados e parâmetros de interesse. As matrizes obtidas com o ALS foram utilizadas nos diferentes métodos de estimação estocástica. Ao analisar novamente o problema de estimação do caso da hidrólise de anidrido acético, foi possível obter estimativas coerentes com as três técnicas (EKF, UKF e MHE) com um único conjunto de matrizes de covariância. Isso se contrapõe aos resultados obtidos no capítulo 6, em que uma técnica heurística foi utilizada para sintonizar as matrizes de covariância e não foi possível conseguir que o UKF e o EKF obtivessem bom desempenho simultaneamente com as mesmas matrizes de covariância. Adicionalmente, o problema de estimação do valor inicial do UA também foi estudado para um processo de polimerização (reator completamente carregado sem iniciador) durante uma trajetória arbitraria de aquecimento. As estimativas

mostraram um provável valor para o UA inicial, sendo que esse valor foi utilizado no monitoramento da reação.

Na reação propriamente dita (capítulo 8) os resultados das estimativas dos dois estimadores recursivos (UKF e EKF) foi bom, mas inferior ao obtido com o MHE. Ao contrário do que aconteceu no capítulo 7, o EKF mostrou um resultado semelhante ao obtido pelo UKF, embora a reação de polimerização estudada no capítulo 8 seja muito mais complexa, já que ocorrem perturbações devido à adição de monômero. Uma possível justificativa para este fato é que o melhor desempenho do EKF no capítulo 8 se deve à covariância aprimorada obtida pelo ALS.

Finalmente, no capítulo 9 confirma-se a robustez da combinação das técnicas ALS e MHE. Inicialmente é analisada uma reação que, diferentemente do capítulo 8, tem uma vazão baixa de liquido refrigerante na camisa. Novamente, resultados excelentes são obtidos, pois a estimação é validada em comparação com a conversão obtida a partir de medidas gravimétricas. Para ilustrar a robustez, as matrizes de covariância obtidas para a primeira reação são utilizadas em outras três reações. Os resultados desta aplicação mostraram um desempenho excelente das estimações para as novas reações.

Os resultados do presente trabalho permitem concluir a viabilidade do monitoramento em linha de processos de polimerização em diversos modos e regimes de operação usando a técnica ALS para obter as matrizes de covariância e as técnicas de estimação de estados anteriormente expostos.

10.1 SUGESTÕES

Em conclusão a este trabalho sugerimos as seguintes linhas de pesquisa:

- O monitoramento de estados referentes à qualidade do polímero (junto com controle avançado). Por exemplo, a distribuição de tamanho de partículas

(PSD) e a distribuição de pesos moleculares (MWD) podem ser considerados. Este problema é muito mais complexo devido à quantidade de estados a serem estimados com poucas medidas disponíveis (por exemplo, Tr, Tj, UA, Qr, PSD e MWD), sendo assim, deve ser implementada uma estratégia para poder monitorar simultaneamente os estados e identificar a estrutura dos ruídos que respeitem as hipóteses da técnica ALS, como por exemplo, utilizando uma estrutura em "cascata". Além disso, a estratégia deve ser suficientemente robusta para não depender da condição inicial dos estados UA, PSD e MWD e/ou corrigir rapidamente os valores iniciais.

- Na revisão da literatura ficou evidente que o estimador *Cell Filter* apresenta um potencial pouco explorado. Além disso, até meu conhecimento, o mesmo ainda não foi avaliado com dados experimentais, portanto o desempenho deste estimador ainda não é conhecido. Igualmente, pode ser uma contribuição importante para o monitoramento de processo de polimerização. Outro problema interessante com o *Cell Filter* está na extensão de sua estrutura para considerar medidas lentas e rápidas simultaneamente (*multirate*) e a sua extensão para sistemas com modelos compostos por sistemas de equações diferenciais ordinárias e algébricas (índice 1 e 2).
- Para finalizar, há algumas questões em aberto que podem motivar futuros trabalhos: a atual formulação da técnica ALS pode ser implementada em sistemas que considerem simultaneamente equações diferenciais ordinárias e algébricas (por exemplo, índice 1 e 2)? Além disso, a técnica ALS pode ser utilizada para a detecção do estado estacionário de um processo?, os autovalores da matriz $\bar{A}$ na formulação da metodologia (ver Remark 1 (Lima e Rawlings, 2011)) poderiam indicar tal estado.

11 REFERÊNCIAS

ADEBEKUN, D. K.; SCHORK, F. J. Continuous solution polymerization reactor control . 2 . estimation and nonlinear reference control during methyl methacrylate polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 12, p. 1846-1861, 1989.

AHN, S.; PARK, M.; RHEE, H. Extended Kalman filter-based nonlinear model predictive control. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 10, p. 3942-3949, 1999.

ALESSANDRI, A; BAGLIETTO, M; BATTISTELLI, G; GAGGERO, M. Moving-horizon state estimation for nonlinear systems using neural networks. **IEEE transactions on neural networks**, v. 22, n. 5, p. 768-80, maio. 2011.

ARASARATNAM, I; HAYKIN, S; HURD, T. R. Cubature Kalman filtering for continuous-discrete systems : theory and simulations. **IEEE transaction on signal processing**, v. 58, n. 10, p. 4977-4993, 2010.

ASTORGA, C. M; OTHMAN, N; OTHMAN, S; HAMMOURI, H; MCKENNA, T. F. Nonlinear continuous–discrete observers: application to emulsion polymerization reactors. **Control Engineering Practice**, v. 10, n. 1, p. 3-13, jan. 2002.

BAVDEKAR, V. A.; DESHPANDE, A. P.; PATWARDHAN, S. C. Identification of process and measurement noise covariance for state and parameter estimation using extended Kalman filter. **Journal of Process Control**, v. 21, n. 4, p. 585-601, abr. 2011.

BENAMOR, S.; COLOMBIE, D.; MCKENNA, T. Online reaction calorimetry. applications to the monitoring of emulsion polymerization without samples or models of the heat-transfer coefficient. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4233-4241, 2002.

BREWER, J. Kronecker products and matrix calculus in system theory. **IEEE Transactions on Circuits and Systems**, v. 25, n. 9, p. 772-781, set. 1978.

BURKHAFL, P. D.; BISHOP, R. H. Adaptive orbit determination for interplanetary spacecraft. **J. Guid. Control Dynam**, v. 19, n. 3, p. 693-701, 1996.

BURUAGA, I. S. Y. **Control em línea de reatores de polimerización em emulsión basado en medidas calorimétricas**. [s.l.] Tese (Doutorado) – Universidad del País Vasco, San Sebastián, 1998.

BURUAGA, I.S; ECHEVARHA, A.; ARMITAGE, P.D.; CAL, J. C.; LEIZA, J.R.; ASUA, J. M. On-Line control of a semibatch emulsion polymerization reactor based on calorimetry. **AIChE Journal**, v. 43, n. 4, p. 1069-1081, 1997.

CAREW, B.; BELLANGER, P. Identification of optimum filter steady-state dain for system with unknown noise covariances. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 18, n. 6, p. 582-587, 1973.

CHEN, T.; MORRIS, J.; MARTIN, E. Particle filters for state and parameter estimation in batch processes. **Journal of Process Control**, v. 15, n. 6, p. 665-673, set. 2005.

CHEN, WE; BAKSHI, B; GOEL, P.; UNGARALA, S. Bayesian estimation via sequential Monte Carlo sampling : unconstrained nonlinear dynamic systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 14, p. 4012-4025, 2004.

CHOWDHARY, G.; JATEGAONKAR, R. Aerodynamic parameter estimation from flight data applying extended and unscented Kalman filter. **Aerospace Science and Technology**, v. 14, n. 2, p. 106-117, mar. 2010.

CROWLEY, T. J.; CHOI, K. Y. Experimental studies on optimal molecular weight distribution control in a batch-free radical polymerization process. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 15, p. 2769-2790, ago. 1998.

DIMITRATOS, J; GEORGAKIS, C.; EL-AASSER, M.S; KLEIN, A. **Composition control and Kalman filtering in emulsion copolymerization**American Control Conference. **Anais**...Atlanta, Ga, USA: 1988

DIMITRATOS, J; GEORGAKIS, C; MOHAMED, E; KLEIN, A. An experimental study of adaptive Kalman filtering in emulsion copolymeerization. **Chemical Engineering Science**, v. 46, n. 12, p. 3203-3218, 1989.

DOCHAIN, D. State and parameter estimation in chemical and biochemical processes: a tutorial. **Journal of Process Control**, v. 13, n. 8, p. 801-818, dez. 2003.

ELIÇABE, G. E.; OZDEGER, E.; GEORGAKIS, C. On-Line estimation of reaction rates in semicontinuous reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 4, p. 1219-1227, 1995.

ESPOSITO, M. **Instrumentação e monitoramento em tempo real de reatores de polimerização através de técnicas calorimétricas**. [s.l.] Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

ESPOSITO, M.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. In-line monitoring of emulsion polymerization reactions combining heat flow and heat balance calorimetry. **Macromol. React. Eng.**, v. 4, n. 11-12, p. 682-690, 12 ago. 2010.

ESPOSITO, M.; SAYER, C. .; MACHAD, R. A. F.; ARAÚJO, P. H. H. Application of calorimetry technique to estimate conversion of polymerization reactions in a standard lab-scale reactor. **Macromolecular Symposia**, v. 245-246, n. 1, p. 390-397, dez. 2006.

ESPOSITO, M; SAYER, C; MACHADO, R. A. F; ARAÚJO, P. H. H. Effect of cooling fluid flow rate on the estimation of conversion by calorimetry in a lab-scale reactor. **Macromolecular Symposia**, v. 271, n. 1, p. 38-47, set. 2008.

FARASAT, M; KARAMAN, E; TRZYNADLOWSKI, A. M; FADALI, M. S. **Hybrid field orientation and direct torque an extended Kalman filter**Energytech. **Anais**...2012

FARINA, M; FERRARI-TRECATE, G; ROMANI, C.; SCATTOLINI, R. Moving horizon estimation for distributed nonlinear systems with application to cascade river reaches. **Journal of Process Control**, v. 21, n. 5, p. 767-774, jun. 2011.

FERGUSON, H.F.;FRURIP, D.J.;PASTOR, A.J.;PEEREY, L.M.;WHITING, L. F. A review of analytical applications of calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 363, n. 1-2, p. 1-21, nov. 2000.

FEVOTTE, G.; BARUDIO, I.; GUILLOT, J. An adaptive inferential measurement strategy for on-line monitoring of conversion in polymerization processes. **thermochimica acta**, v. 289, p. 223-242, 1996.

FEVOTTE, G; MCKENNA, T. F.; OTHMAN, S; SANTOS, A. M. A combined hardware/software sensing approach for on-line control of emulsion polymerisation processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, n. 98, p. S443-S449, 1998.

FONSECA, G.E.;DUBÉ, M.A.;PENLIDIS, A. A critical overview of sensors for monitoring polymerizations. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 3, n. 7, p. 327-373, 14 set. 2009.

FONTOURA, J M R;SANTOS, A. F.; SILVA, F M; LENZI, M K; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Monitoring and control of styrene solution polymerization using NIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 1273-1288, 2002.

FRAUENDORFER, E.; WOLF, A.; HERGETH, W.-D. Polymerization Online Monitoring. **Chemical Engineering & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1767-1778, 25 nov. 2010.

FREIRE, F. B.; GIUDICI, R. Temperature oscillation calorimetry by means of a Kalman-like observer: the joint estimation of Qr and UA in a stirred tank polymerization reactor. **Macromolecular Symposia**, v. 206, n. 1, p. 15-28, fev. 2004.

FREIRE, F. B; MCKENNA, T. F; OTHMAN, S; GIUDICI, R. A new approach to the joined estimation of the heat generated by a semicontiunuous emulsion polymerization Qr and the overall heat exchange parameter UA. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 02, p. 293-305, 2004.

FÉVOTTE, G; MCKENNA, T.F; OTHMAN, S; HAMMOURI, H. Non-linear tracking of glass transition temperatures for free radical emulsion copolymers. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 4, p. 773-786, fev. 1998.

GALDEANO, R.; ASTEASUAIN, M.; SÁNCHEZ, M. Unscented Transformation-Based Filters: Performance Comparison Analysis for the State Estimation in Polymerization Processes with Delayed Measurements. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 5, n. 7-8, p. 278-293, 11 ago. 2011.

GESTHUISEN, R.; KRAMER, S.; ENGELL, S. Hierarchical control scheme for time-optimal operation of semibatch emulsion polymerizations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 23, p. 7410-7427, 2004.

GESTHUISEN, R; KRÄMER, S. N. G. . L. J. R.; ASUA, J. M. Determining the best reaction calorimetry technique: theoretical development. **Computers & Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 349-365, jan. 2005.

GRAICHEN, K.; HAGENMEYER, V.; ZEITZ, M. Feedforward control with online parameter estimation applied to the Chylla–Haase reactor benchmark. **Journal of Process Control**, v. 16, n. 7, p. 733-745, ago. 2006.

GUGLIOTTA, L M; AROT, M; LEIZA, J R; ASUAF, J. M. Estimation of conversion and copolymer composition in semicontinuous emulsion polymerization using calorimetric data. **Polymer**, v. 36, n. 10, p. 2019-2023, 1995.

HANSEN, L. D. Toward a standard nomenclature for calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 371, n. 1-2, p. 19-22, 2001.

HANSEN, L. D.; HART, R. M. The art of calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 417, n. 2, p. 257-273, jul. 2004.

HASELTINE, E. L.; RAWLINGS, J. B. Critical Evaluation of Extended Kalman Filtering and Moving-Horizon Estimation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 2451-2460, 2005.

HIROTA, W. H. **Avaliação de tecnicas calorimétricas aplicadas ao monitoramento de processos químicos**. [s.l.] Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

HIROTA, W. H.; RODRIGUES, R. B.; SAYER, C.; GIUDICI, R. Hydrolysis of acetic anhydride: Non-adiabatic calorimetric determination of kinetics and heat exchange. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 12, p. 3849-3858, jun. 2010.

IBRAHIM, F.; HUANG, B.; XING, J.; GABOS, S. Early determination of toxicant concentration in water supply using MHE. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 3252-60, maio. 2010.

JAZWINSKI, A. H. **Stochastic processes and filtering theory**. Dover, NY: Dover, 1970.

JULIER, S. J.; UHLMANN, J. K. **A New extension of the Kalman filter to nonlinear Systems**The 11th International Symposium on Aerospace/Defence Sensing, Simulation and Controls. **Anais**...1997

JULIER, S.; UHLMANN, J.; DURRANT-WHYTE, H. F. A new method for the nonlinear transformation of means and covariances in filters and estimators. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 45, n. 3, p. 477-482, 2000.

KALMAN, R. E. A new approach to linear filtering and prediction Problems. **Transactions of the ASME: Journal of Basic Engineering**, v. 82, p. 35-45, 1960.

KAMMONA, O.; CHATZI, E. G.; KIRARISSIDES, C. Recent developments in hardware for on-line monitoring of polymerization reactions. **Polymer Reviews**, v. 39, n. 1, p. 57-134, 1999.

KANDEPU, R.; FOSS, B.; IMSLAND, L. Applying the unscented Kalman filter for nonlinear state estimation. **Journal of Process Control**, v. 18, n. 7-8, p. 753-768, ago. 2008.

KASHYAP, R. Maximum likelihood identification of stochastic linear systems. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 15, n. 1, p. 25-34, 1970.

KOLÅS, S.; FOSS, B. A.; SCHEI, T. S. Constrained nonlinear state estimation based on the UKF approach. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 8, p. 1386-1401, ago. 2009.

KOZUB, D. J.; MACGREGOR, J. F. State Estimation For semi-Batch Polymerization Reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 5, p. 1047-1062, 1992.

KOZUB, J.; MACGREGOR, J. Feedback Control Of Polumer Quality In Semi-Batch Copolymerization Reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 4, p. 929-942, 1992.

KRÄMER, S.; GESTHUISEN, R. Simultaneous estimation of the heat of reaction and the heat transfer coefficient by calorimetry: estimation problems due to model simplification and high jacket flow rates—theoretical development. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 15, p. 4233-4248, ago. 2005.

KUMPINSKY, E. A method to determine heat-transfer coefficients in a heat-flow reaction calorimeter. **Thermochimica Acta**, v. 289, p. 351-366, 1996.

KÜHL, P.; DIEHL, M.; KRAUS, T.; SCHLÖDER, JOHANNES P.; BOCK, H. G. A real-time algorithm for moving horizon state and parameter estimation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 35, n. 1, p. 71-83, jan. 2011.

LANDAU, R. N. Expanding the role of reaction calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 289, p. 101-126, 1996.

LANG, L.; CHEN, W.; B.; BHAVIK R.; GOEL P. K.; UNGARALA, S. Bayesian estimation via sequential Monte Carlo sampling—Constrained dynamic systems. **Automatica**, v. 43, n. 9, p. 1615-1622, set. 2007.

LEATHRUM, J. F. On segmential estimation of state noise variances. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 26, n. 3, p. 745-746, 1981.

LI, X.; BAR-SHALOM, Y. A recursive multiple model approach to noise identification. **IEEE transactions on aerospace and electronic systems**, v. 30, n. 3, p. 671-684, 1994.

LIMA, F. V; RAWLINGS, J. B. Nonlinear stochastic modeling to improve state estimation in process monitoring and control. **AIChE Journal**, v. 57, n. 4, p. 996-1007, 2011.

LIMA, F. V.; RAJAMANI, M. R.; SODERSTROM, T. A.; RAWLINGS, J. B. Covariance and state estimation of weakly observable systems: application to polymerization processes. **IEEE Trans. Ctl. Sys. Tech**, 2012.

LUENBERGER, D. Observers for multivariable systems. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 11, n. 2, p. 190-197, abr. 1966.

LÓPEZ-NEGRETE, R. **Nonlinear programming sensitivity based methods for constrained state estimation**. [s.l.] Tese (Doutorado) – Carnegie Mellon University, Pittsburgh, 2011.

LÓPEZ-NEGRETE, R.; BIEGLER, L. T. A moving horizon estimator for processes with multi-rate measurements: a Nonlinear programming sensitivity approach. **Journal of Process Control**, v. 22, n. 4, p. 677-688, abr. 2012.

MANDELA, K.R.; RENGASWAMY, R.; NARASIMHAN, S.; SRIDHAR, L. N. Recursive state estimation techniques for nonlinear differential algebraic systems. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 16, p. 4548-4556, ago. 2010.

MANDELA, R.K.; KUPPURAJ, V.; RENGASWAMY, R.; NARASIMHAN, S. Constrained unscented recursive estimator for nonlinear dynamic systems. **Journal of Process Control**, v. 22, n. 4, p. 718-728, abr. 2012.

MEHRA, R. Approaches to adaptive filtering. **IEEE Transactions on Automatic Control**, v. 17, n. 5, p. 693-698, out. 1972.

MOSEBACH, M.; REICHERT, K. Adiabatic reaction calorimetry for data acquisition of free-radical polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, p. 673-681, 1997.

MUELLER, P. A.; RICHARDS, J. R.; CONGALIDIS, J. P. Polymerization Reactor Modeling in Industry. **Macromol. React. Eng.,**, v. 5, n. 7-8, p. 261, 11 ago. 2011.

MUTHA, R. K.; CLUETT, W. R.; PENLIDIS, A. A new multirate-measurement-based estimator : emulsion copolymerization batch reactor case study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 4, p. 1036-1047, 1997.

ODELSON, B. J. **Estimating Disturbance Covariances From Data For Improved Control Performance by**. [s.l.] Tese (Doutorado) – University of Wisconsin-Madison, 2003.

ODELSON, B. J.; LUTZ, A.; RAWLINGS, J. B. The Autocovariance Least-Squares Method for Estimating Covariances : **IEEE Transactions on Control Systems Technology**, v. 14, n. 3, p. 532-540, 2006.

ODELSON, B. J.; RAJAMANI, M. R.; RAWLINGS, J. B. A new autocovariance least-squares method for estimating noise covariances. **Automatica**, v. 42, n. 2, p. 303-308, fev. 2006.

OLANREWAJU, M. J.; HUANG, B.; AFACAN, A. Development of a simultaneous continuum and noncontinuum state estimator with application on a distillation process. **AIChE Journal**, v. 58, n. 2, p. 480-492, 2012.

OTHMAN S. **Advanced strategies for composition control in semi-continuous emulsion polymerization**. [s.l.] Tese (Doutorado) – Ecole Doctorale de Chimie, Universite Claude Bernard, Lyon, França, 2000.

OTHMAN, N.; SANTOS, A. M.; FEVOTTE, G.; MCKENNAL, T. F. Monitoring of emulsion polymerisations : a study of reaction kinetics in the presence of secondary nucleation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, p. 88-104, 2002.

PATWARDHAN, S. C.; NARASIMHAN, S.; JAGADEESAN, P.; GOPALUNI, B.; SHAH, L. S. Nonlinear bayesian state estimation: a review of recent developments. **Control Engineering Practice**, v. 20, n. 10, p. 933-953, out. 2012.

POLLARD, M. Process development automation : an evolutionary approach. **Organic Process Research & Development**, v. 5, n. 1, p. 273-282, 2001.

POÇO, J. G. R.; DANESE, M.; GIUDICI, R. Investigation of Cationic Polymerization of β-Pinene Using Calorimetric Measurements. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 4, n. 2, p. 145-154, 11 fev. 2010.

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

PRITCHARD, J. D.; BACON, D. . Prospects for reducing correlations among parameter estimates in kinetic models. **Chemical Engineering Science**, v. 33, p. 1539-1543, 1978.

QU, C. C.; HAHN, J. Process monitoring and parameter estimation via unscented Kalman filtering. **Journal of Loss Prevention in the Process Industries**, v. 22, n. 6, p. 703-709, nov. 2009.

RAJAMANI, M. R. **Data-based Techniques to Improve State Estimation in Model Predictive Control**. [s.l.] Tese (Doutorado) – University of Wisconsin-Madison, 2007.

RAJAMANI, M. R.; RAWLINGS, J. B. **Improved state estimation using a combination of moving horizon estimator and particle filters**American Control Conference. **Anais**...jul. 2007

RAJAMANI, M. R.; RAWLINGS, J. B. Estimation of the disturbance structure from data using semidefinite programming and optimal weighting. **Automatica**, v. 45, n. 1, p. 142-148, jan. 2009.

RANDZIO, S. L. Recent developments in calorimetry. **Annu. Rep. Prog. Chem., Sec. C: Phys. Chem**, v. 94, p. 433-504, 1998.

RANDZIO, S. L. Recent developments in calorimetry. **Annu. Rep. Prog. Chem., Sec. C: Phys. Chem**, v. 98, p. 156-216, 14 ago. 2002.

RAO, C. V; RAWLINGS, J. B. Constrained Process Monitoring : Moving-Horizon Approach. **AIChE Journal**, v. 48, n. 1, p. 97-109, 2002.

REKLAITIS, G. V.; VENKATASUBRAMANIAN, V. A Heuristic Extended Kalman Filter Based Estimator for Fault Identification in a Fluid Catalytic Cracking Unit. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 14, p. 3361-3371, jul. 2003.

RINCÓN, F. D.; ESPOSITO, M.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C.; LE ROUX, G. A. C. Calorimetric estimation employing the unscented Kalman filter for a batch emulsion polymerization Reactor. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 7, n. 1, p. 24-35, 5 out. 2012.

ROMANENKO, A.; CASTRO, J. A. A. M. The unscented filter as an alternative to the EKF for nonlinear state estimation: a simulation case study. **Computers & Chemical Engineering**, v. 28, n. 3, p. 347-355, mar. 2004.

ROMANENKO, A.; SANTOS, L. O.; AFONSO, P. A. F. N. Unscented Kalman Filtering of a Simulated pH System. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 23, p. 7531-7538, nov. 2004.

SANTOS, A. M.; FÉVOTTE, G.; OTHMAN, N.; OTHMAN, S.; MCKENNA, T. F. On-line monitoring of methyl methacrylate – vinyl Acetate emulsion copolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 75, n. 13, p. 1667-1683, 2000.

SANTOS, A.; FREIRE, B.; BEN AMOR, S.; PINTO, J.C.; GIUDICI, R.; MCKENNA, T. **On-line monitoring of emulsion polymerization: conductivity and "cascade" calorimetry**DECHEMA. **Anais**...2001

SAYER, C.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; ARZAMENDI, G.; ASUA, J. M. Molecular weight distribution in composition controlled emulsion copolymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 1100-1109, 1 abr. 2000.

SCHIMIDT, C. U.; REICHERT, K. H. Reaction calorimetry a contribution to safe operation of exothermic polymerization. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 8, p. 2133-2137, 1988.

SCHNEIDER, R.; GEORGAKIS, C. How to NOT Make the extended Kalman filter fail. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 9 jan. 2013.

SCHULER, H.; SUZHEN, Z. Real-time estimation of the chain length distribution in a polymerization reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 10, p. 1891-1904, jan. 1985.

SHAO, X.; HUANG, B.; LEE, J. M. Constrained Bayesian state estimation – A comparative study and a new particle filter based approach. **Journal of Process Control**, v. 20, n. 2, p. 143-157, fev. 2010.

SHENOY, A.V.; PRAKASH, J.; PRASAD, V.; SHAH, S.L.; MCAULEY, K. B. Practical issues in state estimation using particle filters: Case studies with polymer reactors. **Journal of Process Control**, v. 23, n. 2, p. 120-131, fev. 2013.

SIROHI, A.; CHOI, K. Y. On-line parameter estimation in a continuous polymerization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 4, p. 1332-1343, 1996.

SPIVEY, B. J.; HEDENGREN, J. D.; EDGAR, T. F. Constrained Nonlinear Estimation for Industrial Process Fouling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 17, p. 7824-7831, 2010.

STOESSEL, F. Applications of reaction calorimetry in chemical engineering. **Journal of thermal analysis**, v. 49, n. 3, p. 1677-1688, ago. 1997.

STOESSEL, F.; UBRICH, O. Safety assessment and optimization of semi-batch reaction by calorimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 61-74, 2001.

TEIXEIRA, B.O.S.; TÔRRES, L.A.B.; AGUIRRE, L. A.; BERNSTEIN, D. S. On unscented Kalman filtering with state interval constraints. **Journal of Process Control**, v. 20, n. 1, p. 45-57, jan. 2010.

UBRICH, O.; SRINIVASAN, B.; LERENA, P.; BONVIN, D.; STOESSEL, F. The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 17, p. 5147-5156, set. 2001.

ULLMANN, F. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. [s.l.] 5th ed. Weinheim: VCH, 1985.

UNGARALA, S. Computing arrival cost parameters in moving horizon estimation using sampling based filters. **Journal of Process Control**, v. 19, n. 9, p. 1576-1588, out. 2009.

UNGARALA, S.; CHEN, Z.; LI, K. Bayesian state estimation of nonlinear systems using approximate aggregate markov chains. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4208-4221, jun. 2006.

UNGARALA, S.; LI, K. The use of a cell filter for state estimation in closed-loop NMPC of low dimensional systems. **Journal of Process Control**, v. 19, n. 3, p. 550-556, mar. 2009.

UNGARALA, S.; LI, K.; CHEN, Z. Constrained Bayesian state estimation using a cell filter. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 19, p. 7312-7322, 2008.

VACHHANI, P.; NARASIMHAN, S.; RENGASWAMY, R. Robust and reliable estimation via Unscented recursive nonlinear dynamic data reconciliation. **Journal of Process Control**, v. 16, n. 10, p. 1075-1086, dez. 2006.

VALAPPIL, J.; GEORGAKIS, C. Systematic Estimation of State Noise Statistics for Extended Kalman Filters. **AIChE Journal**, v. 46, n. 2, p. 292-308, 2000.

VASANTHI, D.; PRANAVAMOORTHY, B.; PAPPA, N. Design of a self-tuning regulator for temperature control of a polymerization reactor. **ISA transactions**, v. 51, n. 1, p. 22-9, jan. 2012.

VICENTE, M.; SAYER, C.; LEIZA, J. R.; ARZAMENDI, G.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; ASUA, J. M. Dynamic optimization of non-linear emulsion copolymerization systems Open-loop control of composition and molecular weight distribution. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 339-349, 2002.

VISENTIN, F.; GIANOLI, S. I.; ZOGG, A.; KUT, O. M.; HUNGERBU, K. A pressure-resistant small-scale reaction calorimeter that combines the principles of power

compensation and heat balance. **Organic Process Research & Development**, v. 8, p. 725-737, 2004.

WALTER, E.; PRONZATO, L. **Identification of parametric models from experimental data**. UK: Springer, 1997.

WAN, E. A.; MERWE, R. V. **The Unscented Kalman filter for nonlinear estimation**Adaptive Systems for Signal Processing, Communications, and Control. **Anais**...2000

WESTRUM JR, E. F.; GRØNVOLD, F. Magnetite (Fe3O4) Heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K, low-temperature transition. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 1, n. 6, p. 543-557, 1969.

WILSON, D. I.; AGARWAL, M. Experiences implementing the extended Kalman filter on an industrial batch reactor. **Computers & Chemical Engineering**, v. 22, n. 11, p. 1653-1672, 1998.

WISS, J. Reaction calorimetry at low temperatures. **Thermochimica Acta**, v. 255, p. 9-16, maio. 1995.

WOLOSZYN, J. D.; MCAULEY, K. B. Application of Parameter Selection and Estimation Techniques in a Thermal Styrene Polymerization Model. **Macromolecular Reaction Engineering**, v. 5, n. 9-10, p. 453-466, 12 out. 2011.

YAWS C, L. **Chemical properties handbook: physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals**. New York: McGraw-Hill, 1999.

ZAVALA, V. M.; BIEGLER, L. T. Optimization-based strategies for the operation of low-density polyethylene tubular reactors: Moving horizon estimation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 379-390, jan. 2009.

ZAVALA, V. M.; LAIRD, C. D.; BIEGLER, L. T. A fast moving horizon estimation algorithm based on nonlinear programming sensitivity. **Journal of Process Control**, v. 18, n. 9, p. 876-884, out. 2008.

ZIELENKIEWICZ, W. Towards classification of calorimeters. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 91, n. 2, p. 663-671, 13 out. 2008.

ZOGG, A.; STOESSEL, F.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, v. 419, n. 1-2, p. 1-17, set. 2004.

APÊNDICE

Definições (Brewer, 1978)

- Soma direta

$$\left(\bigoplus_{i=1}^{k} A\right) = \begin{bmatrix} A & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & A & & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & A \end{bmatrix} \Big\} k\ vezes$$

- Produto de Kronecker

$$A \otimes B = \begin{bmatrix} a_{11}B & a_{12}B & \cdots & a_{1n}B \\ a_{21}B & a_{22}B & \cdots & a_{2n}B \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}B & a_{m2}B & \cdots & a_{mn}B \end{bmatrix}$$

-Soma de Kronecker

$$A \oplus B = A \otimes I + I \otimes B$$

- Propriedade para transformando em vetores (pag 28 de Rajamani (2007))

$$\left(AXB\right)_s = \left(B^T \otimes A\right) X_s$$