

Desenvolvimento e Aplicação de Modelos Semi-Mecanísticos na Análise de Processos Químicos



Pedro Leitão Marques Vale Lima

Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

2007

Resumo

A construção de modelos matemáticos para análise e previsão do comportamento de processos químicos encontra-se na base de um importante conjunto de tarefas de engenharia de processo, tais como controlo, optimização e diagnóstico de falhas. Existe uma clara divisão entre os dois principais grupos de metodologias de construção destes modelos: métodos mecanísticos e métodos empíricos. Ambas as estratégias têm sido aplicadas de forma generalizada, mas são ainda poucas as abordagens que permitem combinar as melhores características destes dois paradigmas.

A principal contribuição desta tese consiste no desenvolvimento e validação de uma nova metodologia para construção de modelos semi-mecanísticos, através da evolução de modelos mecanísticos suportada em informação experimental e dados operatórios, por reformulação simbólica e introdução selectiva de elementos empíricos.

A nova metodologia é testada através da sua aplicação a um conjunto de casos práticos, que inclui processos em estado estacionário e estado dinâmico e com vários graus de complexidade. O contexto em que os modelos semi-mecanísticos são avaliados inclui previsão em interpolação e extrapolação, optimização baseada em modelos e classificação de dados baseada em modelos, apresentando-se resultados comparativos entre modelos semi-mecanísticos, modelos empíricos e modelos mecanísticos.

A tese conclui-se com um caso prático que representa uma unidade fabril completa, o processo *benchmark* Otto-Williams, que é utilizado para optimização e diagnóstico de falhas baseado em modelos semi-mecanísticos.

Os modelos semi-mecanísticos obtidos a partir da metodologia proposta revelaram possuir importantes características de interpretabilidade e muito boa qualidade de previsão em interpolação e extrapolação, com importantes resultados igualmente ao nível da sua utilização em optimização.

Abstract

At the core of many process systems engineering tasks, like design, control, optimization and fault diagnosis, a mathematical model of the underlying plant plays a key role. Such models are so important that extensive studies are available, recommending different modeling techniques to be adopted for specific processes or goals. It is usual and practical to split modeling techniques under two main groups: mechanistic methods and empirical or statistical methods. Both paradigms have been adopted, but very few frameworks were developed so far to combine and integrate features from both of them.

The main contribution of this thesis is the proposal of a new framework for data-driven evolution of mechanistic models based on symbolic model reformulation and selective inclusion of simple empirical terms.

Our framework is investigated by its application to several steady state and dynamic process models of increasing size and complexity, with comparative results between semi-mechanistic models, empirical and mechanistic models. The context of semi-mechanistic model usage includes data interpolation and extrapolation, model based optimization and model based data classification.

Finally, we present a full process plant case study, the Otto-Williams benchmark plant, used for optimization and fault detection based on semi-mechanistic models.

The resulting semi-mechanistic models obtained in the case studies have revealed very good interpolation and extrapolation characteristics and also important qualities of interpretability.

Agradecimentos

Não sigas pelo caminho traçado na estrada. Vai antes por onde não existe caminho e deixa uma marca. (Provérbio chinês)

Esta tese representa o culminar de um trabalho realizado ao longo de um extenso período de tempo, em que o principal objectivo foi procurar novas formas de abordar um problema de base da engenharia de processos químicos. Foi com esforço, mas também grande satisfação, que identifiquei alguns novos caminhos. Fica agora nesta tese um "mapa" para que outros percorram estes novos caminhos e descubram ainda melhores trajectos.

Em primeiro lugar, quero expressar a minha gratidão ao Professor Doutor Pedro Saraiva, pelo seu apoio, na forma de espírito crítico, optimismo, incentivo e orientação, que muito contribuiu para a elaboração deste trabalho.

Quero agradecer a todos os membros do Departamento de Engenharia Química e do GEPSI-PSE pelo apoio que me facultaram em diversos momentos do trabalho. Em particular, agradeço ao Professor Doutor Nuno Oliveira, à Doutora Dulce Silva e ao Eng. João Gândara por muitas ajudas no complexo mundo das ferramentas de simulação e optimização numérica de processos químicos.

Por último, o agradecimento mais importante para a Alexandra. Pela paciência, apoio constante e grande ajuda na elaboração deste documento. É a ela que dedico esta tese.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Modelos Empíricos	3
1.2. Modelos Mecanísticos	4
1.3. Modelos Híbridos	7
1.4. Estrutura da Tese	10
2. Reformulação Simbólica e Super-Estrutura Semi-Mecanística	11
2.1. Introdução	11
2.1.1. Interpretação	11
2.1.2. Extrapolação	13
2.2. Modelos Semi-Mecanísticos	14
2.3. Equações do Modelo Mecanístico	17
2.4. Representação Computacional de Equações	19
2.5. Reformulação Simbólica	23
2.6. Super-Estrutura Mecanística	27
2.7. Conjunto de Termos de Extensão	31
2.8. Resolução do Problema de Optimização	34
3. Estimativa de Parâmetros	39
3.1. Introdução	39
3.2. Função Objectivo	40
3.2.1. Estimativa com Respostas Múltiplas	43
3.2.2. Modelos com Erros nas Variáveis	44
3.3. Modelos Algébricos	45
3.4. Modelos Dinâmicos	46
3.4.1. Aproximação do Perfil da Derivada	47
3.4.2. Método de Euler	49

3.4.3. Método de Colocação Ortogonal	49
3.5. Algoritmos de Optimização	52
4. Aplicações a Diferentes Casos de Estudo	55
4.1. Pressão de Vapor	59
4.1.1. Modelo Mecânico	59
4.1.2. Modelo Empírico	61
4.1.3. Modelo Semi-Mecânico	62
4.2. Consumo de Nitrato	67
4.3. CSTR Simulado I	73
4.3.1. Modelo Mecânico Aproximado	74
4.3.2. Modelo Semi-Mecânico I	75
4.3.3. Modelo Semi-Mecânico II	79
4.4. CSTR Simulado II	81
4.4.1. Modelo Mecânico Aproximado	82
4.4.2. Modelo Semi-Mecânico	83
4.5. Modelo de Viscosidade de um Lubrificante	89
4.6. Rede de Permutadores de Calor	95
4.7. Cinética Bioquímica	101
4.8. Reactor Williams-Otto	109
4.8.1. Modelo Mecânico Aproximado I	111
4.8.2. Modelo Empírico	112
4.8.3. Modelos Semi-Mecânicos	113
4.8.4. Optimização do reactor	115
4.8.5. Modelo Mecânico Aproximado II	116
4.9. Pirólise do Argilite Petrolífero	123
4.9.1. Pesquisa de um modelo semi-mecânico	125
4.10. Processo Williams-Otto	131
4.10.1. Sistema Williams-Otto	131
4.10.2. Geração do conjunto de dados simulados	139
4.10.3. Modelos aproximados	139
4.10.4. Modelo Semi-Mecânico I	143
4.10.5. Modelo Semi-Mecânico II	146
4.10.6. Modelo Empírico	148
4.10.7. Análise dos Modelos Semi-Mecânicos	148
4.10.8. Conclusões	151

5. Conclusões	153
Bibliografia	157
A. Ferramentas Computacionais	165
A.1. Algoritmo Simbólico	165
B. Conjuntos de Dados	167
B.1. Dados da Pressão de Vapor do Metanol	167
B.2. Consumo de Nitrato	167
B.3. CSTR Não-Ideal I	168
B.4. CSTR Não-Ideal II	169
B.5. Rede de Permutadores de Calor	169
B.6. Cinética bioquímica	171
B.7. Reactor Williams-Otto	182
B.8. Viscosidade de um lubrificante	184
B.9. Pirólise do Argilito Petrolífero	184
B.10. Processo Williams-Otto	186
C. Modelo Empírico do Processo Williams-Otto	195
C.1. Modelo Empírico	195

Nomenclatura

a	parâmetro da equação de Arrhenius
b	parâmetro da equação de Arrhenius
c_1	parâmetro do modelo de Werder
c_2	parâmetro do modelo de Werder
f	equações do modelo
g	inequações do modelo
h	distância entre dois elementos da grelha de discretização
k	constante cinética
p_i	parâmetro da extensão i
q	calor transferido
r	velocidade de reacção
r_r	razão de refluxo
s_c	parâmetro do polinómio de Lagrange
t	tempo
v_n	variável neutra
w_i	variáveis de reformulação do modelo
y	variável dependente do modelo
\hat{y}	valor observado da variável dependente do modelo
z	variável do modelo
\hat{z}	valor observado da variável do modelo
C_p	capacidade calorífica
D	caudal de saída no topo da coluna de destilação
E_a	energia de activação
F	caudal mássico
K	constante cinética do modelo de Monod
M	conteúdo mássico do reactor
N	número de andares ideais de destilação

P_v	pressão de vapor
R	constante dos gases perfeitos
S	concentração de substracto
T	temperatura
T_r	temperatura de referência
U	coeficiente de transferência de calor
V	matriz de covariância
W	caudal de saída na base da coluna de destilação
X	fracção mássica
α	volatilidade relativa
α_i	posição i de extensão na super-estrutura
γ	constantes de produção no reactor
δ	fracção de corrente com escoamento preferencial
ε_k	erro de previsão do modelo para o registo k
θ	parâmetros do modelo
λ_{ij}	variável de decisão para inclusão da extensão j na posição i
μ	velocidade de consumo do substracto
μ_{max}	constante cinética do modelo de Monod
ν	logaritmo da viscosidade
ρ	massa volúmica
σ	desvio padrão
τ	tempo de residência no reactor
ϕ_c	polinómio de Lagrange
ΔH	entalpia de transição de fases
ΔV	variação de volume molar de transição de fases
Φ	fracção de purga
\mathcal{D}	conjunto de dados operatórios
\mathcal{L}	conjunto de termos de extensão
\mathcal{P}_2	polinómio de segundo grau

1. Introdução

A construção de modelos matemáticos para análise e previsão do comportamento de processos químicos encontra-se na base de um importante conjunto de tarefas de engenharia de processo (planeamento, optimização, controlo, diagnóstico de falhas e sensores de *software*, entre outras). Dependendo da natureza do processo e dos objectivos pretendidos, existem vários tipos de modelos, com diferentes estruturas, níveis de detalhe e âmbitos de utilização, que suportam tais actividades.

Em aplicações científicas e de engenharia existe uma clara divisão das metodologias adoptadas segundo duas filosofias de construção dos modelos. Por um lado, existe a abordagem mecanística, com os modelos a resultarem de conhecimento fundamental dos mecanismos ou leis físico-químicas que estão na base do comportamento dos sistemas. Por outro lado, temos a abordagem empírica, que tem como ponto de partida a observação do comportamento dos sistemas para posterior construção de relações matemáticas, através de técnicas estatísticas de regressão ou de aprendizagem computacional.

Muitas vezes, nenhuma das duas metodologias é suficientemente atractiva. Se os mecanismos fundamentais do processo não forem bem conhecidos, o desenvolvimento de modelos mecanísticos poderá ser muito complexo e demorado, ou mesmo impossível de ser concluído com sucesso. No caso dos modelos empíricos, o intervalo de valores disponíveis pode não permitir identificar um modelo com o âmbito de aplicação desejado.

Têm sido efectuados poucos esforços para combinar e integrar os dois paradigmas, embora conceptualmente exista uma grande complementaridade entre ambas as abordagens. Os modelos empíricos, pela utilização da informação processual, podem ter uma melhor capacidade de previsão local, enquanto que os modelos mecanísticos, através das suas leis básicas, podem efectuar com robustez previsões num âmbito mais alargado do espaço de variáveis envolvidas.

Estas forças complementares são muitas vezes exploradas na prática, com a utilização

de modelos empíricos na fase inicial de desenvolvimento do modelo mecanístico, como forma de ir obtendo alguma informação estrutural (não-linearidades, ordens de grandeza, assíptotas, etc.).

Como as componentes empíricas e mecanísticas têm características complementares, podemos imaginar um espaço construído com estes dois eixos ortogonais. Neste espaço, posicionamos os modelos mecanísticos e os modelos empíricos. O espaço entre as duas abordagens corresponde a soluções híbridas, que combinam as duas técnicas (figura 1.1). A designação de modelos híbridos é uma designação convencional para modelos que combinam componentes empíricas e mecanísticas. Na literatura, a referência a modelos híbridos é, no entanto, usada para múltiplos fins. Está associada a modelos com componentes mecanísticas e empíricas (Psichogios e Ungar, 1992) mas também a modelos com componentes contínuas e discretas (Barton, 1992) e a modelos constituídos por redes neuronais e regras de lógica difusa (Kosko, 1994). As designações alternativas utilizadas na literatura são as de modelos de caixa cinzenta e modelos semi-mecanísticos. Segundo o entendimento de vários autores (Johansen, 1994; Van Can et al., 1996; Roubos, 2002) os modelos semi-mecanísticos são modelos com componentes empíricas que têm fortes semelhanças com os modelos mecanísticos clássicos. Por outro lado, a designação de modelos de caixa cinzenta inclui os modelos empíricos que de alguma forma foram modificados com a introdução de conhecimento fundamental. Esta classificação dos modelos é mais detalhada e não levanta o problema de ambiguidade da designação de modelos híbridos, pelo que é aquela que usaremos nesta dissertação.

Para muitos processos e utilizações é natural que o modelo matemático adequado, do ponto de vista do equilíbrio entre qualidade e custo de desenvolvimento do mesmo, esteja precisamente na zona intermédia das duas estratégias. O presente trabalho apresenta uma nova metodologia que permite efectuar o desenvolvimento automático de modelos que se situam no espaço dos modelos semi-mecanísticos. Deste modo, esperamos potenciar todos os benefícios associados à utilização de técnicas de engenharia de processo, quando aplicadas com suporte num melhor modelo matemático dos sistemas em análise.

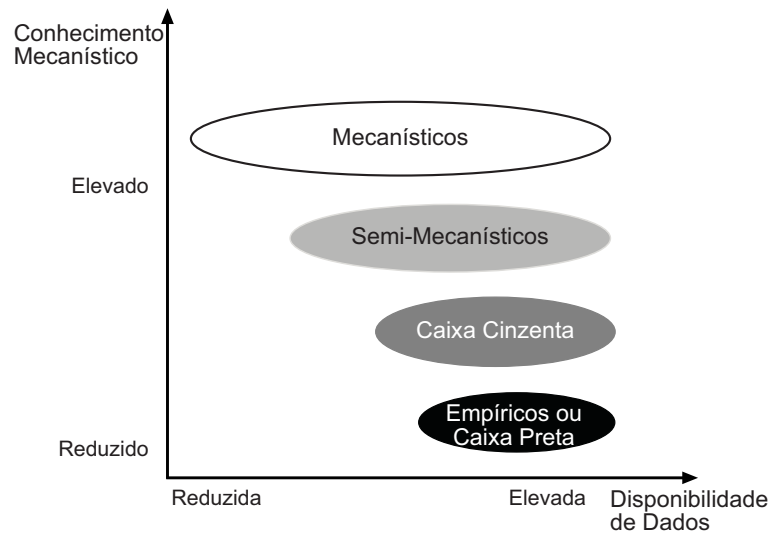


Figura 1.1: Espaço de modelos com componentes mecánísticas e empíricas.

1.1. Modelos Empíricos

Os modelos empíricos são modelos construídos com base em informação numérica correspondente a observações do comportamento do processo. Existem vários tipos de modelos empíricos - modelos lineares e não-lineares clássicos (Bard, 1974; Bates e Watts, 1988), redes neuronais artificiais, séries de Fourier, *splines* de regressão, entre outros. De um modo geral, os modelos empíricos são mapeamentos matemáticos entre variáveis de entrada e de saída, definidos com base na minimização do erro de previsão no que se refere à informação existente.

Uma das técnicas frequentemente utilizadas na otimização dos processos é a metodologia da superfície de resposta (Box e Draper, 1987). Esta técnica é baseada em planeamento experimental e na construção de modelos empíricos simples. Com estes modelos, e através de otimização numérica, são determinadas novas condições de operação dentro do espaço de interpolação do modelo empírico. O procedimento experimental é repetido para o novo ponto de operação, o que representa um processo contínuo de experimentação e melhoria. Esta técnica empírica é uma forma simples e genérica de otimizar um processo. No entanto, trata-se de uma abordagem com alguns aspectos desvantajosos. O número de experiências necessárias aumenta de forma exponencial com o número de variáveis e, muitas vezes, estas experiências têm custos elevados. Mesmo que o custo não seja um problema, existem outros factores,

como por exemplo a segurança de operação do processo, que podem desaconselhar a realização de experimentação. No caso de processos com dinâmicas lentas, tendo em conta que é necessário esperar pela estabilização do processo entre cada experiência, o tamanho do planeamento experimental poderá estar limitado pelo tempo disponível para conduzir o estudo. Nestes casos, poderá mesmo ser impossível realizar a optimização desejada através desta metodologia.

1.2. Modelos Mecanísticos

Os modelos mecanísticos são também designados por modelos teóricos, modelos baseados em conhecimento ou modelos de caixa branca. Na presente tese será utilizada a designação de modelos mecanísticos, por ser considerada a mais explícita no contexto de engenharia de processos químicos.

Os modelos mecanísticos são resultado de avanços no conhecimento científico dos processos. O estudo científico de um sistema é geralmente feito através da construção de modelos qualitativos para os mecanismos básicos dos fenómenos e posterior construção de modelos quantitativos, os modelos mecanísticos, que permitem testar a correcção das considerações efectuadas.

Os modelos mecanísticos são assim modelos matemáticos que representam os fenómenos de um processo através de fórmulas deduzidas a partir de leis fundamentais da física e da química. A dedução destas expressões mecanísticas, para processos e operações químicas, tais como reactores, colunas de destilação, evaporadores, etc., é uma tarefa complexa e trabalhosa. Esta tarefa é parcialmente simplificada pela utilização de programas de simulação de processos químicos, que normalmente incluem bibliotecas de modelos reutilizáveis (Piela et al., 1991; Barton, 1992).

Nalguns casos, para a construção de um modelo, apenas é necessário identificar os componentes, as relações entre componentes e estados (relações termodinâmicas, cinéticas de reacção, transferências de calor) e o tipo de equipamento, elementos a partir dos quais os simuladores de processo constroem o conjunto de equações do modelo. Noutros casos, em que partes do modelo não existem nas bibliotecas dos simuladores, é necessário desenvolver as formulações matemáticas em falta. Em ambas as situações, a construção de um modelo é uma tarefa interactiva, em que resultados da simulação são comparados com valores processuais. Desta análise são retiradas conclusões sobre o modelo e possíveis formulações alternativas deste. O pro-

cesso de construção do modelo é assim composto por várias fases (figura 1.2), que começam com a formulação de um modelo de fenómenos, seguida da construção de uma estrutura mecânica e da identificação dos parâmetros. Neste processo apenas a identificação dos parâmetros do modelo é um processo essencialmente computacional, necessitando as outras tarefas de análise e decisões por parte dos utilizadores.

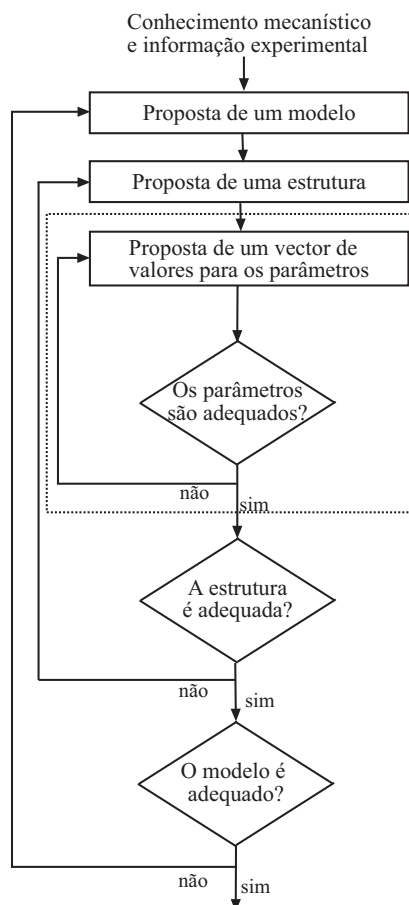


Figura 1.2: Desenvolvimento iterativo de modelo mecânico.

Os simuladores facilitam a construção da estrutura do modelo, através da reutilização de modelos genéricos. No entanto, nas situações em que os modelos derivados através de submodelos provenientes das bibliotecas de simuladores não conseguem representar a realidade com qualidade suficiente, o esforço necessário para a sua melhoria torna-se bastante grande. Na prática, esta é muitas vezes uma barreira, em custo e complexidade, demasiado elevada para que a metodologia mecânica seja utilizada.

Um modelo mecânico puro é um modelo em que os dados experimentais apenas

são usados para validar a qualidade de previsão. Nestes casos, todos os parâmetros do modelo são retirados de informação disponível a priori sobre o sistema em estudo, de fórmulas ou bases de dados de utilização genérica.

Um modelo mecanístico puro tem algumas características importantes. Como a informação processual apenas serve para a validação, não existe transferência de informação desta para o modelo. Como tal, é expectável que o modelo tenha igual capacidade de previsão para variantes do equipamento que origina a informação, como, por exemplo, um equipamento de maiores dimensões, diferentes condições de caudais, temperaturas ou composições, entre outras alterações que não comprometam as relações fundamentais do modelo. Esta capacidade de extrapolação é uma característica de grande valor, pois permite projectar sistemas alternativos com base em critérios de optimização ou, para um sistema já existente, permite identificar pontos de utilização óptimos que nunca foram experimentados.

Os modelos mecanísticos têm outra característica muito importante - um elevado grau de interpretabilidade. Como a sua formulação é obtida por construção matemática baseada num modelo da realidade, torna-se possível fazer uma correspondência entre cada componente da fórmula e fenómenos/características reais. Os modelos empíricos, que resultam de indução, raramente têm esta característica de interpretabilidade tão vincada.

Na realidade, é muito difícil obter modelos mecanísticos puros para representar processos químicos. Para alguns parâmetros, tais como coeficientes de transferência de massa ou de cinética de reacção, os valores nem sempre podem ser obtidos através de informação genérica. Nesses casos, pode ser usada informação experimental para estimar os valores dos parâmetros. Se existir suficiente informação processual, esta pode ser dividida em dois conjuntos - um para estimar os parâmetros e outro para validar o modelo final. Estes modelos mecanísticos, que designamos por modelos mecanísticos com parâmetros ajustados, mantêm as boas características de interpretabilidade dos modelos puros e, desde que os parâmetros se mantenham dentro de gamas de valores razoáveis, mantêm boa capacidade de extrapolação (Bequette, 1996).

Os modelos mecanísticos com parâmetros ajustados devem ser sempre observados com um forte espírito crítico. Um cenário muito habitual é aquele em que a dedução do modelo mecanístico origina resultados que são rejeitados pela validação com dados processuais. Quando não se encontram modelos mecanísticos alternativos que

sejam validados pelo seu ajuste ao comportamento real dos processos que tentam simular, o ajuste de parâmetros é uma solução simples e aceitável para aproximar o modelo da realidade, desde que a sua estrutura fenomenológica seja adequada. Já quando o desajuste ocorre por falta de componentes ou lacunas na estrutura matemática, o ajuste de parâmetros pode degradar totalmente o significado dos valores dos parâmetros. Esta dissertação analisa em detalhe e apresenta soluções para este problema específico.

No entanto, mesmo com parâmetros ajustáveis, é muitas vezes demasiado difícil identificar bons modelos mecanísticos. Por exemplo, nos reactores agitados em fase líquida, o comportamento da mistura apresenta normalmente desvios em relação à mistura perfeita assumida nos modelos mais simples e, por outro lado, é muito complexo fazer uma representação rigorosa dos padrões de mistura. Também no caso das cinéticas de reacção, nomeadamente em sistemas complexos, como é o caso dos sistemas biológicos, é muito complicado identificar um modelo rigoroso que inclua todas as reacções que ocorrem (Feyo de Azevedo et al., 1997; Oliveira et al., 1998). Nesses casos, é comum utilizar modelos aproximados, que apenas incluem as reacções principais. No entanto, tais aproximações muitas vezes acabam por não permitir ao modelo mecanístico alcançar a qualidade de previsão desejada.

1.3. Modelos Híbridos

No âmbito de processos químicos, entre os estudos pioneiros de desenvolvimento de modelos híbridos, incluem-se os trabalhos de Psychogios e Ungar (1992) e de Thompson e Kramer (1994), que combinaram modelos mecanísticos com redes neuronais artificiais.

Uma rede neuronal artificial é uma metodologia para desenvolver um mapeamento matemático entre um conjunto de valores de entrada e de valores de saída, que encontra inspiração no funcionamento biológico das redes de neurónios. Os modelos matemáticos das redes neuronais têm como principal característica a universalidade de representar sistemas não-lineares de múltiplas variáveis. Foram aplicadas redes neuronais com sucesso no desenvolvimento de modelos dinâmicos de processos, sensores de *software* (Roubos, 2002), classificação, diagnóstico de falhas, reconhecimento de padrões e reconhecimento de voz (Haykin, 1994), entre outras aplicações. Embora existam estudos que utilizam outros modelos, a rede neuronal artificial con-

tinua a ser o componente empírico mais utilizado em modelos híbridos apresentados na literatura.

As redes neurais são combinadas com os modelos empíricos essencialmente de duas formas. Uma das abordagens consiste na utilização em série do modelo mecânico e da rede neuronal (figura 1.3).

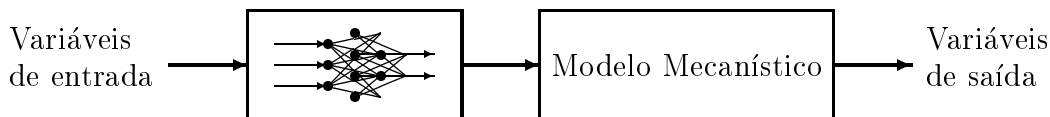


Figura 1.3: Modelo híbrido em série.

No trabalho de Psychogios e Ungar (1992) a rede neuronal foi utilizada desta forma, para estimar parâmetros que são posteriormente utilizados pelo modelo mecânico de um fermentador. A abordagem em série foi também utilizada em modelos dinâmicos (figura 1.4) com a previsão do estado anterior a ser utilizada pela rede neuronal para estimar o vector de parâmetros do novo estado (Schubert et al., 1994).

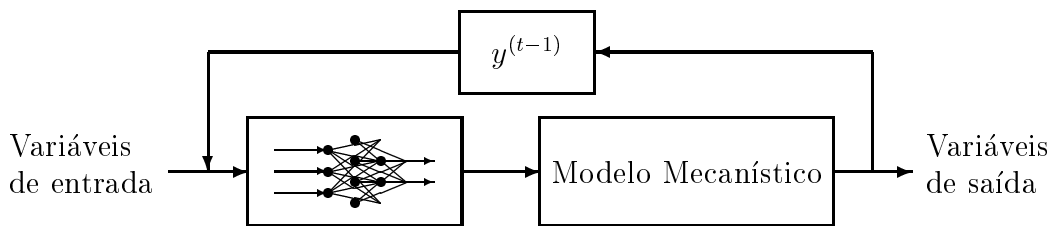


Figura 1.4: Modelo híbrido dinâmico em série.

As abordagens em paralelo treinam a rede neuronal para efectuar previsões do desvio do modelo mecânico, para posterior compensação do resultado de previsão deste modelo (figura 1.5). Esta estratégia foi utilizada por Su et al. (1992) na construção do modelo de um reactor químico e por Thompson e Kramer (1994) na construção de um modelo semi-descontínuo de um fermentador de produção de penicilina.

As redes neurais são conhecidas pelos seus problemas ao estimar valores fora do intervalo utilizado no treino da rede. Embora seja válido o argumento de que para muitas operações de engenharia de processo não é necessário que os modelos façam extrapolação, também é razoável esperar que qualquer equipamento industrial tenha características de estabilidade, mesmo fora dos limites normais de operação. Os

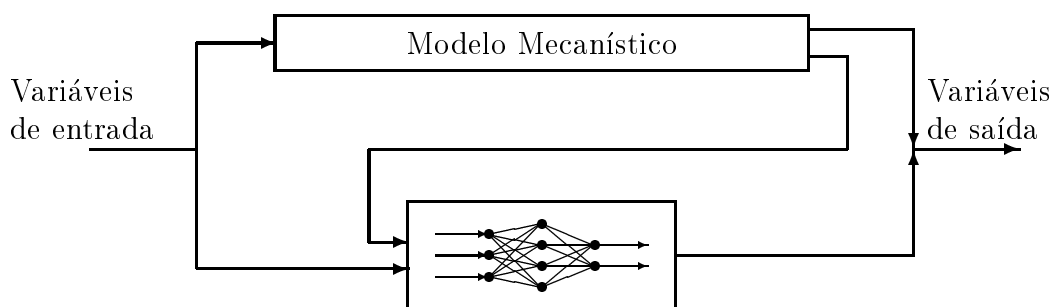


Figura 1.5: Modelo híbrido em paralelo.

modelos de redes neurais não têm normalmente estas características de robustez e logo no início do espaço de extrapolação produzem resultados de fraca qualidade. Uma estratégia simples para abordar este problema foi utilizada por Braake (1997), que gerou com modelos mecanísticos conjuntos adicionais de dados em zonas de extrapolação. As redes treinadas com estes conjuntos alargados de dados ficam com um comportamento mais robusto fora dos limites da zona em que existe informação processual disponível.

Nas metodologias apresentadas, a rede neuronal é escolhida como modelo empírico pelas suas características de universalidade de mapeamento não-linear. Outros métodos empíricos que possam ser mais adequados para determinados problemas podem também ser utilizados com as mesmas metodologias. Um destes métodos empíricos, MARS (Friedman, 1991), foi utilizado por Duarte e Saraiva (2003) em modelos de reactores e fermentadores. Uma outra aplicação (Oliveira et al., 1998) utiliza um modelo de lógica difusa combinado em série com o modelo mecanístico, como forma de incorporar no modelo a experiência dos utilizadores na operação dos processos.

Tal como os vários autores que abordaram o problema de desenvolvimento de modelos híbridos, também acreditamos que este tipo de modelos pode ser em muitas situações a solução mais equilibrada para utilização em aplicações industriais. Um bom modelo semi-mecanístico pode representar uma mais-valia importante pela rentabilização do valor investido no desenvolvimento do modelo mecanístico de base, através da utilização mais eficiente de técnicas modernas de optimização, planeamento e controlo industrial. No entanto, ao contrário de estudos anteriores, estamos convencidos que é possível obter melhores soluções híbridas, através de uma eficiente exploração da estrutura dos modelos mecanísticos. Nesse sentido, o presente trabalho propõe uma nova metodologia para desenvolver modelos semi-mecanísticos, que segue o critério

de minimização do erro de previsão mas potencia melhor as vantagens associadas aos modelos mecânicos e conhecimento fenomenológico neles subjacente.

1.4. Estrutura da Tese

Nos capítulos seguintes apresentamos então uma nova metodologia de desenvolvimento de modelos semi-mecânicos, que decorre da introdução de componentes empíricas, de forma localizada, na estrutura interna dos modelos mecânicos inicialmente disponíveis.

No segundo capítulo, apresentamos os principais objectivos pretendidos para os modelos e a estratégia seguida para o seu desenvolvimento. São ainda apresentados os algoritmos de computação simbólica que estão na base da nossa metodologia, as regras heurísticas e os métodos numéricos utilizados.

No terceiro capítulo incluímos informação detalhada sobre a formulação do problema de optimização para estimativa de parâmetros, tanto em modelos algébricos como em modelos diferenciais. A informação deste capítulo corresponde a técnicas de optimização que foram utilizadas na resolução dos casos práticos de estudo.

O capítulo quatro reúne um conjunto de casos práticos de aplicação da metodologia proposta e apresenta uma comparação de resultados face a metodologias alternativas. Entre os casos práticos empregues encontram-se sistemas em estado estacionário, sistemas dinâmicos e modelos de várias dimensões e graus de complexidade. No final do capítulo apresentamos a aplicação da nossa metodologia a uma unidade fabril completa, através do modelo *benchmark* do processo Williams-Otto.

A tese termina no capítulo cinco, com a discussão dos resultados e da relevância das principais contribuições deste trabalho de investigação.

2. Reformulação Simbólica e Super-Estrutura Semi-Mecanística

2.1. Introdução

No primeiro capítulo foram apresentadas várias abordagens de desenvolvimento de modelos híbridos. Todas elas têm em comum a utilização de um modelo mecanístico como base de construção de um modelo global de previsão.

O principal critério de desempenho de modelos que seguiremos é o erro de previsão para a informação conhecida. Com um modelo empírico pode ser possível obter erros de previsão iguais ou inferiores aos de modelos mecanísticos e semi-mecanísticos, do ponto de vista da qualidade de previsão, dentro do espaço dos valores experimentais disponíveis. Como tal, a motivação para desenvolver modelos semi-mecanísticos não pode ser esgotada no erro de previsão em interpolação. Assim sendo, os modelos semi-mecanísticos descritos em estudos anteriores são apresentados como modelos que têm outras características que os tornam mais atractivos, quando comparados com modelos puramente empíricos, que passamos a enumerar.

2.1.1. Interpretação

Um modelo mecanístico possui à partida um elevado grau de interpretabilidade. Com base nos pressupostos assumidos na sua construção, é possível compreender e decompor o modelo no subconjunto de fenómenos que formam o sistema global. Esta possibilidade de decomposição permite introduzir conhecimentos de alguns fenómenos de sistemas mais simples para obter um modelo de um sistema mais complexo. Por exemplo, o modelo mecanístico de uma coluna de destilação pode ser decomposto

num conjunto de modelos - um para cada prato que forma a coluna. O conhecimento do processo de separação que ocorre num prato individual pode ser usado no estudo da coluna completa. Mesmo que o modelo final seja de dimensões muito elevadas, a decomposição nos elementos mais simples, que estão na origem da sua construção, permite manter a interpretabilidade do conjunto de equações.

A interpretabilidade é a base da conhecida divisão dos modelos em modelos de caixa preta ou modelos de caixa branca. Os modelos empíricos, ou de caixa preta, são aqueles cuja interpretabilidade é reduzida, funcionando como funções que calculam valores de variáveis de saída com base em valores de variáveis de entrada. Os modelos mecanísticos são modelos de caixa branca por permitirem uma interpretação dos resultados com base em conhecimentos físico-químicos do processo.

Os modelos semi-mecanísticos ou híbridos situam-se entre estes dois extremos. Um exemplo típico de modelo híbrido é o modelo de um reactor que usa balanços mássicos mecanísticos e uma cinética empírica, por exemplo baseada numa rede neuronal. Este tipo de modelo é considerado, na literatura, um modelo de caixa cinzenta ou modelo híbrido. No entanto, a fronteira entre modelos híbridos e modelos mecanísticos nem sempre é clara. Por exemplo, um modelo de uma coluna de destilação que use para a previsão do equilíbrio termodinâmico equações empíricas é normalmente considerado um modelo mecanístico e, como tal, um modelo de caixa branca. Alguns dos elementos que compõem os modelos mecanísticos, tais como a previsão de propriedades termodinâmicas ou cinéticas de reacção, são normalmente representados por equações empíricas, visto serem relações cuja representação com base em conceitos fundamentais é muito complexa. Essas equações empíricas, pela sua utilização generalizada e com bons resultados, são consideradas parte dos modelos mecanísticos, ainda que neles introduzam uma componente empírica.

De facto, a fronteira entre os modelos mecanísticos e os modelos híbridos apresentados na literatura, está mais associada à utilização de metodologias empíricas com estruturas menos convencionais (como redes neuronais, lógica difusa, MARS, etc.) do que propriamente à utilização de elementos empíricos nos modelos. Este facto está também associado à interpretabilidade dos modelos empíricos. A equação de Monod (2.1) é um exemplo de um modelo empírico simples, utilizado de forma generalizada em modelos de reactores bioquímicos:

$$\mu = \frac{\mu_{max}S}{K + S} \quad (2.1)$$

Este modelo é compacto (dois parâmetros e uma variável), e como tal os resultados de previsão obtidos podem ser facilmente estudados de forma gráfica para vários valores dos parâmetros. Como consequência da utilização generalizada do modelo, existem vários valores publicados para os parâmetros. Tal permite que num sistema novo, por analogia com outros sistemas, seja possível ter estimativas dos parâmetros, mesmo sem resultados experimentais. Embora o modelo seja empírico, este contexto torna-o mais fácil de interpretar e integrar em modelos mecanísticos do que, por exemplo, uma rede neuronal.

2.1.2. Extrapolação

A capacidade de um modelo efectuar previsões fora dos limites da informação experimental usada no seu desenvolvimento é uma característica de elevado valor. Os modelos mecanísticos são desenvolvidos com uma forte base em leis fundamentais. Se todos os parâmetros forem conhecidos a partir de considerações do modelo e fórmulas genéricas de previsão de propriedades, o modelo pode servir para efectuar previsões mesmo que não exista nenhuma informação de operação do processo nessa zona de previsão. Neste caso, em que existe independência total entre o modelo e a informação experimental, se o modelo consegue realizar previsões de qualidade, é expectável que consiga também realizar boas previsões para outros intervalos de valores que nunca foram utilizados em operação.

Um cenário mais comum é aquele em que o modelo mecanístico é conhecido com alguma incerteza num conjunto de parâmetros. Nestes casos, a informação experimental é usada para estimar o valor desses parâmetros e, desta forma, reduzir a incerteza. Um modelo mecanístico com os parâmetros ajustados não é independente da informação experimental. No entanto, se a variação dos parâmetros com o ajuste for reduzida e se a estrutura do modelo tiver validação estatística, é natural que o modelo seja capaz de efectuar previsões fora do intervalo de valores experimentais disponíveis. A passagem de informação experimental para o modelo corresponderá, nestes casos, a uma pequena parte do significado do modelo.

Toda a capacidade de previsão dos modelos empíricos provém de informação retirada dos dados experimentais, através do processo de ajuste ou treino do modelo. Nestes casos, a capacidade de extrapolação é mais reduzida ou mesmo nula.

Os modelo semi-mecanísticos pretendem ter uma capacidade de extrapolação su-

perior à dos modelos empíricos, como consequência da utilização da componente mecânica. A concretização deste objectivo depende de vários factores, nomeadamente da contribuição de cada uma das componentes empíricas para o resultado final da previsão.

Para além da capacidade de previsão em extrapolação, a estabilidade em extrapolação é também uma característica pretendida nos modelos híbridos. Nalguns modelos empíricos, como sucede por exemplo com as redes neuronais, existe uma degradação muito rápida da qualidade de previsão quando a sua utilização passa do espaço de interpolação para o espaço de extrapolação. Esta situação é pouco adequada para algumas utilizações, nomeadamente de controlo automático baseado em modelos, onde a instabilidade pode pôr em causa a segurança de operação.

2.2. Modelos Semi-Mecanísticos

A metodologia de desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos que propomos neste estudo usa como critério de avaliação dos modelos o seu erro de previsão, na forma de um critério de mínimos quadrados, semelhante ao utilizado em metodologias empíricas. Na estratégia que propomos, a pesquisa é realizada num espaço simbólico de estruturas que representam uma vizinhança da estrutura do modelo mecânico inicialmente disponível. Como tal, os modelos resultantes herdam do modelo mecânico as características de interpretabilidade e capacidade de extrapolação. Deste modo, os modelos semi-mecanísticos que vamos obter são o resultado de uma optimização de três características fundamentais: capacidade de previsão em interpolação, capacidade de previsão em extrapolação e interpretabilidade (figura 2.1). A metodologia tem alguma adaptabilidade, o que permite ao utilizador valorizar de forma diferente as três características.

A utilização de modelos mecânicos com redes neuronais é uma estratégia que maximiza a capacidade de previsão em interpolação. As redes neuronais são modelos que permitem ajustes de grande qualidade, mesmo em sistemas de elevada não-linearidade. No entanto, a utilização de uma rede neuronal, mesmo em modelos híbridos, reduz a capacidade de interpretação do sistema.

Tal como foi referido ao longo do texto, são vários os modelos empíricos ou semi-mecanísticos que têm utilização generalizada para representar processos químicos. Alguns desses modelos encontram-se apresentados na tabela 2.1.

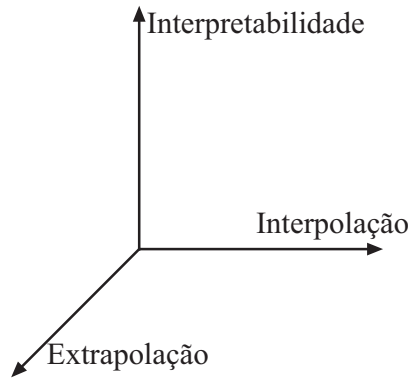


Figura 2.1: Características fundamentais dos modelos híbridos.

Tabela 2.1: Alguns modelos empíricos utilizados em modelos mecânicos.

Equação de Arrhenius	$r = k \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$
Equação de Monod	$\mu = \frac{\mu_{max} S}{K+S}$
Equação de Tessier	$\mu = \mu_{max}(1 - \exp(-S/k))S$
Equação de Antoine	$\log(P_v) = A + \frac{B}{T+C}$
CSTR não-ideal	$\frac{A}{A_0} = \beta + \frac{(1-\beta)^2}{1-\beta+\alpha\tau k}$

Os modelos da tabela 2.1 possuem em comum algumas características: têm uma fórmula matemática simples, com características de extrapolação estáveis, e um reduzido número de parâmetros. Este vai ser também o conceito base dos modelos semi-mecanísticos que vamos desenvolver: modelos mecânicos com extensões internas de fórmulas matemáticas simples e com reduzido número de parâmetros.

Para exemplificar o desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos, vamos utilizar um modelo simples de um CSTR onde ocorre uma reação $A \rightarrow B$ de primeira ordem (2.2) como modelo mecânico base. No modelo, A_0 é a concentração de A na corrente de entrada do reactor, A é a concentração na saída, τ o tempo de residência (consideramos volume constante) e a equação de Arrhenius ($a \exp(-b/T)$) define a dependência da constante cinética em função da temperatura:

$$A_0 - A - a \exp(-b/T) A \tau = 0 \quad (2.2)$$

Vamos considerar que este modelo mecânico permite prever o comportamento do

sistema real, mas que a previsão, mesmo após ajuste dos parâmetros a e b , apresenta um erro demasiado elevado. Como tal, pretendemos identificar um novo modelo, com maior capacidade de previsão. As estratégias de hibridização apresentadas na introdução sugerem a utilização de um modelo empírico complexo (ex. rede neuronal) combinado com o modelo mecânico (figura 2.2). O modelo híbrido resulta do treino do modelo empírico com base na informação experimental disponível.

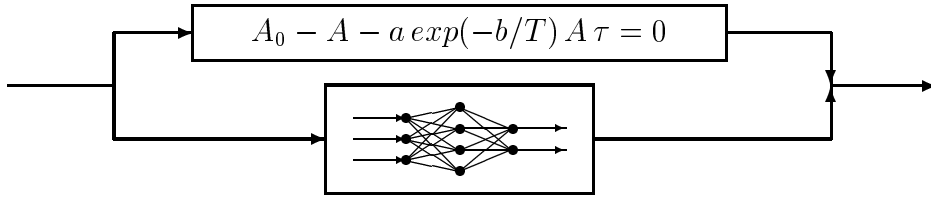


Figura 2.2: Estratégia híbrida convencional.

A nossa estratégia é diferente, e passa pela inclusão, na estrutura do modelo, de uma ou mais extensões na forma de modelos empíricos simples. Para tal, definimos segundo regras que apresentamos nas secções 2.5 e 2.6, um conjunto de localizações para a inclusão de extensões na estrutura mecânica, representadas em (2.3) pelos elementos α_i :

$$A_0 - A - (a + \alpha_1) \left(\exp \left(-\frac{b + \alpha_2}{T + \alpha_3} \right) + \alpha_4 \right) (A + \alpha_5) \tau + \alpha_6 = 0 \quad (2.3)$$

Definimos também um conjunto de elementos empíricos que consideramos que podem preencher cada um dos locais de extensão (secção 2.7). O modelo semi-mecânico resulta da pesquisa da melhor combinação de localização e elemento empírico, por forma a minimizar o erro de previsão. A expressão (2.4) traduz um possível modelo semi-mecânico resultante desta metodologia, que tem uma extensão interna na forma de $\alpha = pT^2$, onde p é um novo parâmetro ajustável. Apresentamos este exemplo apenas para mostrar a forte semelhança que existe entre os modelos semi-mecânicos que propomos e a estrutura mecânica. As semelhanças são importantes, pois facilitam a interpretabilidade, a comunicação e a reutilização dos modelos.

$$A_0 - A - a \left(\exp(-b/T) + pT^2 \right) A \tau = 0 \quad (2.4)$$

Nas secções seguintes apresentamos a metodologia que desenvolvemos para a construção simbólica do modelo com as localizações de extensão e a estratégia de resolução do problema de optimização formulado.

2.3. Equações do Modelo Mecânico

Os modelos matemáticos de processos químicos, deduzidos com base em leis fundamentais físico-químicas, têm a forma genérica de um conjunto de equações algébricas e diferenciais que determinam as relações entre o conjunto de variáveis do sistema. Mesmo os sistemas com equações diferenciais podem ser transformados em sistemas de equações algébricas, através de técnicas de discretização, e, como tal, podemos considerar que, de uma forma genérica, um modelo mecânico é representado por um sistema de equações algébricas.

Um sistema de equações não-lineares é um sistema determinado quando as variáveis desconhecidas (variáveis livres) podem ser obtidas a partir das equações e das variáveis conhecidas (variáveis fixas). Com um sistema determinado, podemos realizar simulações do processo e obter previsões da operação para diferentes valores das variáveis fixas. Se o número de variáveis livres for superior ao número de equações, as variáveis em excesso (graus de liberdade) podem ser obtidas por optimização, com base num certo critério. Este é também o cenário de optimização para estimativa de parâmetros, situação em que conhecemos um conjunto de valores experimentais e pretendemos identificar os valores dos parâmetros que melhor permitem ao modelo simular a informação real. O problema da estimativa de parâmetros é um problema de optimização com a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \min_{\theta} \quad & \sum (\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y})^T V^{-1} (\hat{\mathbf{y}} - \mathbf{y}) \\ \text{com} \quad & f(\mathbf{y}, \mathbf{x}, \theta) = 0 \\ & g(\mathbf{y}, \mathbf{x}, \theta) \leq 0 \end{aligned} \tag{2.5}$$

onde f representa as equações do modelo, g as suas inequações, $\hat{\mathbf{y}}$ os resultados experimentais, \mathbf{y} as variáveis do modelo que correspondem aos resultados experimentais, \mathbf{x} as restantes variáveis, θ os parâmetros que se pretendem identificar e V a matriz de covariância da informação experimental.

O problema de optimização para estimativa de parâmetros será apresentado mais detalhadamente na secção 3.2. Importa destacar que na estimativa de parâmetros o modelo mecanístico é utilizado directamente na resolução do problema. Por utilização directa consideramos que o formato das equações em f corresponde à forma obtida na dedução do modelo (eventualmente as equações são divididas em dois conjuntos, correspondentes às equações lineares e às equações não-lineares).

No entanto, diferentes opções na dedução do modelo dão origem a modelos exactamente equivalentes mas com um número ou uma forma diferente das equações. Por exemplo, o CSTR apresentado anteriormente (2.2) poderia ter as duas formas alternativas (2.6), que representam rigorosamente o mesmo modelo:

$$\begin{cases} A_0 - A - k A \tau = 0 \\ k = a \exp(-b/T) \end{cases} \equiv \begin{cases} A_0 - A - r \tau = 0 \\ r = k A \\ k = a \exp(-b/T) \end{cases} \quad (2.6)$$

Estudos realizados na área da optimização global (Smith e Pantelides, 1999) mostram que algumas representações têm características mais adequadas para a resolução de alguns tipos de problemas. Para o desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos propomos a utilização de uma representação que expõe as subcomponentes básicas que formam a estrutura do modelo. Como exemplo da representação que propomos, apresentamos uma equação cinética, onde r , x , y e z são variáveis e a , b e c são constantes, na forma original e na forma reformulada:

$$r = \frac{a e^{b/x} y z^2}{c + y + z} \equiv \begin{bmatrix} w_1 = b/x \\ w_2 = e^{w_1} \\ w_3 = z^2 \\ w_4 = a w_2 y w_3 \\ w_5 = c + y + z \\ r = w_4/w_5 \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

O sistema de equações (2.7) tem como principal característica o facto de cada equação corresponder a um tipo básico. A representação que propomos tem cinco tipos básicos de equações:

- combinação linear de n variáveis (ex. $x_1 + x_2 + x_3$);

- produtos de n variáveis (ex. $x_1 x_2 x_3$);
- frações com uma ou duas variáveis (ex. $1/x_1, x_1/x_2$);
- potências com uma ou duas variáveis (ex. $x_1^2, x_1^{x_2}$);
- funções de uma variável (ex. $\log(x_1), \exp(x_1)$).

Com a introdução de novas variáveis auxiliares, é sempre possível reformular um sistema de equações algébricas de acordo com um formato em que cada equação é de um dos tipos básicos apresentados. A transformação é realizada pela observação de um conjunto de regras que são apresentadas na secção 2.5, juntamente com um algoritmo para a implementação automática da reformulação. Na secção seguinte apresentamos a base computacional que será utilizada no cálculo simbólico que aqui é necessário efectuar.

2.4. Representação Computacional de Equações

Um dos aspectos mais importantes no cálculo computacional simbólico é a escolha da representação das expressões algébricas na memória do computador. A representação matemática utilizada para descrever as expressões algébricas usa uma notação (notação *infix*) que consiste numa sequência de termos separados por operadores binários (+, −, ×, etc.) e modificados por operadores unários (−, *exp*, *log*, etc.). Existem ainda operadores (parênteses) que visam alterar as regras de precedência na avaliação da expressão. A equação (2.8), por exemplo, tal como a maior parte das expressões deste documento, encontra-se apresentada na notação matemática:

$$a(-1 + b x) + c^{2+x} + \sqrt{d+x} \log\left(\frac{1}{e+x}\right) \quad (2.8)$$

A notação usada na equação (2.8) permite obter uma representação muito compacta da informação. No entanto, para a interpretação do seu valor é necessário ter em conta um conjunto complexo de regras de prioridade. Por exemplo, para avaliar a expressão (2.8) o processo de cálculo começa da esquerda para a direita mas, logo no primeiro termo, a existência de parênteses obriga a avaliar $-1 + b x$ antes de avaliar o produto $a(-1 + b x)$. No caso de c^{2+x} a regra da operação de potenciação tem um

valor de prioridade que determina que em primeiro lugar seja avaliado o expoente. Do mesmo modo, os últimos termos têm uma ordem específica de avaliação, que é determinada por regras de prioridade de cada um dos operadores. A complexidade da interpretação desta notação decorre, em parte, do agrupamento implícito de termos definido por essas mesmas regras de prioridade dos operadores. Em alternativa, as expressões teriam que ser representadas com um número muito maior de parênteses, o que tornaria o seu aspecto visual menos agradável. A utilização do operador '-' com um duplo significado (subtração e valor negativo) é um outro factor de ambiguidade da notação matemática usual.

As linguagens de programação permitem que o utilizador escreva as expressões numa notação que se aproxima da notação matemática. Por exemplo, a avaliação da expressão (2.8) numa rotina escrita em linguagem C tem o formato seguinte:

```
double my_expression(double *x) {  
    ...  
    return a*(-1 + b*x) + pow(c,2+x) + sqrt(d+x)*log(1/(e+x));  
}
```

Para efectuar cálculos com a expressão anterior, a linguagem de programação transforma-a numa estrutura interna adequada à avaliação rápida dos resultados, que depois dá origem ao código-máquina que é enviado para o processador. Os programas de cálculo simbólico também utilizam uma representação interna das expressões e têm um conjunto de algoritmos que permitem ao utilizador actuar sobre essa representação. As expressões são introduzidas com uma notação que se aproxima da notação matemática que o programa interpreta, segundo as regras de prioridade, e transforma numa representação interna que não tem ambiguidades. Todos os algoritmos simbólicos utilizam uma representação interna, sendo que no final os resultados são transformados e reconvertidos novamente na notação matemática, para comodidade do utilizador.

São várias as representações internas que podem ser utilizadas em algoritmos de cálculo. Algumas das representações incluem as *stacks* do simulador *Ascend* (Piela et al., 1991), as árvores acíclicas binárias do simulador *gPROMS* (Barton, 1992), ou as árvores acíclicas genéricas, utilizadas, por exemplo, no programa *Mathematica* (Wolfram, 1988). A representação escolhida como base dos algoritmos simbólicos apresentados neste estudo foi a árvore acíclica binária, por ser a mais adequada.

Uma árvore acíclica (Knuth, 1973) é uma estrutura que consiste num conjunto de elementos e um conjunto de ramos que fazem a ligação dos elementos. A figura 2.3 representa uma árvore acíclica para a expressão $a(1 + bx) + c^{2+x}$. Cada elemento da árvore corresponde a um elemento da expressão algébrica, com a excepção dos parênteses, pois a ordem de avaliação da expressão fica definida de forma explícita pela estrutura da árvore. Existe apenas um elemento de topo, que não tem nenhum elemento ascendente, e depois um conjunto de elementos terminais que não têm elementos descendentes. Os elementos restantes são denominados elementos interiores. Para ser uma árvore acíclica é obrigatório que cada elemento tenha apenas um elemento ascendente. Numa árvore binária cada elemento tem no máximo dois elementos descendentes, enquanto que numa árvore genérica essa restrição não existe.

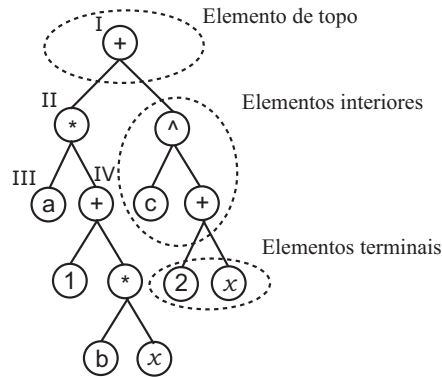


Figura 2.3: Estrutura de uma árvore acíclica.

As árvores acíclicas são estruturas que permitem uma maior flexibilidade no desenvolvimento de algoritmos simbólicos (Pantelides, 1988), embora tenham um custo de avaliação das expressões ligeiramente superior a outras representações. Neste estudo, a representação simbólica é apenas usada para efectuar transformações no modelo matemático. A representação utilizada na avaliação numérica do modelo é a representação interna do programa de cálculo numérico utilizado, o sistema *GAMS* (Brooke et al., 1988). Como tal, escolhemos a representação mais flexível - a estrutura de dados de árvores acíclicas binárias.

Para a implementação computacional da árvore acíclica, cada elemento (**node**) foi definido como um objecto com os seguintes atributos: **type**, que indica o tipo de elemento (operador, variável, constante), **id**, que identifica o elemento (valor numérico, símbolo da variável ou símbolo do operador), e uma lista (**childs**) que contém apontadores para os objectos que são os elementos descendentes. Cada objecto tem

Tabela 2.2: Código para construção de elementos da árvore.

```
node1 = node(type = 'Constant', id = '2')
node2 = node(type = 'Variable', id = 'x')
node3 = node(type = 'Plus', id = '+')
node3.addChild(node1)
node3.addChild(node2)
```

Tabela 2.3: Função de avaliação da árvore de expressão.

```
function evaluate(tree, valuesMap):
  result = 0
  if nodeType is Variable or Constant
    result = result + getvalue(nodeId, valuesMap)
  else if type is Plus:
    for each child in tree:
      result = result + evaluate(child, valuesMap)
  else if type is Times:
    for each child in tree:
      result = result * evaluate(child, valuesMap)
  ...
  return result
```

um conjunto de métodos para manipulação da informação: por exemplo o método `addChild` adiciona elementos descendentes ao objecto.

A árvore da expressão $2 + x$, por exemplo, pode ser construída com os comandos apresentados na tabela 2.2.

A representação em árvore acíclica permite o desenvolvimento simples de algoritmos recursivos. Por exemplo, o algoritmo para avaliar o resultado numérico de uma árvore tem a forma apresentada na tabela 2.3.

O código simplificado que apresentamos consiste na implementação de um método `evaluate` ao objecto `node` que representa cada elemento da árvore. O método `evaluate` recebe como parâmetros um objecto, que tem os valores numéricos das variáveis e parâmetros da expressão. No método que propomos, as acções estão di-

vididas em blocos, que dependem do tipo de elemento em causa. Por exemplo, na árvore da figura 2.3 o tipo do elemento de topo é a adição. O algoritmo vai entrar no primeiro ramo descendente e executar o método `evaluate`. Como o elemento II não é um elemento terminal, o método recursivo é aplicado mais uma vez. No elemento III o valor de a é fornecido e a avaliação regressa ao elemento II, que inicia a avaliação recursiva no elemento IV. Na avaliação, a árvore é toda percorrida, de cima para baixo, e da esquerda para a direita.

O algoritmo para avaliar uma árvore acíclica com a expressão algébrica é recursivo e substancialmente mais simples do que seria necessário para avaliar directamente a expressão na notação *infix*.

2.5. Reformulação Simbólica

Para obtermos um sistema de equações de tipos básicos propomos um algoritmo simbólico que permite reformular um sistema genérico de equações algébricas. A reformulação é uma operação que pode ser realizada manualmente, pela aplicação sistemática de um conjunto de regras, tal como se realizam outras operações matemáticas, como, por exemplo, o cálculo de derivadas. No entanto, realizar esta operação de forma manual em modelos de maior dimensão é demorado, pouco interessante e susceptível de originar erros. Nesta secção apresentamos um algoritmo simbólico que permite realizar a transformação de forma computacional.

O algoritmo simbólico utiliza expressões matemáticas na forma de árvores binárias, tal como foi apresentado na secção anterior. Para obtermos o modelo mecanístico reformulado necessitamos de percorrer de forma recursiva cada uma das árvores binárias, que representam cada equação do modelo. A função recursiva que percorre a árvore está apresentada na tabela 2.4, na forma de código simplificado.

Como exemplo, vamos aplicar o algoritmo à árvore binária da expressão (2.9), apresentada na figura 2.4. Os passos do algoritmo são ilustrados de forma gráfica na figura 2.5.

$$r = \frac{a e^{b/x} y z^2}{c + y + z} \quad (2.9)$$

Tabela 2.4: Função recursiva de reformulação.

```

function reformulate(tree):
  if nodeType(tree) is Constant or Number:
    return 'C'
  elseif nodeType(tree) is Variable:
    return 'V'
  elseif nodeType(tree) is Operator:
    if tree.operatorType() is Unary:
      type = reformulate(tree.child)
      if type is 'C':
        return 'C'
      elseif type is 'V':
        newvar = createDefinition(tree)
        tree.replace(newvar)
        return 'V'
      elseif type is 'L' or 'P':
        newvar = createDefinition(tree.child)
        tree.child.replace(newvar)
        newvar = createDefinition(tree)
        tree.replace(newvar)
        return 'V'
    else:
      leftType = reformulate(tree.leftChild)
      rightType = reformulate(tree.rightChild)
      ( aplicação das regras da tabela )
      if tree.operatorType() = '+' or tree.operatorType() = '-':
        if leftType = 'C' and rightType = 'C':
          return 'C'
        elseif leftType = 'V' and rightType = 'C':
          return 'L'
        ....
      elseif tree.operatorType() = '*':
        if leftType = 'C' and rightType = 'C':
          return 'C'
        ...
      ...

```

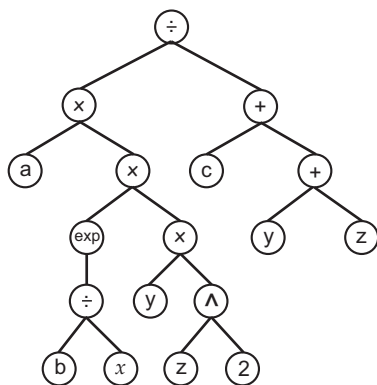


Figura 2.4: Árvore binária.

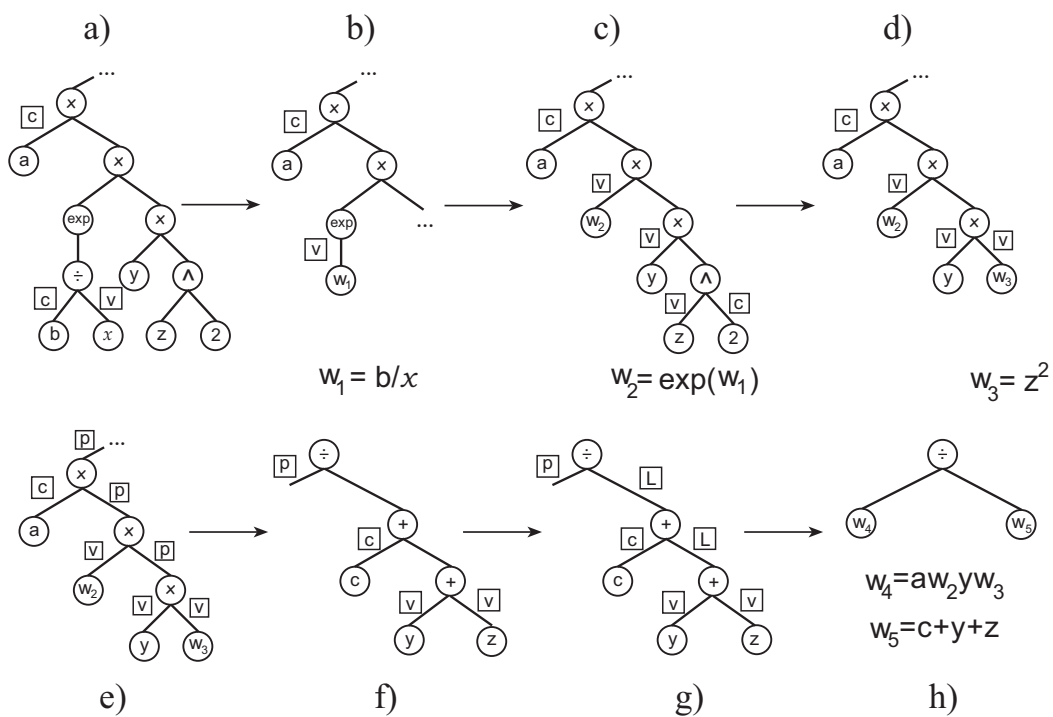


Figura 2.5: Exemplo de aplicação do algoritmo.

O algoritmo começa no elemento de topo e percorre a árvore, de cima para baixo, e da esquerda para a direita. A função é aplicada recursivamente, até encontrar o primeiro elemento terminal, neste caso a constante a . A regra do algoritmo para lidar com constantes consiste em fornecer o tipo C (constante) para a subexpressão (figura 2.5a). A recursividade continua pelo outro ramo da subexpressão, e quando processar o operador divisão em b/x vai ter a primeira actuação completa, com a identificação do tipo C para a constante b , depois com a identificação do tipo V (variável) para x e, por fim, o processamento do operador. A acção a realizar depende do operador e do tipo de expressão no ramo esquerdo e no ramo direito. As acções a efectuar para operadores binários são apresentadas na tabela 2.5. Para a divisão com tipos C e V a regra indica a criação de uma definição de fracção $w_1 = b/x$. Esta parte da árvore é substituída pela nova variável w_1 e o correspondente tipo V é fornecido pela função (figura 2.5b). No passo seguinte, a regra geral do algoritmo para funções envolve a criação de uma nova definição $w_2 = exp(w_1)$. O processamento continua para z^2 , com a regra da tabela 2.5 para potências aplicadas aos tipos V e C, e a criação de uma nova definição $w_3 = z^2$ (figura 2.5d). A expressão que resulta após a substituição, $y w_3$, tem na tabela uma acção única, a identificação da expressão com o tipo P (produto). A combinação V e P para um produto também resulta na identificação de uma expressão do tipo P e o mesmo resultado é obtido no nível superior (figura 2.5e). O processamento regressa assim ao elemento de topo, com a identificação de um ramo esquerdo do tipo P e começa a recursividade no ramo direito até o processamento chegar à expressão com elementos terminais $y + z$. A tabela determina o tipo L (linear) para a subexpressão. De seguida, a adição da constante resulta num novo tipo L. O elemento de topo pode agora ser processado, sendo o operador divisão o ramo esquerdo do tipo P e o ramo direito do tipo L. A correspondente regra da tabela 2.5 origina uma definição de produto no ramo esquerdo $w_4 = a w_2 y w_3$, uma definição linear no ramo direito, $w_5 = c + y + z$ e o resultado de topo é uma fracção básica w_4/w_5 . A reformulação encontra-se então finalmente concluída, com o seguinte resultado:

$$\begin{aligned}
w_1 &= b/x \\
w_2 &= e^{w_1} \\
w_3 &= z^2 \\
w_4 &= a w_2 y w_3 \\
w_5 &= c + y + z \\
r &= w_4/w_5
\end{aligned}
\tag{2.10}$$

2.6. Super-Estrutura Mecânica

A super-estrutura mecânica consiste num modelo mecânico, com posições de possível extensão, e que representa um espaço de pesquisa para identificação de modelos semi-mecânicos.

A super-estrutura é criada através da introdução no modelo mecânico das posições de extensão. Com o modelo na forma reformulada, as posições de extensão são introduzidas pela aplicação de regras simples, correspondentes aos tipos básicos das equações.

A estratégia que propomos determina as posições de extensão segundo duas regras:

- para definições lineares, adicionar uma posição de extensão à expressão, por exemplo: $x + y \rightarrow x + y + \alpha$;
- para definições não-lineares, adicionar uma posição de extensão a cada variável ou a cada parâmetro ajustável do modelo, por exemplo: $exp(x) \rightarrow exp(x + \alpha)$, $x y \rightarrow (x + \alpha_1)(y + \alpha_2)$.

Como exemplo, aplicamos estas regras em seguida ao modelo cinético reformulado (2.10) e obtemos o modelo (2.11), que corresponde à super-estrutura mecânica do modelo:

Tabela 2.5: Regras para reformulação de operadores binários (adição, produto, divisão e potenciação): (O) operador, (TE) tipo do ramo esquerdo, (TD) tipo do ramo direito, (AE) acção para o ramo esquerdo, (AD) acção para o ramo direito, (AS) acção para a subexpressão, (TS) tipo da subexpressão, (C) constante, (V) variável, (L) linear, (P) produto, (a) definição linear, (b) definição de produto, (c) definição de fracção, (d) definição de potência.

O	TE	TD	AE	AD	AS	TS	O	TE	TD	AE	AD	AS	TS	
\pm	C	C				C	\times	C	C				C	
	V	C				L		V	C					L
	L	C				L		L	C					L
	P	C	b			L		C	V					L
	C	V				L		C	L					L
	V	V				L		P	C					P
	L	V				L		V	V					P
	P	V	b			L		L	V	a				P
	C	L				L		P	V					P
	V	L				L		V	L			a		P
	L	L				L		L	L	a	a			P
	P	L	b			L		P	L			a		P
	C	P			b	L		C	P					P
	V	P			b	L		V	P					P
	L	P			b	L		L	P	a				P
P	P	b		b	L	P	P					P		
\div	C	C				C	\wedge	C	C				C	
	V	C				L		V	C			d	V	
	L	C				L		L	C	a		d	V	
	P	C				P		P	C	b		d	V	
	C	V			c	V		C	V			d	V	
	V	V			c	V		V	V			d	V	
	L	V	a		c	V		L	V	a		d	V	
	P	V	b		c	V		P	V	b		d	V	
	C	L			a	c		V	C	L		a	d	V
	V	L			a	c		V	V	L		a	d	V
	L	L	a		a	c		V	L	L	a	a	d	V
	P	L	b		a	c		V	P	L	b	a	d	V
	C	P			b	c		V	C	P		b	d	V
	V	P			b	c		V	V	P		b	d	V
	L	P	a		b	c		V	L	P	a	b	d	V
P	P	b		b	c	V	P	P	b	b	d	V		

$$\begin{aligned}
w_1 &= \frac{b}{x + \alpha_1} \\
w_2 &= e^{w_1 + \alpha_2} \\
w_3 &= (z + \alpha_3)^2 \\
w_4 &= a(w_2 + \alpha_4)(y + \alpha_5)(w_3 + \alpha_6) \\
w_5 &= c + y + z + \alpha_7 \\
r &= \frac{w_4 + \alpha_8}{w_5 + \alpha_9}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

Neste exemplo, a , b e c são consideradas constantes e, como tal, não estão acompanhadas por extensões.

Um modelo mecânico com todos os parâmetros definidos representa um mapeamento entre um conjunto de informação de entrada e um conjunto de informação de saída. Se permitirmos ao modelo mecânico ter algum grau de ajuste para os seus parâmetros, então este modelo ajustável representa um conjunto de possíveis mapeamentos entre informação de entrada e de saída. Este conjunto de mapeamentos encontra-se numa vizinhança do modelo mecânico de parâmetros fixos. Do mesmo modo, a nossa super-estrutura representa um conjunto de mapeamentos ainda maior, mas também na vizinhança do modelo mecânico original (figura 2.6).

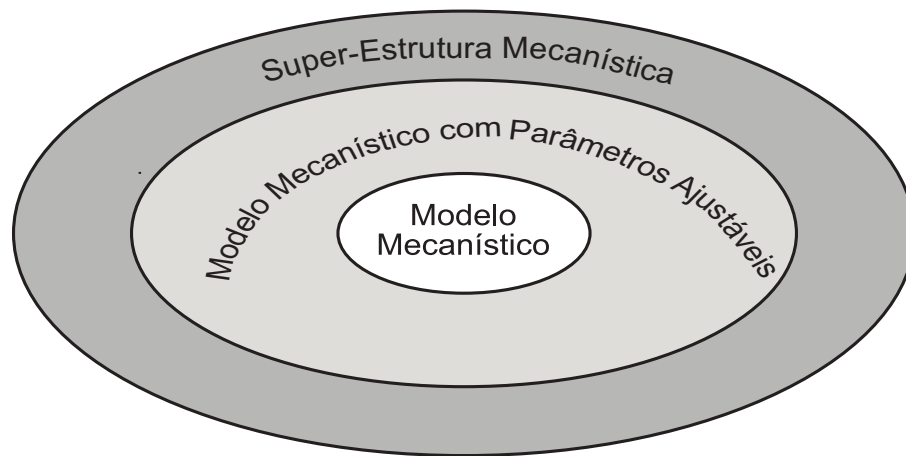


Figura 2.6: Espaço de modelos semi-mecânicos.

Em situações particulares, podemos estar interessados em desenvolver super-estruturas com características especiais. No exemplo (2.11) a super-estrutura obtida pela

aplicação das regras tem posições de extensão em todas as equações. No entanto, para alguns modelos poderá ser importante não incluir extensões em certas equações ou partes delas. Por exemplo, no modelo de um processo com várias unidades, podemos considerar que os modelos das unidades mais simples são suficientemente rigorosos e fiáveis, caso em que apenas as unidades mais complexas deverão ter posições de extensão.

Um outro caso de exclusão de extensões é aquele em que pretendemos manter as condições do modelo que representam relações físico-químicas fundamentais. Um exemplo deste cenário é o interesse em preservar as relações de balanços mássicos nos modelos de processos químicos.

Poderemos noutros casos estar interessados na situação oposta de limitação de extensões. A reformulação e criação da super-estrutura origina um espaço de proximidade do modelo mecanístico, segundo um conjunto de regras de aplicação geral. Mas o conhecimento do modelo e do respectivo processo, por parte do utilizador, pode sugerir que uma determinada zona deva ter mais possibilidades e necessidades de considerar extensões. Este aumento do número de extensões pode ser definido pelo utilizador, através da introdução de variáveis neutras no modelo.

Uma variável neutra é uma variável usada no processo de reformulação como se fosse uma variável do problema, mas que após a criação da super-estrutura é substituída por um valor neutro, de modo a manter o modelo equivalente ao original. Como exemplo desta técnica, vamos considerar o modelo e super-estrutura (2.12), aqui apresentados sem as variáveis de reformulação por forma a simplificar a exposição:

$$y = x_1 x_2 \rightarrow y = (x_1 + \alpha_1)(x_2 + \alpha_2) + \alpha_3 \quad (2.12)$$

Se no modelo original colocarmos uma variável no denominador:

$$y = \frac{x_1}{v_n} x_2 \quad (2.13)$$

a reformulação origina um modelo com uma nova extensão:

$$y = \frac{x_1 + \alpha_1}{v_n + \alpha_4} (x_2 + \alpha_2) + \alpha_3 \quad (2.14)$$

Após a substituição da variável neutra, v_n , pelo valor neutro da divisão, obtém-se um modelo equivalente ao original, mas com uma nova posição de extensão (2.15):

$$y = \frac{x_1 + \alpha_1}{1 + \alpha_4} (x_2 + \alpha_2) + \alpha_3 \quad (2.15)$$

Nos casos de estudo que apresentaremos no capítulo 4 esta técnica é utilizada especialmente em modelos de cinéticas de reacção, quando as expressões dos modelos mecanísticos são estruturalmente muito simples. Por exemplo, quando a expressão cinética do modelo mecanístico for de ordem zero, e esse facto deva ser posto em causa pelo modelo mecanístico, o espaço de pesquisa na vizinhança do modelo cinético original deve ser aumentado, através da utilização de variáveis neutras (2.16):

$$r = k \rightarrow r = k \frac{n_1}{n_2} \rightarrow r = (k + \alpha_1) \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_3} + \alpha_4 \quad (2.16)$$

2.7. Conjunto de Termos de Extensão

Cada posição de extensão da super-estrutura pode ser preenchida por um ou mais termos do conjunto de termos de extensão. No caso mais simples, podemos permitir apenas a introdução de parâmetros livres nas posições α_i do modelo inicial. O correspondente conjunto de termos é, nesta situação, $\mathcal{L} = \{1\}$, o que significa que cada posição α_i pode ser preenchida por um novo parâmetro, multiplicado pelo elemento unitário.

A formação do conjunto de termos de extensão que propomos obedece ao seguinte conjunto de elementos básicos:

- parâmetro livre;
- variáveis do modelo mecanístico inicial;
- combinações de variáveis básicas do modelo mecanístico que foram expostas pela reformulação.

Voltando ao modelo (2.10), os elementos básicos para esse modelo são então os seguintes:

$$\mathcal{L} = \{1, x, y, z, 1/x, z^2\} \quad (2.17)$$

Os termos $1/x$ e z^2 são expressões do modelo expostas pela reformulação enquanto expressões básicas. Este tipo de termos é escolhido para o conjunto de termos de extensão pois representam transformações e combinações simples de variáveis que fazem parte da própria estrutura inicial do modelo.

As transformações e rácios de variáveis são normalmente muito importantes na construção de modelos empíricos de regressão. A opção de colocar todas as combinações e transformações de variáveis dentro do conjunto de termos é inviável, excepto para problemas com um número muito reduzido de variáveis. Como tal, a escolha de termos como $1/x$ e z^2 , que existem dentro da própria estrutura do modelo, é interessante, pois representam transformações e combinações que já estão associadas ao problema através do modelo, reflectindo determinados fenómenos físico-químicos.

As variáveis e o parâmetro livre, combinados por adição, são os elementos de base para a construção de modelos empíricos lineares. Nesse sentido, a utilização do conjunto de termos (2.17) representa o potencial de introdução de modelos lineares em localizações internas do modelo.

Com modelos lineares colocados nas posições mais adequadas, é possível melhorar significativamente os modelos mecanísticos. No entanto, em muitos casos constatamos que a extensão empírica é significativamente mais eficaz se tiver algum grau de curvatura. Entre as expressões mais simples que permitem alguma adaptação não-linear interna encontram-se os polinómios de segundo grau. Este é o elemento empírico que consideramos como referência adicional para utilização nas extensões.

Como tal, o conjunto de termos que propomos para a construção de modelos semi-mecanísticos é um conjunto que tem o potencial de introdução de polinómios de segundo grau em localizações internas do modelo. Este objectivo pode ser alcançado de duas formas. A primeira consiste em utilizar os elementos que constituem os polinómios (parâmetro livre, variável e variável ao quadrado). O algoritmo vai posteriormente colocar esses elementos, que poderão vir a formar polinómios, nas posições de extensão. Denominamos este tipo de conjunto de termos por conjunto elementar. No caso do modelo (2.10), o conjunto elementar tem a forma aqui apresentada:

$$\mathcal{L} = \{1, x, y, z, 1/x, z^2, x^2, y^2, (1/x)^2, z^4\} \quad (2.18)$$

Uma outra estratégia consiste na introdução directa de um polinómio de segundo grau na posição de extensão. Denominamos os conjuntos formados por polinómios por conjuntos polinomiais. Para o mesmo exemplo anterior, o respectivo conjunto polinomial é então o seguinte:

$$\mathcal{L} = \{\mathcal{P}_2(x), \mathcal{P}_2(y), \mathcal{P}_2(z), \mathcal{P}_2(1/x), \mathcal{P}_2(z^2)\} \quad (2.19)$$

onde $\mathcal{P}_2(x)$ representa o polinómio de segundo grau:

$$\mathcal{P}_2(x) = p_1 + p_2 x + p_3 x^2 \quad (2.20)$$

Ambas as abordagens descritas têm vantagens específicas que justificam a sua utilização. Os modelos semi-mecanísticos obtidos com o conjunto elementar são normalmente mais compactos, ou seja, apresentam menos parâmetros para um mesmo nível de erro de previsão. Tal como referimos anteriormente, esta é uma característica importante dos modelos semi-mecanísticos.

Os polinómios introduzidos com recurso ao conjunto polinomial também podem ser obtidos pela introdução dos termos elementares. Ao introduzirmos polinómios completos em cada iteração estamos a utilizar extensões de maior complexidade e, como tal, necessitamos de um menor número de extensões para obter uma melhoria equivalente à obtida com termos elementares. Com a utilização dos polinómios, o espaço combinatorial é mais pequeno e a pesquisa torna-se mais rápida. Mais importante ainda, dependendo da estratégia de optimização utilizada, a pesquisa de um número mais pequeno de extensões mais complexas pode ser mais eficiente do que a pesquisa de um número maior de extensões mais simples.

No âmbito da presente dissertação, nos casos práticos foram empregues os dois conjuntos de termos acabados de referir. Em certos casos os melhores modelos semi-mecanísticos foram obtidos com o uso de conjuntos elementares, e noutros recorrendo aos conjuntos polinomiais. Sempre que possível, sugerimos que ambas as abordagens sejam experimentadas. Como regra heurística, podemos recomendar a utilização em primeiro lugar dos conjuntos polinomiais para situações em que o modelo mecanístico de base tem um maior afastamento relativamente aos dados operatórios disponíveis. Para os modelos mecanísticos de maior qualidade, o conjunto elementar deverá ser a primeira escolha.

Os dois conjuntos propostos formam um espaço com as características de curvatura desejadas e maximizam a simplicidade dos modelos semi-mecanísticos assim construídos. No entanto, o conjunto de termos de extensão deve ser visto como um elemento da metodologia que o utilizador pode manipular. Uma estratégia de manipulação possível é permitir o uso de conjuntos de extensão mais complexos para determinadas zonas do modelo (conjuntos de equações) e conjuntos mais simples para outras zonas. O utilizador pode também acrescentar mais termos (potências de grau mais elevado, funções exponenciais, logarítmicas, etc.) ou retirar termos, para reduzir e limitar o espaço de pesquisa.

2.8. Resolução do Problema de Optimização

A super-estrutura mecânica e o conjunto de termos de extensão formam um espaço disjunto de optimização. Um espaço disjunto é um espaço cujas restrições formam várias regiões independentes (a figura 2.7 representa um espaço disjunto em duas dimensões). Estes espaços encontram-se normalmente associados a problemas com condições lógicas e variáveis de decisão. No caso do problema de identificação do modelo semi-mecanístico, cada combinação de localização e termo de extensão forma uma região específica no espaço de optimização.

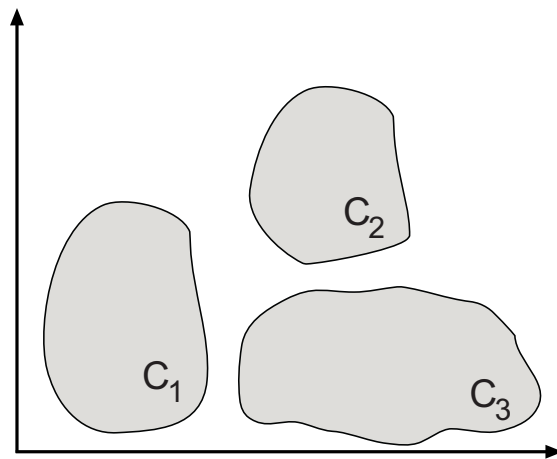


Figura 2.7: Espaço de optimização com regiões disjuntas.

Os problemas de optimização de modelos não-lineares em espaços disjuntos são normalmente de resolução complexa. Uma das estratégias disponíveis para abordar este

tipo de problemas passa por transformá-los num problema não-linear com variáveis inteiras, cujos valores 0 e 1 têm o significado de incluir ou excluir uma determinada região lógica do modelo. Neste tipo de abordagem, se as variáveis inteiras forem transformadas em variáveis reais no intervalo $[0, 1]$, o espaço disjunto torna-se um espaço de optimização contínuo (problema contínuo). Alguns dos algoritmos mais usados para a resolução destes problemas (algoritmos MINLP) exploram a resolução no espaço contínuo como forma de simplificar a resolução do problema combinatorial do espaço disjunto.

Sendo o problema de identificação de um modelo semi-mecanístico na super-estrutura mecanística um problema de optimização num espaço disjunto, utilizamos para a sua resolução dois optimizadores MINLP determinísticos, DICOPT e SBB (Viswanathan e Grossman, 1990; Brooke et al., 1988), um optimizador determinístico global, BARON (Sahinidis, 1996) e um optimizador baseado em algoritmos genéticos (Michalewicz, 1992).

A estratégia seguida pelos optimizadores DICOPT e SBB pressupõe uma resolução eficiente do problema NLP contínuo. No entanto, para o espaço formado pela super-estrutura, a resolução deste problema contínuo mostrou dificuldades de convergência para os valores óptimos pretendidos. Os múltiplos pontos de extensão, dentro de um problema de estimativa de parâmetros, formam um espaço contínuo com muitos óptimos locais, que impedem que a estratégia de *branch & bound* dos algoritmos funcione.

No caso do optimizador BARON, bem como do optimizador genético, o tempo de computação mostrou ser muito elevado, e só praticável em problemas muito pequenos. O problema de optimização no espaço da super-estrutura é um problema que conjuga vários factores de complexidade. O modelo mecanístico não-linear pode ter uma estrutura que origina um problema de optimização complexo. A estimativa de parâmetros faz com que a dimensão da optimização seja muito superior, pois o modelo é aplicado a cada resultado experimental disponível. No caso de modelos dinâmicos, existe ainda a complexidade adicional decorrente da técnica de discretização usada. A transformação do problema disjunto num problema contínuo introduz mais um factor de complexidade, sendo o modelo resultante aparentemente muito complexo para as técnicas de optimização global e, ao mesmo tempo, apresentando demasiados óptimos locais para que os algoritmos MINLP funcionem convenientemente.

A estratégia que utilizamos para resolução do problema de otimização baseia-se então, pelos motivos referidos, na introdução sequencial de novos termos de extensão (iteração principal). A escolha do termo adicional em cada iteração principal é efectuada através de pesquisa exaustiva no espaço disjunto. A estrutura do algoritmo sequencial/exaustivo utilizado é apresentada em seguida, sendo $\lambda(i, j)$ a variável de decisão que define a inclusão ou exclusão da região definida pela posição i e pelo termo de extensão j .

Estrutura do Algoritmo de Otimização

Passo 1: Resolução da super-estrutura mecânica

Fixar a zero todas as combinações de extensão, $\lambda(i, j) = 0$.

Determinar, pela resolução do problema de otimização NLP resultante, os parâmetros ajustáveis (se existentes) e os valores das variáveis, incluindo as variáveis de reformulação, w_i .

Passo 2: Definição de intervalos para as variáveis

Especificar os limites inferiores e superiores para as variáveis do modelo, incluindo as variáveis de reformulação.

Passo 3: Pesquisa exaustiva

Para cada combinação de extensão, $\lambda(i, j), i = 1, \dots, N; j = 1, \dots, T$:

Activar a extensão com $\lambda(i, j) = 1$.

Resolver o problema NLP de estimativa de parâmetros para os novos parâmetros do termo de extensão e para os parâmetros ajustáveis do modelo (se existirem).

Desactivar a extensão com $\lambda(i, j) = 0$.

Passo 4: Escolha da melhor extensão

Com base nos resultados do critério de erro obtidos em cada uma das optimizações, escolher a extensão que permite alcançar uma maior redução no erro de previsão do modelo.

Verificar se a redução no erro é superior ao limite mínimo assumido para paragem do algoritmo. Se a redução não for significativa, executar o passo 5.

Adicionar a melhor extensão à estrutura do modelo e voltar ao passo 3.

Passo 5: Terminar a pesquisa

Fornecer ao utilizador uma lista com a sequência de extensões adicionadas ao modelo, respectivos valores dos parâmetros e critérios de erro associados às diferentes versões do modelo semi-mecanístico.

Efectuar a substituição simbólica das variáveis de reformulação e apresentar ao utilizador o modelo modificado reconvertido para o espaço original das variáveis.

A estratégia de adição sequencial de termos pode não permitir identificar as soluções de estrutura óptima dos modelos semi-mecanísticos, que apenas seriam identificáveis através introdução simultânea de vários termos. No entanto, se o número de termos a adicionar for reduzido, esta técnica deverá permitir obter boas aproximações dos resultados óptimos. Por outro lado, a estratégia exaustiva para cada iteração faz com que o número de problemas de optimização de estimativa de parâmetros a resolver seja muito elevado. No entanto, tendo em conta que os vários problemas NLP são muito semelhantes, diferindo apenas na posição e no termo de extensão, a resolução sequencial, utilizando os valores das variáveis obtidos nas resoluções anteriores, converte-se numa operação muito rápida. Para este tipo de problema é normalmente menos moroso efectuar toda a pesquisa exaustiva do que resolver apenas um problema contínuo. Embora a escolha desta estratégia sequencial/exaustiva tenha decorrido da impossibilidade de obter bons resultados com métodos MINLP, a sua utilização mostrou ser bastante eficiente do ponto de vista do cálculo computacional e robusta do ponto de vista da convergência, sendo semelhante ao procedimento empregue noutro tipo de técnicas estatísticas, como sucede com abordagens de regressão múltipla com incorporação de variáveis independentes passo a passo.

3. Estimativa de Parâmetros

3.1. Introdução

A estimativa de parâmetros é o processo de cálculo que determina os valores de parâmetros desconhecidos de um modelo, com base em dados operatórios disponíveis. Existem muitos tipos distintos de modelos e técnicas para proceder ao ajuste de parâmetros. Neste estudo, os modelos relevantes são os modelos não-lineares de equações algébricas ou diferenciais, encontrados habitualmente na construção de modelos de processos químicos.

Se os modelos são baseados em leis termodinâmicas e em princípios fundamentais de conservação de massa e energia, é possível que todos os valores de parâmetros se encontrem definidos à partida na modelação do processo. No entanto, a situação mais usual é aquela em que o modelo mecanístico do processo tem alguns parâmetros que não são conhecidos. O desconhecimento pode dever-se à não existência de informação para alguns dos componentes químicos em estudo (por exemplo, parâmetros termodinâmicos ou associados a fenómenos de transporte). Existem ainda situações em que os parâmetros são conhecidos com um elevado grau de incerteza. Nestes casos, os parâmetros podem ser determinados com base no modelo e em informação experimental. Este processo de ajuste de parâmetros é também denominado, em certos contextos, por calibração do modelo, o que neste caso reforça o carácter de adaptação do modelo a uma instalação ou processo específico.

A estimativa de parâmetros em modelos não-lineares recebe atenção alargada de diferentes ramos do conhecimento, não sendo específico da engenharia química. Existem, no entanto, algumas particularidades dos modelos de processos químicos que os tornam merecedores de uma atenção especial, e que justificam a existência de diversas publicações sobre estimativa de parâmetros na área da engenharia de processos químicos. Os modelos de processos químicos têm muitas vezes fortes características de não-linearidade e convergência para óptimos locais (Esposito e Floudas, 1998). O

facto destes modelos serem muitas vezes representados na forma de equações diferenciais obriga também à utilização de técnicas específicas (Biegler et al., 1986).

A estimativa de parâmetros inclui dois subproblemas distintos. O primeiro consiste na resolução da optimização que, segundo um critério definido, vai fornecer os valores dos parâmetros que minimizam o erro de previsão do modelo. Existem várias questões relacionadas com a formulação e resolução do problema de minimização do erro que são abordadas nas secções seguintes. O segundo subproblema consiste na avaliação dos resultados da optimização, no sentido de retirar conclusões sobre a adequabilidade do modelo e relevância dos parâmetros.

Embora os modelos utilizados em engenharia dos processos químicos sejam de elevada complexidade, em muitas situações não triviais são incapazes de representar a realidade de forma rigorosa. Como tal, é habitual aceitarem-se modelos de processos sabendo à partida que a sua estrutura poderá não representar de forma totalmente correcta os dados operatórios. Neste contexto, e porque o custo de construir e experimentar novos modelos é muito elevado, estes são aceites mesmo quando estatisticamente poderiam e deveriam ser rejeitados. O nosso estudo apresenta um método que permite automatizar a evolução estrutural do modelo e, como tal, permite efectuar uma utilização mais rigorosa de critérios de avaliação estatística dos modelos.

Neste capítulo são introduzidos conceitos fundamentais de estimativa de parâmetros, no contexto da sua identificação em modelos típicos de processos químicos. Estando o objectivo deste estudo centrado na identificação paramétrica e estrutural de um modelo, os conceitos de optimização relacionados com a estimativa de parâmetros e a análise dos resultados formam a base com que se pretende construir uma metodologia mais ampla.

3.2. Função Objectivo

O problema da estimativa de parâmetros procura determinar os valores dos parâmetros θ de um modelo f , por forma que para o conjunto de dados \mathcal{D} os valores observados para as variáveis dependentes \hat{y} tenham o máximo de probabilidade de corresponder a previsões y efectuadas pelo modelo com base nas variáveis dependentes x .

A diferença entre o valor observado e o valor previsto pelo modelo (equação 3.1) é a

componente de erro, ε_k , que se pretende minimizar:

$$\varepsilon_k = \hat{y}_k - y_k = \hat{y}_k - f(x_k, \theta), \quad k = \{1, \dots, N\} \quad (3.1)$$

É possível deduzir uma expressão para cálculo da probabilidade das observações corresponderem a resultados do modelo, numa lógica de máxima verosimilhança, considerando alguns pressupostos simplificativos:

1. os termos de erro, ε_k , são independentes;
2. os termos de erro, ε_k , seguem uma distribuição normal com média igual a zero;
3. a variância dos termos do erro, σ , é constante;
4. não existe erro nas medições das variáveis independentes, x_k .

Os primeiros três pressupostos são normalmente válidos quando o erro corresponde precisamente a múltiplos factores aleatórios, associados a dificuldades de medição causadas por vibrações, correntes de ar, gradientes térmicos, padrões aleatórios em misturas ou outros factores típicos de imprevisibilidade. Mesmo na determinação *a priori* da forma da distribuição, partindo do pressuposto que o erro é causado por um grande conjunto de pequenas contribuições aleatórias, prova-se que a distribuição do erro total tende para uma distribuição normal (Press et al., 1992).

O último pressuposto é geralmente assumido em estimativa de parâmetros, pois permite simplificar o problema. Na realidade, existe sempre erro associado a todas as variáveis. Em processos que envolvem, por exemplo, concentrações, não é razoável assumir que o erro só vai existir nas concentrações de variáveis independentes. O mais provável é que o erro dependa principalmente dos equipamentos de medição. Frequentemente, o erro nas variáveis independentes é superior ao erro nas variáveis dependentes, o que justifica a simplificação efectuada. Noutros casos, um cálculo rigoroso deverá utilizar métodos que consideram o erro em todas as variáveis, como veremos adiante.

Supondo uma distribuição normal do erro, a probabilidade de um ponto experimental (y_k, x_k) corresponder a uma previsão do modelo f é dada pela equação (3.2), sendo $\|y_k - \hat{y}_k\|^2$ uma medida de distância entre os dois valores:

$$P(y_k|\theta, x_k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{\|y_k - \hat{y}_k\|^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.2)$$

Para o conjunto de dados \mathcal{D} , a probabilidade dos dados resultarem de previsões do modelo f com parâmetros θ é dada por:

$$P(\mathcal{D}|\theta) = \prod_{k=1}^N P(y_k|\theta, x_k) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{N/2}} \exp\left(-\frac{\sum_{k=1}^N \|y_k - \hat{y}_k\|^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.3)$$

Os parâmetros que se pretendem determinar são aqueles que maximizam a probabilidade do conjunto de observações ser obtido pelo modelo. Nesse sentido, os parâmetros pretendidos correspondem à resolução do seguinte problema de otimização:

$$\hat{\theta} = \max_{\theta} P(\mathcal{D}|\theta) \quad (3.4)$$

A maximização de $P(\mathcal{D}|\theta)$ é equivalente à maximização de $\log(P(\mathcal{D}|\theta))$. Neste caso, a expressão assume a seguinte forma:

$$\log(P(\mathcal{D}|\theta)) = \log((2\pi\sigma^2)^{-N/2}) - \frac{1}{2\sigma^2} \sum_{k=1}^N \|y_k - \hat{y}_k\|^2 \quad (3.5)$$

Na expressão (3.5) o único termo que depende de θ é o somatório das distâncias. Supondo uma distância euclideana, obtemos o critério de otimização conhecido por mínimos quadrados (3.6) que, tal como foi mostrado, é um caso particular de maximização da função de verosimilhança:

$$\begin{aligned} \max_{\theta} \log(P(\mathcal{D}|\theta)) &= \min_{\theta} -\log(P(\mathcal{D}|\theta)) \\ &\propto \min_{\theta} \sum_{k=1}^N (y_k - \hat{y}_k)^2 \end{aligned} \quad (3.6)$$

3.2.1. Estimativa com Respostas Múltiplas

O problema da estimativa de parâmetros com várias variáveis dependentes observadas pode ser semelhante ao problema apresentado para uma única variável dependente. Mantendo os pressupostos de erros independentes, com distribuição normal de média zero e variância constante, o critério de mínimos quadrados continua válido. Neste caso, o total de desvios corresponde ao valor agregado para as L variáveis dependentes:

$$\min_{\theta} \sum_{j=1}^L \sum_{k=1}^N (y_{j,k} - \hat{y}_{j,k})^2 \quad (3.7)$$

No entanto, para o caso de várias variáveis, alguns dos pressupostos anteriores podem deixar de ser válidos. Se para várias medições de uma variável é razoável supor variância constante, já para variáveis diferentes, resultantes de medições com diversos equipamentos, as variâncias do erro devem também ser diferentes. O pressuposto de independência dos erros pode também deixar de ser válido, pois as medições de várias variáveis dentro de uma mesma experiência são afectadas pelas mesmas fontes de ruído. Nestes casos, a função de probabilidade tem a forma apresentada na equação (3.8), onde V é a matriz de covariância e \mathbf{y}_k é o vector de variáveis observadas para cada medição k :

$$P(\mathcal{D}|\theta) = \frac{(2\pi)^{-N/2}}{\sqrt{|V|}} \exp\left(-\frac{\sum_{k=1}^N (\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k)^T V^{-1} (\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k)}{2}\right) \quad (3.8)$$

O problema de optimização tem, neste caso, a forma abaixo apresentada:

$$\min_{\theta} \sum_{k=1}^N (\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k)^T V^{-1} (\mathbf{y}_k - \hat{\mathbf{y}}_k) \quad (3.9)$$

A utilização da matriz de covariância decorre directamente da função de verosimilhança para as observações. No entanto, em medições sem repetição, ou com poucas repetições, não é possível estimar esta matriz com base nos dados. Perante tal situação, uma estratégia possível é considerar a matriz V como uma matriz genérica de pesos, a ser definida pelo utilizador, e que pode servir para facilitar a resolução do problema ou incluir dependências conhecidas *a priori* entre variáveis

(Bozinis, 1999). De notar que os próprios valores da variância σ têm uma importante influência numérica, por terem um efeito de *normalização* dos valores das várias variáveis.

Dependendo de algumas condições serem verificadas, a forma da matriz V poderá permitir simplificar o critério de optimização. Considerando que para cada medição o valor do erro das variáveis é independente, os termos de correlação na matriz de covariância são iguais a zero. A matriz V passa então a ser uma matriz diagonal:

$$V = \begin{bmatrix} 1/\sigma_{1,k}^2 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1/\sigma_{l,k}^2 \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Neste caso, o critério de optimização pode ser escrito da forma apresentada a seguir:

$$\min_{\theta} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^L \frac{(y_{l,k} - \hat{y}_{l,k})^2}{\sigma_{l,k}^2} \quad (3.11)$$

A expressão (3.11) pode ainda ser simplificada, para o caso da variância ser constante em cada variável:

$$\min_{\theta} \sum_{l=1}^L \frac{1}{\sigma_l^2} \sum_{k=1}^N (y_{l,k} - \hat{y}_{l,k})^2 \quad (3.12)$$

3.2.2. Modelos com Erros nas Variáveis

Na abordagem do problema de estimativa de parâmetros, apresentada na secção anterior, considerámos que os valores das variáveis independentes, x , não se encontram afectados por erros. Como tal, o critério de optimização (3.9) apenas inclui as diferenças observadas para as variáveis dependentes, y . Esta abordagem poderá ser mais ou menos adequada à realidade, dependendo das situações. Por exemplo, se x corresponder a uma medição temporal, para a qual são efectuadas medições de concentrações, y , é razoável esperar que as medições dos valores ao longo do tempo sejam efectuadas com um elevado nível de precisão. Se o erro existente em x for muito menor que o erro em y , então a formulação clássica do problema de estimativa de parâmetros é adequada. Para outro tipo de situações, por exemplo quando as

variáveis independentes são concentrações de entrada de um reactor e as variáveis dependentes são concentrações de saída do reactor, é expectável que todas as medições de concentrações sejam afectadas de erros de dimensão semelhante. Quando assim é, o problema de estimativa de parâmetros deverá ser reformulado para incluir erros presentes em todas as medições:

$$\min_{\theta} \sum_{k=1}^N (\mathbf{z}_k - \hat{\mathbf{z}}_k)^T V^{-1} (\mathbf{z}_k - \hat{\mathbf{z}}_k), \quad \mathbf{z} = \{\mathbf{x}, \mathbf{y}\} \quad (3.13)$$

Este tipo de formulação corresponde a situações de modelos com erros nas variáveis, conhecidos na terminologia anglo-saxónica por *error in variables models* (EVM).

O custo computacional necessário para a estimativa de parâmetros com este tipo de modelos é significativamente maior. Existe um maior número de variáveis no problema e, mais importante ainda, são as suas características de difícil convergência (Fraleigh, 1999) e a existência de vários mínimos locais. De um modo geral, a formulação de problemas de estimativa de parâmetros considerando incerteza em todas as medições é muitas vezes evitada, devido ao aumento da complexidade do respectivo cálculo, pelos motivos apontados. Embora em boa parte essa motivação permaneça válida (Esposito e Floudas, 1998), a evolução verificada na capacidade de cálculo automático e nos algoritmos de optimização global simplificou significativamente a resolução dos problemas EVM. Como tal, a escolha da formulação do problema de estimativa de parâmetros deverá ser feita com base em considerações de erro relativas ao modo como foram efectuadas as medições. Para os métodos desenvolvidos neste estudo, ambas as formulações são adequadas e os parâmetros dos modelos semi-mecanísticos podem ser obtidos por qualquer das duas abordagens.

3.3. Modelos Algébricos

Se na estimativa de parâmetros o modelo tiver a forma $y = f(x, \theta)$, o que indica um mapeamento explícito entre variáveis independentes e variáveis dependentes, estamos na presença de um problema de optimização não-linear sem restrições:

$$\min_{\theta} \sum_{k=1}^N (\hat{y}_k - f(x_k, \theta))^2 \quad (3.14)$$

O modelo mecanístico do processo é muitas vezes composto por um conjunto de equações que define de forma implícita o mapeamento entre variáveis de entrada e de saída do sistema, juntamente com outras equações, que definem restrições do modelo matemático e limites para variáveis. Nestes casos, utilizamos a designação de problema de optimização não-linear com restrições, habitualmente designado como um problema NLP. A equação (3.15) apresenta o modelo NLP para estimativa de parâmetros, onde m representa o número de equações do modelo e p representa o número total de equações e inequações:

$$\begin{aligned}
 \min_{\theta} \quad & \sum_{j=1}^L \sum_{k=1}^N (y_{j,k} - \hat{y}_{j,k})^2 \\
 \text{com} \quad & f_{i,k}(y_k, x_k, \theta) = 0 & i = 1, \dots, m \\
 & & k = 1, \dots, N \\
 & g_{i,k}(y_k, x_k, \theta) \geq 0 & i = m + 1, \dots, p \\
 & & k = 1, \dots, N
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

3.4. Modelos Dinâmicos

No caso de modelos que representam a dinâmica temporal de um sistema, a relação entre variáveis dependentes e independentes é representada por equações diferenciais do tipo:

$$\dot{z}_j = \frac{dz_j}{dt} = f_j(\mathbf{z}, \theta, \mathbf{t}, \theta) \tag{3.16}$$

A estimativa de parâmetros em modelos dinâmicos é muito importante, dada a grande utilização de equipamentos descontínuos em processos químicos, particularmente em instalações experimentais. De facto, muita da informação disponível associada a processos químicos corresponde a estudos realizados em sistemas dinâmicos. A abordagem mais directa e exacta consiste na resolução analítica do sistema de equações diferenciais, o que, infelizmente, só é possível para alguns modelos bastante simples. Esta secção apresenta outras técnicas de estimativa de parâmetros para modelos dinâmicos, que têm em comum o facto de permitirem aplicar a metodologia semi-mecanística que propomos com base nos mesmos algoritmos de optimização utilizados para abordar sistemas modelados por equações algébricas.

3.4.1. Aproximação do Perfil da Derivada

Algumas das técnicas usadas para lidar com modelos diferenciais passam pela transformação destes em modelos algébricos. O método mais simples para efectuar esta transformação consiste em aproximar o termo diferencial do modelo com base em séries temporais de valores. A equação (3.17) representa a aproximação de uma variável z' para $t = i$:

$$\left. \frac{dz}{dt} \right|_i \approx \frac{z_{i+1} - y_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (3.17)$$

A figura 3.1 apresenta um conjunto de dados, e os valores do termo diferencial calculados por aproximação numérica. Desta forma, o termo dz/dt é substituído por uma nova variável, com o conjunto de dados obtido a partir da diferenciação numérica. O problema de optimização assim obtido converte-se então no de um sistema de equações algébricas.

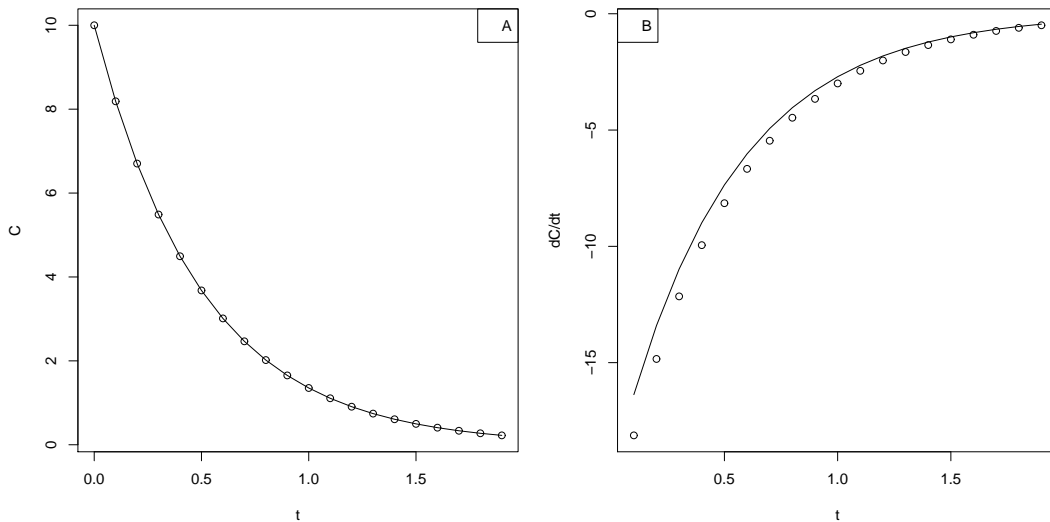


Figura 3.1: Dados simulados com base numa função contínua (A) e derivada numérica (B), calculada com base nos dados simulados (derivada exacta da função na linha contínua).

Tal método necessita que as medições sejam realizadas em intervalos de tempo muito pequenos, para que a aproximação da derivada não introduza um erro excessivo no problema. A utilização desta metodologia é atractiva pela sua simplicidade, sendo, no entanto, bastante sensível a ruído e a erros nas medições. A figura 3.2 apresenta um conjunto de dados obtidos a partir de uma função exponencial simples, alterados com

ruído aleatório. A figura apresenta também o resultado de diferenciação numérica e a curva correspondente à derivada da função original, ficando visível a ampliação do erro introduzida pela operação de diferenciação numérica.

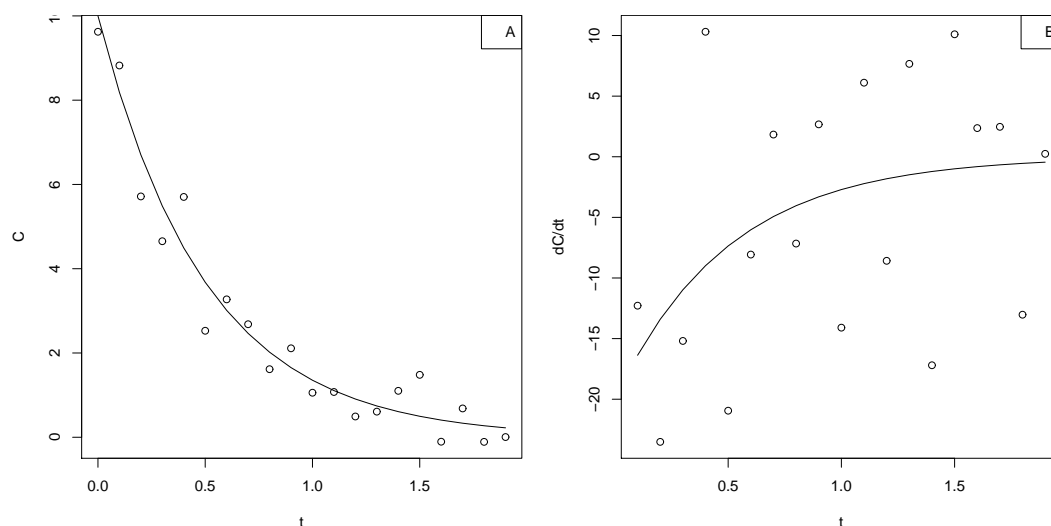


Figura 3.2: Dados simulados contaminados com ruído branco (A) e derivada numérica de dados com ruído (B).

A diferenciação numérica de dados com ruído não é um método eficiente para aproximar a derivada de uma variável. Para estes casos, é recomendável utilizar um método que aproxime a curva da variável na forma de uma função monótona, por exemplo através da família de *splines* de regressão ou de *kernel smoothers* (Venables e Ripley, 1997).

Embora esta técnica não seja adequada para a determinação rigorosa de parâmetros, a pesquisa de alterações estruturais pode ser efectuada com sucesso, desde que a informação experimental tenha algumas características (pouco ruído, intervalo de medições pequeno, variações suaves, etc.). O tamanho do problema de optimização obtido com esta estratégia é significativamente menor do que os que correspondem a técnicas alternativas. Como tal, optamos por adoptar esta metodologia como possível estratégia para pesquisa exploratória de modelos semi-mecânicos dinâmicos, ainda que a determinação final do valor dos parâmetros deva ser efectuada através de métodos mais rigorosos.

3.4.2. Método de Euler

Um método alternativo consiste na discretização das equações diferenciais. A variável contínua independente é assim transformada num conjunto de valores discretos (3.18), em que h é a distância entre dois elementos na grelha de discretização:

$$\{t_0, t_1, \dots, t_N\} \text{ com } t_i - t_{i-1} = h \quad (3.18)$$

Cada equação diferencial é assim transformada em várias equações algébricas, correspondentes aos valores da grelha de discretização. A forma mais simples para obter esta transformação é baseada no método de Euler. De acordo com este mesmo método, supondo um modelo dinâmico da forma apresentada na equação (3.16), as equações diferenciais são representadas pela aproximação abaixo indicada:

$$\begin{aligned} \frac{dz_j}{dt} &\approx \frac{z_j(t+1) - z_j(t)}{h} \\ f_j(z, \theta, t) &\approx \frac{1}{2}(f_j(z(t+1), \theta, t) + f_j(z(t), \theta, t)) \\ z_j(t+1) &= z_j(t) + \frac{h}{2}(f_j(z(t+1), \theta, t) + f_j(z(t), \theta, t)) \end{aligned} \quad (3.19)$$

Este método é simples e adequado para problemas que não tenham características de sistemas *stiff* (problemas em que algumas variáveis têm dinâmicas de diferentes ordens de grandeza). A instabilidade e a imprecisão do método podem ser reduzidas através do aumento do número de intervalos de discretização considerados. O tamanho dos problemas de estimativa de parâmetros aumenta significativamente com este método, dado que:

tamanho total = n.º equações × n.º perfis experimentais × n.º intervalos de discretização do perfil

3.4.3. Método de Colocação Ortogonal

Uma das técnicas mais eficientes para a discretização de sistemas de equações diferenciais ou sistemas diferenciais-algébricos é o método de colocação ortogonal (Cuthrell e Biegler, 1987; Tjoa e Biegler, 1991; Tieu et al., 1995). Tal como no método de

Euler, o sistema de equações diferenciais é transformado por esta via num sistema de equações algébricas.

Consideremos um modelo de equações diferenciais com variáveis de estado z_j :

$$\frac{dz_j}{dt} = f_j(z, \theta, t) \quad (3.20)$$

Neste método, os perfis temporais das variáveis de estado z_j são aproximados por uma sequência de polinómios de Lagrange, com parâmetros s_c :

$$z_{K+1}(t) = \sum_{c=0}^K s_c \phi_c(t) \quad \text{com} \quad \phi_c(t) = \prod_{q=0, q \neq c}^K \frac{t - t_q}{t_c - t_q} \quad (3.21)$$

Com a escala da variável tempo t transformada no intervalo $\tau \in [0, 1]$ e h a representar a distância entre cada elemento de discretização e , a equação que representa o perfil da variável no elemento de discretização é dada por:

$$\sum_{c=0}^K s_{e,c,j} \dot{\phi}_{e,c,j}(\tau_k) - h_e f_j(s_{e,c,j}, \theta, t_{e,k}) = 0 \quad (3.22)$$

A figura 3.3 apresenta os vários elementos de discretização, $e = 1, \dots, E$, do perfil temporal de uma variável, bem como os pontos de colocação, $k = 1, \dots, K$, dos correspondentes polinómios de Lagrange.

Para o perfil ser contínuo, os polinómios têm que respeitar uma restrição adicional, que liga o final de um polinómio com o início do polinómio seguinte:

$$s_{e,0,j} = \sum_{c=0}^K s_{e-1,c,j} \phi_{e,c,j}(\tau = 1) \quad (3.23)$$

Os valores para o primeiro elemento da discretização são as condições iniciais do problema:

$$s_{1,0,j} = z_{0,j} \quad (3.24)$$

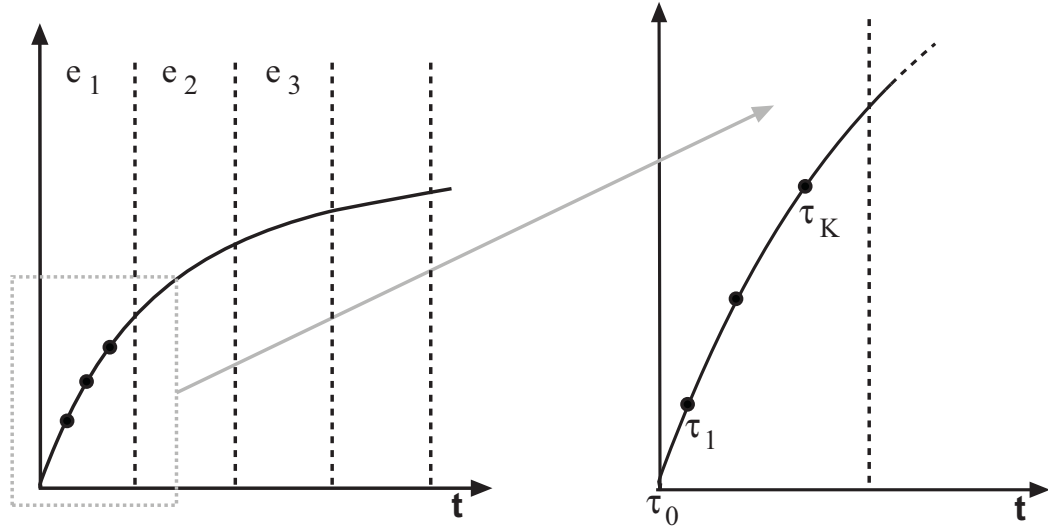


Figura 3.3: Colocação ortogonal.

Por fim, o cálculo dos valores de z para os tempos u , onde existe informação experimental disponível, é efectuado através da avaliação dos seguintes polinómios:

$$z_{u,j} = \sum_{c=0}^K s_{e_u,c,j} \phi_{e,c,j}(\tau_u) \quad (3.25)$$

A formulação completa do sistema de equações de colocação ortogonal é então:

$$\begin{aligned} \sum_{c=0}^K s_{e,c,j} \dot{\phi}_{e,c,j}(\tau_k) - h_e f_j(w_{e,c,j}, \theta, t_{e,k}) &= 0 \\ s_{e,0,j} &= \sum_{c=0}^K s_{e-1,c,j} \phi_{e,c,j}(\tau = 1) \\ w_{1,0,j} &= z_{0,j} \\ z_{u,j} &= \sum_{c=0}^K s_{e_u,c,j} \phi_{e,c,j}(\tau_u) \end{aligned} \quad (3.26)$$

A estimativa de parâmetros, com recurso a colocação ortogonal, envolve a estimativa simultânea dos parâmetros θ e dos parâmetros dos polinómios que aproximam os perfis s_c . A dimensão do problema aumenta substancialmente, mas este método permite

obter uma determinação mais rigorosa dos valores dos parâmetros e evita a necessidade de recorrer ao elevado número de intervalos de discretização que caracteriza o método de Euler.

3.5. Algoritmos de Optimização

Tal como foi referido nas secções 3.2 e 3.3, a estimativa de parâmetros é um problema de optimização com função objectivo não-linear e sujeito às restrições que definem o modelo, e que normalmente em processos químicos são também não-lineares.

Uma estratégia para a resolução deste tipo de problemas de optimização baseia-se na separação do problema de optimização do problema de resolução do modelo. Nesta abordagem, o algoritmo de optimização tenta minimizar o erro com base em previsões de uma função $f(\theta)$, cuja estrutura, do ponto de vista do algoritmo, é uma caixa fechada. O algoritmo utiliza apenas informação obtida através da execução da função para vários conjuntos de parâmetros e, neste caso, qualquer algoritmo de optimização não-linear sem restrições pode ser usado. Esta técnica permite simplificar a formulação do problema, pois a função f pode utilizar múltiplas representações internas e algoritmos específicos para a resolução eficiente do modelo.

Desta forma, o optimizador não pode, no entanto, usar a estrutura interna do modelo e utilizar limites inferiores e superiores nas variáveis para evitar que a pesquisa vá para zonas que violam restrições. Ao utilizar o modelo como uma caixa fechada, a tarefa de optimização passa a ser mais complexa. Michalewicz (2000) mostra que, para este tipo de problema, optimizadores baseados em pesquisa de gradiente ou pesquisa de Newton podem ter grande dificuldade em evoluir no espaço das soluções viáveis. Algoritmos de optimização baseados em heurísticas (como algoritmos genéticos, pesquisa tabu ou *simulated annealing*) são recomendados por vários autores para a resolução deste tipo de problemas de optimização (Michalewicz, 1992; Roubos, 2002), com a vantagem de permitirem, dentro de critérios probabilísticos, encontrar um óptimo global. No entanto, este tipo de algoritmos necessita de um número muito mais elevado de avaliações das funções e apresentam problemas semelhantes aos algoritmos baseados em gradientes no que respeita a manterem a pesquisa no espaço das restrições. Esta situação apenas pode ser minorada fazendo ajustes específicos nos referidos algoritmos (Michalewicz, 2000).

Outra abordagem possível consiste na resolução de um só problema de optimização

sujeito às condições do modelo. Neste caso, trata-se de um problema de optimização de dimensão superior, pois a optimização dos parâmetros é efectuada em simultâneo com a resolução do modelo, para cada conjunto de valores experimentais disponíveis. Estes problemas podem ser resolvidos por algoritmos de optimização genéricos de programação não-linear, como, por exemplo, os algoritmos *conopt*, *snopt* ou *minos*, que fazem parte do sistema GAMS (Brooke et al., 1988).

A resolução dos problemas de estimativa de parâmetros no âmbito da presente dissertação foi efectuada através da resolução do modelo completo e de algoritmos de programação não-linear, utilizando o sistema GAMS. Uma das vantagens desta abordagem reside na facilidade de resolução do mesmo problema com vários algoritmos, estratégia que serve para despistar possíveis problemas específicos de um determinado algoritmo na resolução dos diferentes casos de estudo.

4. Aplicações a Diferentes Casos de Estudo

Como forma de testar e validar as abordagens propostas e anteriormente descritas, neste capítulo apresentam-se os resultados alcançados com a sua aplicação a dez diferentes casos concretos, que cobrem uma panóplia alargada de contextos relevantes para a respectiva utilização. A tabela 4.1 apresenta de forma resumida os vários casos de estudo.

Tabela 4.1: Descrição resumida dos casos de estudo apresentados neste capítulo

Caso	Descrição
Pressão de Vapor	Um exemplo introdutório da metodologia, de construção de um modelo semi-mecanístico para a relação entre pressão de vapor e temperatura do metanol.
Consumo de Nitrato	Construção de um modelo semi-mecanístico para o consumo de nitrato de um sistema biológico, com base em informação experimental. Comparação com resultados de um estudo estatístico.
CSTR Simulado I	Construção de modelos semi-mecanísticos com base num modelo mecanístico inicial mais complexo que nos casos anteriores. Comparação de resultados de previsão em interpolação e em extrapolação com um modelo mecanístico e um modelo empírico do tipo rede neuronal artificial.

CSTR Simulado II	Construção de modelos semi-mecanísticos num contexto de maior afastamento entre o modelo mecanístico inicial e os dados operatórios. Análise da capacidade de previsão dos modelos em cenários de interpolação e extrapolação.
Viscosidade de um Lubrificante	Construção de modelos semi-mecanísticos com recurso a duas metodologias de pesquisa: algoritmo MINLP global e pesquisa sequencial passo a passo. Análise e comparação das duas metodologias.
Rede de Permutadores de Calor	Construção de modelos semi-mecanísticos como ferramenta para a optimização de um processo químico.
Cinética Bioquímica	Avaliação da aplicabilidade da construção de modelos semi-mecanísticos como critério de classificação de informação experimental.
Reactor Williams-Otto	Construção de modelos semi-mecanísticos de um reactor químico com base em dois modelos mecanísticos iniciais de diferentes capacidades de representação do sistema real. Comparação dos resultados dos modelos semi-mecanísticos, mecanísticos e empírico, no contexto de optimização do reactor dentro e fora do espaço de informação operatória disponível.
Pirólise do Argilito	Construção de modelos semi-mecanísticos de um sistema dinâmico.
Processo Williams-Otto	Construção de modelos semi-mecanísticos de um processo de fabrico com várias unidades e recirculação de material, a que corresponde um modelo matemático de dimensão superior à dos casos anteriores. Comparação dos resultados dos vários modelos (semi-mecanísticos, mecanísticos e empíricos) para optimização do processo dentro e fora do espaço de informação operatória disponível.

Ferramentas computacionais

Os casos práticos apresentados neste estudo são o resultado de operações computacionais baseadas num conjunto de ferramentas numéricas e simbólicas.

As operações simbólicas foram suportadas numa implementação do algoritmo proposto no capítulo 2, que se encontra disponível em formato electrónico nos recursos identificados no apêndice A.1.

O algoritmo simbólico, com base num modelo mecanístico inicial, origina um conjunto de modelos semi-mecanísticos na forma de programas em linguagem GAMS (Brooke et al., 1988). Estes programas correspondem aos problemas NLP de identificação de parâmetros com base no modelo semi-mecanístico e nos dados operatórios. Para a resolução dos problemas NLP foi utilizada a biblioteca de optimização *conopt*, versão 3.13C (Drud, 1996), integrada na ferramenta de modelação matemática GAMS.

A tabela 4.2 apresenta valores do tempo computacional necessário para uma iteração do nosso algoritmo de identificação da estrutura semi-mecanística óptima, para alguns dos casos de estudo. Embora estes valores não tenham sido obtidos em condições controladas que possam permitir uma comparação rigorosa, servem de indicadores aproximados do custo computacional associado a esta operação. Os tempos correspondem a um hardware computacional com processador Intel Celeron 32 bits a 2.4 GHz.

Tabela 4.2: Tempos de cálculo aproximados, para alguns dos casos de estudo, de uma iteração estrutural do algoritmo sequencial de construção do modelo semi-mecanístico.

Caso	Tempo (min)
CSTR Simulado I	3
CSTR Simulado II	2
Rede de Permutadores de Calor	13
Reactor Williams-Otto	21
Processo Williams-Otto	122

4.1. Pressão de Vapor

A simulação e otimização de processos químicos depende da existência de modelos rigorosos para a previsão de propriedades físico-químicas de componentes puros e misturas. Estes modelos são fundamentais para a engenharia de processos químicos e, como tal, proporcionam uma boa escolha para um exemplo introdutório de aplicação da nossa abordagem de desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos. Este caso prático consiste na construção de um modelo de previsão da pressão de vapor do metanol com base em dados experimentais de Boublik et al. (1984), apresentados no apêndice B.1.

4.1.1. Modelo Mecanístico

O objectivo deste exemplo muito simples é o de desenvolver um modelo para ilustrar a relação entre a pressão de vapor do metanol e a temperatura, que conhecemos através de um conjunto de dados experimentais (figura 4.1). Numa primeira abordagem, vamos procurar deduzir um modelo baseado em leis termodinâmicas.

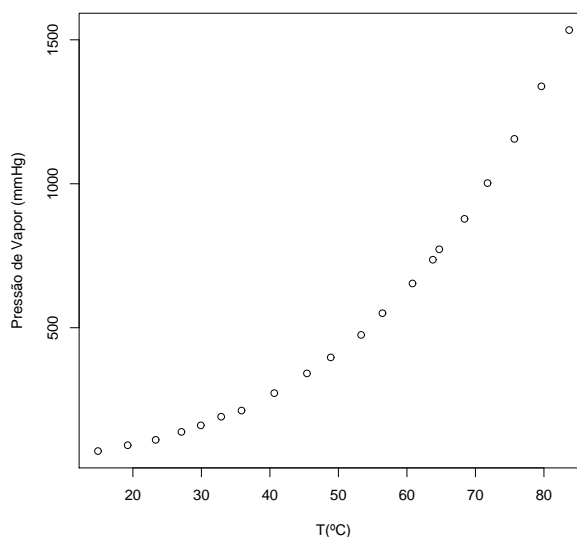


Figura 4.1: Variação da pressão de vapor do metanol com a temperatura (valores experimentais).

A previsão da pressão de vapor do metanol é um caso de previsão de equilíbrio líquido-vapor para um componente puro. Tal equilíbrio pode ser deduzido a partir de princípios fundamentais da termodinâmica e tem a forma da equação de Clapeyron

(4.1), onde P_v representa a pressão de vapor, T a temperatura, ΔH^{lv} a entalpia de transição entre fases e ΔV^{lv} a correspondente variação de volume molar:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}} \quad (4.1)$$

Para baixas pressões é possível introduzir aproximações à equação (4.1). Assumindo um comportamento de gás ideal e uma variação de volume molar do líquido desprezável em relação à variação de volume molar do gás, é possível simplificar a equação para a forma apresentada em (4.2), onde R é a constante dos gases perfeitos.

$$\frac{d \ln P_v}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{lv}}{R} \quad (4.2)$$

A integração da equação (4.2), supondo que ΔH^{lv} é independente da temperatura (pressuposto válido para baixas pressões), dá origem a uma relação linear entre $\ln P_v$ e $1/T$, conhecida como equação de Werder:

$$\ln P_v = c_1 - \frac{c_2}{T} \quad (4.3)$$

Na equação de Werder, os dois parâmetros, c_1 e c_2 , podem ser determinados a partir de propriedades termodinâmicas ou, em alternativa, ser calculados por ajuste a dados experimentais.

Com base na informação experimental e utilizando um critério de mínimos quadrados, calculámos valores para os parâmetros c_1 e c_2 . Na tabela 4.3 são apresentados os valores dos parâmetros determinados e a soma do quadrado dos erros do ajuste (SQE). Os gráficos da figura 4.2 comparam o modelo obtido com a informação experimental disponível.

Os resultados do ajuste de parâmetros da equação de Werder mostram algum desvio não aleatório nas previsões, o que compromete a escolha desta equação para a representação do equilíbrio entre P_v e T , pelo menos no caso do metanol, sendo visível a existência de uma estrutura remanescente nos correspondentes resíduos.

Tabela 4.3: Resultados do ajuste de parâmetros para o modelo mecanístico inicial.

	Valor	Desvio padrão
c_1	3.67558	0.05967
c_2	50.86886	3.60241
SQE	28483	

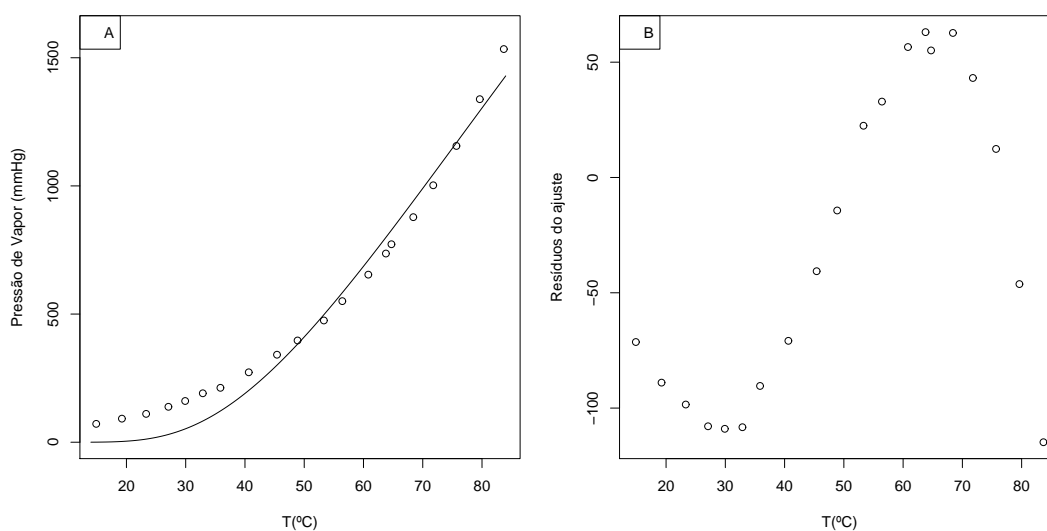


Figura 4.2: Resultados do ajuste do modelo de Werder (A) e resíduos deste ajuste (B).

4.1.2. Modelo Empírico

Uma forma alternativa para obter um modelo do sistema consiste em utilizar apenas os dados experimentais de modo a desenvolver um modelo empírico.

Nesta metodologia, a definição da estrutura do modelo é feita, à partida, pelo utilizador, normalmente por inspeção gráfica da informação disponível. Analisando os dados apresentados no gráfico 4.1, verifica-se que um modelo linear simples não poderá prever a curva apresentada. Uma escolha natural consiste, neste caso, na adopção de um polinómio de grau 2 (4.4), isto é, um modelo empírico com três parâmetros ajustáveis β_i :

$$P^v = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 \quad (4.4)$$

O resultado do respectivo ajuste, utilizando o mesmo critério de mínimos quadrados, é o apresentado na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Resultados do ajuste de parâmetros para o polinómio de grau 2.

	Valor	Desvio padrão
β_0	484.416	2.045
β_1	1008.511	7.651
β_2	206.637	7.651
SQE	643.98	

No gráfico 4.3(a) apresentam-se os dados experimentais e o modelo obtido através do ajuste de parâmetros. A análise deste gráfico permite efectuar uma interpretação intuitiva do ajuste do modelo, bastando comparar a distância entre a curva e a informação experimental. Esta análise simplista é muitas vezes suficiente para rejeitar estruturas de modelos de fraca qualidade.

Quando a estrutura do modelo representa correctamente a realidade dos dados, os resíduos possuem apenas uma componente aleatória. Como tal, a representação gráfica da relação entre os resíduos do ajuste e as variáveis do modelo não deve seguir nenhum padrão definido. O gráfico 4.3(b) mostra que, neste caso, existe uma relação aproximadamente sinusoidal dos resíduos com a temperatura (variável de regressão). Esta relação verifica-se porque a estrutura do modelo não permite representar integralmente a curvatura presente nos dados experimentais.

4.1.3. Modelo Semi-Mecanístico

Quando estamos na presença de um modelo mecanístico que não representa adequadamente a informação experimental disponível e não conseguimos descobrir as relações mecanísticas correctas, pode ser útil efectuar modificações estruturais no modelo, nomeadamente através da adição de novos parâmetros ou componentes, conforme já referido.

No caso em estudo, a equação de Werder (4.3) fornece o modelo mecanístico inicial que relaciona P_v e T . A metodologia que apresentamos nesta tese permite alterar esta estrutura inicial do modelo mecanístico, através de técnicas de pesquisa automática.

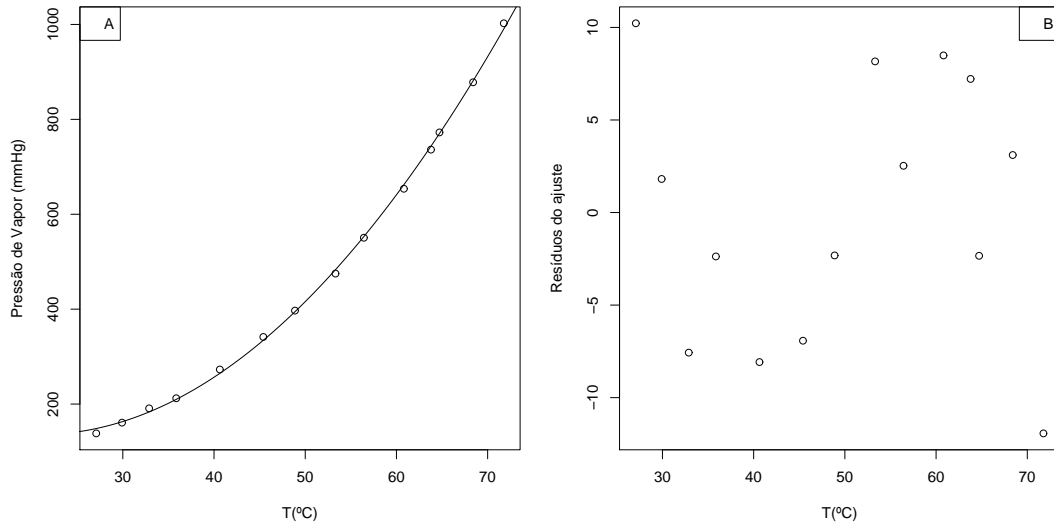


Figura 4.3: Ajuste de um polinómio do segundo grau aos dados experimentais (A) e resíduos do ajuste (B).

O algoritmo de reformulação simbólica, apresentado na secção 2.5, parte de um modelo mecanístico para construir um modelo com uma super-estrutura que inclui possíveis pontos de extensão. A aplicação do algoritmo de reformulação origina a super-estrutura apresentada em (4.5), onde cada α_i representa uma possível posição de extensão do modelo inicial:

$$\begin{aligned}
 P_v &= w_1 & P_v &= w_1 + \alpha_1 \\
 w_1 &= e^{w_2} & w_1 &= e^{w_2 + \alpha_2} \\
 w_2 &= c_1 - w_3 & w_2 &= c_1 - w_3 + \alpha_3 \\
 w_3 &= \frac{c_2}{T} & w_3 &= \frac{c_2 + \alpha_4}{T + \alpha_5}
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

O resultado da aplicação do nosso algoritmo traduz-se na enumeração de um conjunto de possíveis posições para adicionar termos. Considerando extensões elementares com termos lineares e quadráticos, tal como é proposto na secção 2.7, o conjunto possível de termos que podem substituir cada um dos α_i na equação 4.5 é o seguinte:

$$\mathcal{L} = \{1, T, T^2, P_v, P_v^2\} \tag{4.6}$$

O algoritmo para identificar e introduzir extensões consiste na adição sequencial de

termos, passo a passo, com pesquisa exaustiva das diferentes possibilidades efectuada em cada iteração. Os resultados da pesquisa exaustiva efectuada na primeira iteração, com base na soma do quadrado dos erros de previsão (SQE), são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Matriz de avaliação de estruturas possíveis na iteração 1 do algoritmo.

	1	T	T^2	P_v	P_v^2
α_1	1746	4164	8451	28483	28483
α_2	28483	232	683	3610	6555
α_3	28483	232	683	3610	6555
α_4	28483	28483	232	17529	28483
α_5	152	28483	28483	22251	22095

Os resultados obtidos mostram que o modelo modificado com menor erro é aquele que tem o termo livre na posição α_5 . Adicionar um segundo parâmetro não melhora a qualidade do ajuste significativamente e, como tal, o modelo semi-mecânico final tem, neste caso, a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 P^v &= w_1 \\
 w_1 &= e^{w_2} \\
 w_2 &= c_1 - w_3 \\
 w_3 &= \frac{c_2}{T + p_1}
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Os resultados alcançados são descritos na tabela 4.6 e apresentados nos gráficos da figura 4.4. Verifica-se um ajuste de elevada qualidade, superior à obtida quer através do modelo mecânico inicial com parâmetros ajustados, quer com o modelo empírico.

A figura 4.5 apresenta os modelos semi-mecânico e empírico para o conjunto completo de dados experimentais disponíveis (de notar que os três valores mais reduzidos e elevados da temperatura não foram empregues nos ajustes de parâmetros, para servirem como validação dos modelos em condições de extrapolação). Verifica-se que em extrapolação o modelo semi-mecânico apresenta um desempenho superior ao do modelo empírico.

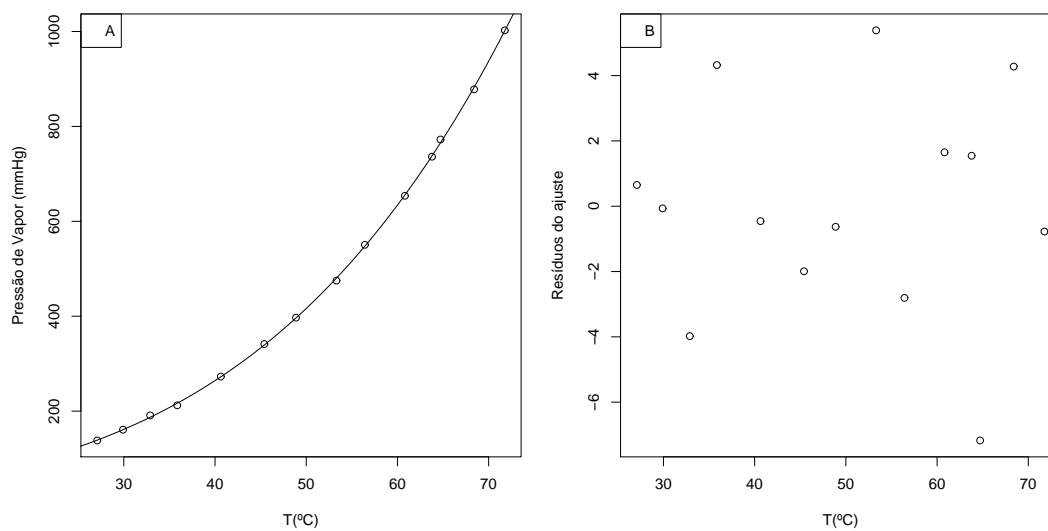


Figura 4.4: Resultado do ajuste obtido com a utilização do modelo semi-mecanístico (A) e resíduos do respectivo ajuste (B).

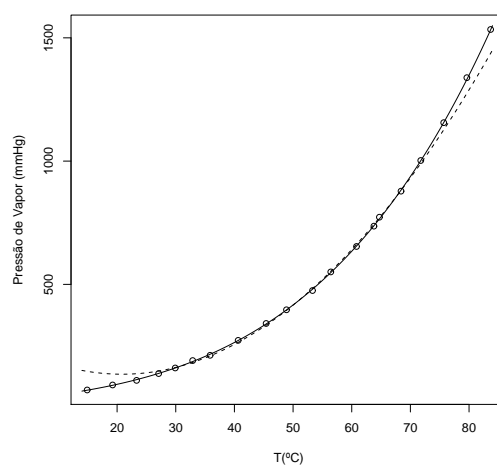


Figura 4.5: Ajuste dos dois modelos para o conjunto completo de dados experimentais: semi-mecanístico (linha contínua) e empírico (linha tracejada).

Tabela 4.6: Resultados do ajuste alcançado com o modelo semi-mecanístico final.

	Valor	Desvio padrão
c_1	7.5576	0.4379
c_2	1284.907	232.0751
p_1	210.8469	23.8935

A estrutura do modelo semi-mecanístico apresentado em (4.7) pode ser representada no espaço original de variáveis (4.8). Esta equação corresponde à estrutura da conhecida equação de Antoine, um modelo semi-empírico habitualmente usado para previsão de pressões de vapor e que tem um âmbito de aplicação que abrange vários compostos e intervalos de temperatura e pressão:

$$P^v = e^{c_1 - \frac{c_2}{T+p_1}} \quad (4.8)$$

Este caso prático permitiu exemplificar a utilização do nosso algoritmo de construção de modelos semi-mecanísticos, bem como um contexto de engenharia dos processos químicos que justifica a necessidade deste tipo de estratégia. Neste caso, o modelo semi-mecanístico obtido permite alcançar uma qualidade de previsão superior à dos correspondentes modelos empíricos. É certo que utilizando modelos empíricos com estruturas mais complexas, tais como redes neuronais ou *splines* de regressão, seria possível, eventualmente, obter um modelo empírico com um erro de previsão semelhante. Os modelos semi-mecanísticos que a nossa metodologia permite obter têm características de previsão comparáveis às dos modelos empíricos, mantendo uma estrutura com forte semelhança à estrutura mecanística de base. Deste modo, acreditamos ser possível potenciar as melhores qualidades das abordagens mecanísticas e empíricas, obtendo modelos com características únicas, de elevado valor para várias utilizações em engenharia química, e com potencial de previsão em zonas de extrapolação.

No exemplo apresentado, o modelo adoptado é muito simples, tendo um reduzido número de equações. No entanto, os princípios do desenvolvimento simbólico da super-estrutura e da pesquisa da melhor extensão são os mesmos que utilizaremos em casos de estudo mais complexos, e podem ser aplicados a modelos de qualquer dimensão ou complexidade.

4.2. Consumo de Nitrato

O caso de estudo que apresentamos nesta secção é baseado no trabalho de Bates e Watts (1988), de desenvolvimento de um modelo para o consumo de nitrato de um sistema biológico.

O modelo inicialmente escolhido pelos autores, para representar a relação entre a luminosidade, x , e o consumo de nitrato, y , é o de Michaelis-Menten, com dois parâmetros ajustáveis, a_1 e a_2 (4.9):

$$y = \frac{a_1 x}{a_2 + x} \quad (4.9)$$

O conjunto de dados experimentais disponíveis corresponde a cinco experiências, em que o sistema foi submetido a oito níveis de intensidade de luz diferentes, sendo realizadas medições do consumo de nitrato conducentes aos dados representados na figura 4.6 e que se encontram descritos no apêndice B.2.

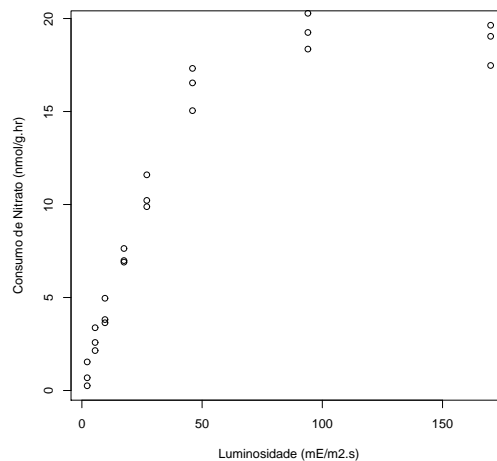


Figura 4.6: Resultados experimentais de consumo de nitratos.

O ajuste de parâmetros realizado pelos autores conduziu aos seguintes valores: $a_1 = 24.743$ e $a_2 = 35.25$, sendo os resultados de previsão do modelo, e respectivos resíduos, apresentados nos gráficos da figura 4.7.

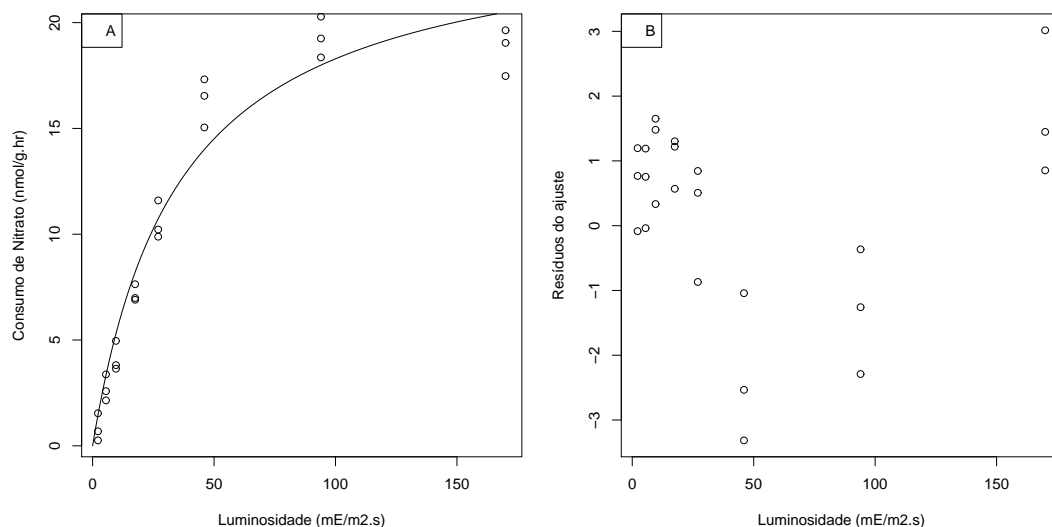


Figura 4.7: Resultados do ajuste do modelo Michaelis-Menten aos dados experimentais (A) e resíduos do respectivo ajuste (B).

Com base neste resultado do ajuste e na estrutura dos resíduos obtidos, os autores reconheceram a existência de problemas na estrutura inicialmente proposta, sugerindo um novo modelo:

$$y = \frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 x^2} \quad (4.10)$$

Esta escolha é justificada por se tratar de uma modificação estrutural que permite representar a tendência descendente que é aparente para valores mais elevados de intensidade de luz, conduzindo aos resultados apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados do ajuste obtido com o modelo mecanístico (4.10).

	Valor	Desvio padrão
a_1	89.72	37.20
a_2	186.4	89.17
a_3	0.01623	0.009125
SQE	15.776	

No nosso caso, propomos a utilização de uma super-estrutura mecanística (4.11),

baseada no modelo (4.9), para identificação de eventuais alterações estruturais a efectuar:

$$y = \frac{a_1 x + \alpha_1}{a_2 + x + \alpha_2} + \alpha_3 \quad (4.11)$$

O conjunto de termos de extensão escolhido (4.12) consiste na série elementar de potências de x , usual para expressões de cinéticas de reacção:

$$\mathcal{L} = \{x^{-3}, x^{-5/2}, x^{-2}, x^{-3/2}, x^{-1}, x^{-1/2}, 1, x^{1/2}, x, x^{3/2}, x^2, x^{5/2}, x^3\} \quad (4.12)$$

O problema formado pela super-estrutura e pelo conjunto de extensões referidos foi resolvido com a estratégia de pesquisa exaustiva, tendo por objectivo incluir um novo termo no modelo (a_3). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.8, onde se inclui não só o modelo com menor soma do quadrado dos erros, como também modelos alternativos, com um valor de erro próximo deste.

Tabela 4.8: Modelos semi-mecanísticos com uma extensão.

Modelo	SQE	a_1	a_2	a_3
$\frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 \sqrt{x}}$	14.85	11.26	45.96	-8.77
$\frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 x^2}$	15.78	89.72	186.43	0.016
$\frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 x^{3/2}}$	17.52	529.41	1056.53	1.58
$\frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 x^{5/2}}$	17.59	49.84	96.83	5.2×10^{-4}

O mesmo procedimento de resolução foi repetido, por forma a obter os resultados óptimos para duas novas extensões adicionadas ao modelo inicial (tabela 4.9).

A adição de um segundo termo não se justifica, neste caso, devido à pequena redução incremental do erro de ajuste verificada. O modelo semi-mecanístico identificado, e que consideraremos portanto como final, tem então a seguinte forma:

$$y = \frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 \sqrt{x}} \quad (4.13)$$

Tabela 4.9: Modelos semi-mecanísticos com duas extensões.

Modelo	SQE	a_1	a_2	a_3	a_4
$\frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 \sqrt{x}} + a_4 \sqrt{x}$	13.13	4.81	47.43	-11.13	0.58
$\frac{a_1 x + a_4 \sqrt{x}}{a_2 + x + a_3 \sqrt{x}}$	13.20	8.75	56.75	-10.30	17.80
$\frac{a_1 x}{a_2 + x + a_3 x^2} + a_4 x^3$	13.33	529.41	1177.66	0.15372	6.42×10^{-7}
$\frac{a_1 x + a_4 x^2}{a_2 + x + a_3 x^2}$	13.37	222.42	540.38	0.14	1.80

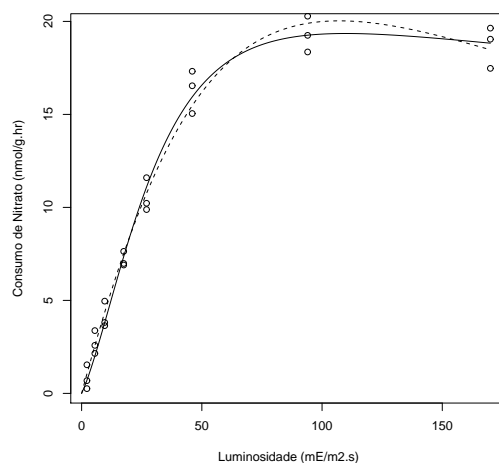


Figura 4.8: Modelos semi-mecanísticos ($\alpha = x^2$ em tracejado e $\alpha = \sqrt{x}$ em traço contínuo) *versus* valores experimentais.

Embora o modelo identificado seja diferente do modelo proposto por Bates e Watts (1988), a extensão com o termo quadrático é a segunda melhor extensão e tem um erro de ajuste pouco superior ao do modelo (4.13). Os resultados mostram também que a posição de extensão no denominador, escolhida pelos autores, é aquela que, de facto, permite obter uma maior redução do desajuste do modelo, visto que os melhores modelos semi-mecanísticos com uma extensão têm o novo termo nessa posição.

A aplicação da nossa metodologia permitiu neste problema reproduzir resultados da evolução de um modelo efectuada por Bates e Watts (1988) de forma manual. Esta abordagem de modificação manual do modelo é um bom exemplo de uma situação que na prática ocorre com frequência. Este modelo é muito simples, pelo que, através

de inspeção gráfica e alguma análise da estrutura, é fácil propor possíveis alterações estruturais. Trata-se porém de uma tarefa que pode ser feita de forma mais eficiente e ampla através da nossa metodologia, em especial quando aplicada a modelos de maior dimensão.

4.3. CSTR Simulado I

O caso prático que apresentamos nesta secção consiste numa variante de um exemplo já utilizado em diversos estudos de estimativa de parâmetros (Kim et al., 1990; Esposito e Floudas, 1998). O sistema corresponde a um reactor CSTR adiabático, com uma cinética de reacção de primeira ordem ($A \rightarrow B$), em que consideramos mistura imperfeita, na forma de uma corrente de escoamento preferencial que liga directamente a entrada de reagente à saída de produtos (figura 4.9).

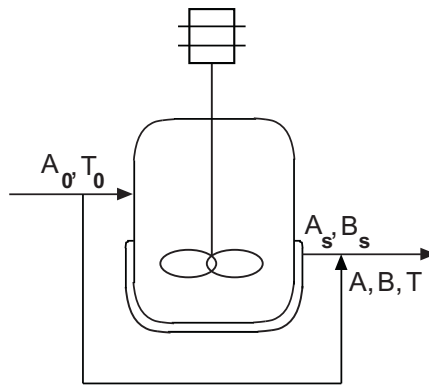


Figura 4.9: Modelo esquemático do CSTR

O modelo matemático deste reactor, que vamos considerar como modelo exacto deste sistema, para efeitos da geração de dados simulados, é aquele que se segue:

$$\begin{aligned}
 A_0 - A_s - \frac{\tau k A_s}{1 - \delta} &= 0 \\
 -B_s + \frac{\tau k A_s}{1 - \delta} &= 0 \\
 T_0 - T + \frac{\tau(-\Delta H_r) k A_s}{\rho C_p(1 - \delta)} &= 0 \\
 k &= a \exp(b(1 - T_r/T)) \\
 A &= \delta A_0 + (1 - \delta)A_s \\
 B &= (1 - \delta)B_s
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

onde τ representa o tempo de residência no reactor (100 s), ΔH_r a entalpia da reacção (-4180 J/mol), ρ a massa volúmica da mistura (1 g/l), C_p a capacidade calorífica

(4.18 $J/g.K$), T_r a temperatura de referência (800 K), δ a fracção de escoamento preferencial (0.05), a e b são parâmetros cinéticos (respectivamente 0.017719 s^{-1} e 12.483), A e B são as concentração do reagente e produto de reacção na entrada do reactor (A_0), na saída da zona de reacção (A_s e B_s) e na saída do reactor, considerando a corrente de escoamento (A e B). Da mesma forma, T_0 é a temperatura de entrada do reactor, T_s a temperatura da zona de reacção e T a temperatura de saída do reactor.

O modelo (4.14) foi utilizado para gerar conjuntos de dados simulados, através da variação de T_0 e A_0 , e recolhendo os valores de A , B e T assim obtidos. Foram deste modo construídos três conjuntos de dados (incluídos no apêndice B.3):

- o conjunto \mathcal{D}_1 , que consiste em 30 valores aleatórios retirados do intervalo $A_0 \in [0.8, 1.01] \text{ mol/l}$ e $T_0 \in [425, 544] \text{ K}$
- o conjunto \mathcal{D}_2 , que consiste em 64 valores que formam uma grelha no espaço $A_0 \in [0.8, 1.01] \text{ mol/l}$ e $T_0 \in [425, 544] \text{ K}$
- o conjunto \mathcal{D}_3 , que consiste em 121 valores que formam uma grelha no espaço $A_0 \in [0.74, 1.07] \text{ mol/l}$ e $T_0 \in [390, 544] \text{ K}$.

4.3.1. Modelo Mecanístico Aproximado

O modelo mecanístico inicial que iremos considerar é o modelo de um CSTR admitindo mistura perfeita (4.15), ou seja, o modelo mecanístico que seria naturalmente proposto para este sistema, considerando que os problemas de mistura são geralmente desconhecidos pelo utilizador:

$$\begin{aligned}
 A_0 - A - \tau k A &= 0 \\
 -B + \tau k A &= 0 \\
 T_0 - T + \frac{\tau(-\Delta H_r) k A}{\rho C_p} &= 0 \\
 k &= a \exp(b(1 - T_r/T))
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

O ajuste dos parâmetros cinéticos em (4.15) pode justificar-se quando estes valores não são conhecidos com rigor. De um modo geral, os modelos mecanísticos têm

parâmetros cujos valores são redeterminados com base na informação experimental disponível, de modo a dar ao modelo alguns graus de liberdade para se adaptar à realidade e assim melhorar a sua capacidade de previsão. Em modelos de reatores, os parâmetros cinéticos são normalmente incluídos no conjunto de parâmetros ajustáveis. Nesse sentido, vamos redeterminar os valores para os parâmetros a e b com base na informação do conjunto de dados simulados, gerados a partir de (4.14). A tabela 4.10 apresenta os valores dos parâmetros ajustados, bem como o correspondente valor da soma do quadrado dos erros.

Tabela 4.10: Modelo mecanístico inicial com parâmetros ajustados.

Parâmetro	Valor
$a(s^{-1})$	0.0189
b	12.53
SQE	0.3534

4.3.2. Modelo Semi-Mecanístico I

O modelo mecanístico, mesmo com parâmetros ajustados, não consegue reproduzir totalmente os dados disponíveis. Com base no modelo mecanístico inicial, e através da aplicação da nossa metodologia, fomos então identificar modelos semi-mecanísticos para este sistema. O primeiro passo consistiu na reformulação simbólica do modelo mecanístico inicial, e na criação da respectiva super-estrutura:

$$\begin{array}{ll}
A_0 - A - \tau w_1 = 0 & A_0 - A - \tau w_1 + \alpha_1 = 0 \\
w_1 = k A & w_1 = (k + \alpha_2)(A + \alpha_3) \\
-B + \tau w_2 = 0 & -B + \tau w_2 + \alpha_4 = 0 \\
w_2 = k A & w_2 = (k + \alpha_5)(A + \alpha_6) \\
T_0 - T + k_e \tau w_3 = 0 & T_0 - T + k_e \tau w_3 + \alpha_7 = 0 \\
w_3 = k A & w_3 = (k + \alpha_8)(A + \alpha_9) \\
k = a w_4 & k = (a + \alpha_{10})(w_4 + \alpha_{11}) \\
w_4 = \exp(w_5) & w_4 = \exp(w_5 + \alpha_{12}) \\
w_5 = b w_6 & w_5 = (b + \alpha_{13})(w_6 + \alpha_{14}) \\
w_6 = 1 - w_7 & w_6 = 1 - w_7 + \alpha_{15} \\
w_7 = \frac{Tr}{T} & w_7 = \frac{Tr + \alpha_{16}}{T + \alpha_{17}}
\end{array} \tag{4.16}$$

A estratégia de construção do conjunto de termos, tal como foi apresentada na secção 2.7, decorreu de um processo evolutivo. Uma abordagem utilizada em estudos iniciais consistiu na utilização das variáveis e termos da reformulação, dando origem ao seguinte conjunto:

$$\mathcal{L} = \{1, A_0, T_0, A, B, T, k, w_i\} \tag{4.17}$$

Com este conjunto de termos, o nosso algoritmo deu origem a um modelo com duas extensões e parâmetros a e b ajustados, a que corresponde a estrutura:

$$\begin{array}{l}
A_0 - A - \tau (k + p_1) A = 0 \\
-B + \tau k A = 0 \\
T_0 - T + \frac{\tau(-\Delta H_r) k A}{\rho C_p} = 0 \\
k = a w_4 \\
w_4 = \exp(w_5) \\
w_5 = b(1 - Tr/T) + p_2 w_4
\end{array} \tag{4.18}$$

$$[a \quad b \quad p_1 \quad p_2] = [0.01867 \quad 12.486 \quad 0.09330 \quad 0.09653]$$

O modelo semi-mecanístico (4.18) apresenta boas características de previsão para os conjuntos de dados. Tanto para os dados de interpolação, \mathcal{D}_1 e \mathcal{D}_2 , como para os dados que incluem extrapolação, \mathcal{D}_3 , este modelo semi-mecanístico permitiu efectuar previsões com desvios muito reduzidos.

Para melhor comparar a qualidade de previsão do nosso modelo, foi treinada uma rede neuronal artificial para efectuar previsões no espaço de interpolação ($A_0 \in [0.8, 1.01] \text{ mol/l}$ e $T_0 \in [425, 544] \text{ K}$). A rede neuronal, desenvolvida utilizando o módulo de redes neuronais do *software Matlab*, possui três camadas e seis elementos no nível interior, com funções de activação sigmoidais. Com esta rede neuronal simples foi possível obter previsões em interpolação com elevada exactidão. No entanto, para o conjunto de extrapolação, \mathcal{D}_3 , verificou-se que as previsões da rede neuronal se deterioraram rapidamente, enquanto que as previsões do modelo mecanístico se mantiveram com valores de erro bastante reduzidos. Na tabela 4.11 apresentam-se os resultados da comparação efectuada entre o modelo semi-mecanístico, o modelo mecanístico original e a rede neuronal.

Tabela 4.11: Comparação dos diferentes modelos na grelha de interpolação e extrapolação.

Modelo	Interpolação (SQE)	Extrapolação (SQE)
Mecanístico	63.25	79.32
Semi-mecanístico	0.86	2.99
Rede neuronal artificial	1.75	29.14

O gráfico 4.10 mostra a variação do erro de previsão da temperatura dos três modelos à medida que as previsões são efectuadas para pontos que se afastam do centro do espaço (A_0, T_0) de dados disponíveis utilizado no ajuste de parâmetros. Verifica-se uma grande estabilidade e qualidade de previsão do modelo semi-mecanístico em interpolação e extrapolação. No caso da rede neuronal, a qualidade de previsão fora da zona de interpolação piora significativamente, sendo mesmo em alguns pontos inferior ao modelo mecanístico original. Os resultados expostos neste gráfico justificam a estratégia, proposta por Braake (1997), de utilizar modelos mecanísticos para gerar dados para treino das redes neuronais no espaço envolvente ao espaço onde se encontra disponível informação experimental. Se tivéssemos utilizado essa estratégia poderíamos ter reduzido o erro de previsão em extrapolação da rede neuronal para valores próximos dos obtidos com o modelo mecanístico. De qualquer

modo, neste problema é apenas possível obter elevada qualidade de previsão, tanto em interpolação como em extrapolação, com o nosso modelo semi-mecanístico. Este é um resultado importante, pois indica que a evolução efectuada na estrutura do modelo mecânico, com base em informação experimental, permite conservar as características de generalização do modelo e assim obter bons resultados de previsão em extrapolação.

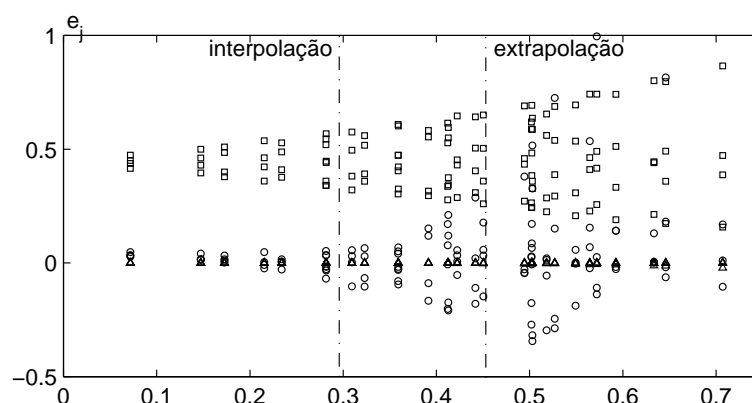


Figura 4.10: Erro de previsão da temperatura em função da distância ao centro da grelha (A_0, T_0) de dados experimentais disponíveis (\square Modelo Mecânico, \triangle Modelo Semi-mecanístico, \circ Rede neuronal artificial).

O modelo semi-mecanístico (4.18) foi determinado com base em informação totalmente determinística, situação que raramente ocorre em contextos de operação industrial, onde é frequente encontrar medições contaminadas por diversos factores estocásticos (vários tipos de ruído, incertezas, erros de medição, etc.). Com a finalidade de determinar o efeito de dados com ruído na identificação do modelo semi-mecanístico, foram construídos dois conjuntos de treino, com os valores das medições contaminados com erros provenientes de uma distribuição normal com desvio padrão $\sigma = 1$ e $\sigma = 2$. A estrutura semi-mecanística identificada para os dados com ruído foi a mesma que tinha sido anteriormente identificada com dados isentos de ruído (4.18) e a qualidade de previsão manteve-se superior à do modelo mecânico (tabela 4.12).

O modelo semi-mecanístico (4.18) mostrou ter muito boas características de previsão, tanto em interpolação como em extrapolação, e nesse sentido corresponde à evolução desejada do modelo mecânico original. No entanto, a estrutura final obtida não permite a simplificação e remoção das variáveis w_i da reformulação, o que dificulta uma interpretação fenomenológica das alterações efectuadas ao modelo inicial. Para

Tabela 4.12: Erro de previsão (as unidades de desvio padrão são K para as temperaturas e $kmol/l$ para as concentrações), medido através dos valores de SQE.

Ruído (σ)	Modelo Mecanístico	Modelo Semi-mecanístico
0	1.77	0.0019
1	5.58	0.024
2	7.42	0.062

modelos mais complexos e com maior número de extensões, a estrutura final assim obtida poderá ser bastante difícil de interpretar.

Em muitos casos, as características de previsão, em especial na zona de extrapolação, são o único factor relevante. Consideramos, no entanto, que a interpretabilidade é uma das características mais importantes dos modelos mecanísticos, e que, como tal, gostaríamos de a poder preservar no processo de evolução dos nossos modelos semi-mecanísticos. Na secção seguinte exploramos portanto este mesmo problema segundo uma estratégia que pretende preservar a interpretabilidade do modelo resultante.

4.3.3. Modelo Semi-Mecanístico II

A utilização de todas as variáveis de reformulação w_i no conjunto de termos da pesquisa permite obter uma grande diversidade de possibilidades de modificação da estrutura do modelo inicial. No entanto, essa utilização tem a desvantagem de gerar estruturas semi-mecanísticas que não permitem efectuar a reformulação inversa, para remover essas variáveis e assim obter um modelo com maior semelhança, face ao modelo mecanístico inicial. O conceito chave para obter modelos semi-mecanísticos com possibilidade de reformulação inversa consiste na utilização, no conjunto de pesquisa \mathcal{L} , apenas de termos w_i com elementos terminais da árvore de expressão. A reformulação do modelo do reactor (4.16) revela os seguintes termos w_i , cujos elementos são terminais da árvore de expressão:

$$\begin{aligned} w_{1,2,3} &= k A \\ w_7 &= Tr/T \end{aligned} \tag{4.19}$$

A base de pesquisa (4.17) inclui uma constante e termos lineares do conjunto de variáveis. Esta base apenas permite introduzir ajustes com curvatura através da utilização dos termos não-lineares básicos w_i . Ao reduzirmos os termos w_i estamos a diminuir as possibilidades de introduzir correcções não-lineares no modelo. Para compensar esta diminuição de elementos não-lineares, o conjunto de termos que propomos inclui também potências de segundo grau nas variáveis de pesquisa, como forma de possibilitar a inclusão de alguma curvatura nas extensões do modelo. Com base nestas considerações, o conjunto \mathcal{L} , para o problema do reactor, passa a ser o seguinte:

$$\mathcal{L} = \{1, A_0, T_0, A, B, T, k, k A, Tr/T, A_0^2, T_0^2, A^2, B^2, T^2, k^2, (k A)^2, (Tr/T)^2\} \quad (4.20)$$

O algoritmo de pesquisa sequencial/exaustiva foi aplicado à super-estrutura (4.16), com o conjunto de termos (4.20), e permitiu identificar um modelo semi-mecanístico com duas extensões:

$$\begin{aligned} A_0 - A - \tau k A &= 0 \\ -B + \tau k A &= 0 \\ T_0 - T + \frac{\tau(-\Delta H_r) k A}{\rho C_p} &= 0 \\ k &= a \left(\exp(b(1 - Tr/(T + p_1 B))) + p_2 k \right) \end{aligned} \quad (4.21)$$

$$[a \quad b \quad p_1 \quad p_2] = [0.0178 \quad 12.483 \quad 52.712 \quad -0.434]$$

Tabela 4.13: Desempenho do modelo semi-mecanístico II, encontrado pelo algoritmo de pesquisa.

Interpolação (SQE)	Extrapolação (SQE)
1.72	3.49

Este segundo modelo semi-mecanístico apresenta muito boa qualidade de previsão em interpolação e extrapolação, com a vantagem, face ao primeiro, de ser possível fazer dele uma representação no espaço das variáveis do modelo mecanístico original.

4.4. CSTR Simulado II

Nesta secção apresentamos um novo estudo de simulação, igualmente baseado num CSTR com mistura imperfeita, mas, neste caso, com um maior afastamento entre o modelo mecanístico inicial e o sistema real.

Como modelo mecanístico inicial continuamos a considerar um CSTR adiabático, com mistura perfeita e cinética de primeira ordem. Para o sistema real, consideramos um reactor com troca de calor, onde a mistura imperfeita dá origem a duas zonas de reacção com cinéticas diferentes e uma corrente de escoamento preferencial entre a entrada e a saída do reactor. De modo a construir o modelo de um CSTR com estas características para gerar dados simulados de operação, considerámos dois modelos de CSTR e uma corrente entre a entrada e a saída (figura 4.11).

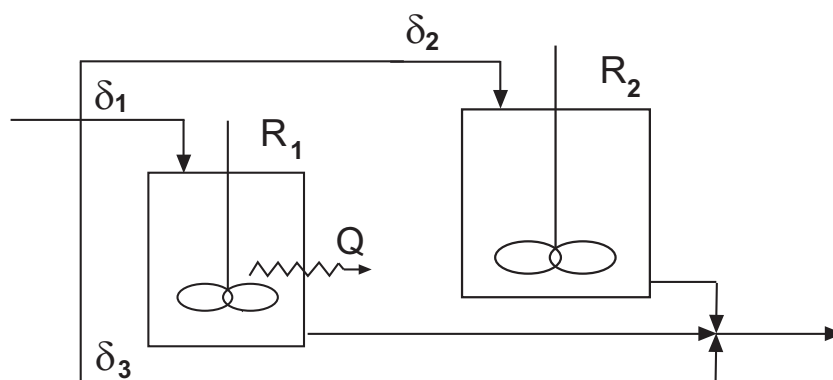


Figura 4.11: Sistema de CSTR para geração de dados simulados.

Para a zona de reacção 1 adoptámos uma cinética do tipo $r \propto A^{1/2}$. Nessa mesma zona de reacção foi incluído um termo de remoção de calor proporcional a T^2 . O modelo (4.22) representa o reactor nas condições referidas, com parâmetros cujos significados são os mesmos que no reactor da secção 4.3, sendo k_p e T_p respectivamente 0.01 e 300 K, $\tau = 100$ s, $T_r = 800$ K, $k_e = (-\Delta H_r)/(\rho C_p) = 10^5$ K l/mol, $a = 0.01717$ s⁻¹ e $b = 12.58$. As fracções de divisão da corrente de entrada têm os valores $\delta_1 = 0.35$, $\delta_2 = 0.60$ e $\delta_3 = 0.05$.

$$\begin{aligned}
1/\tau(A_0 - A_1) - r_1 &= 0 \\
1/\tau B_1 + r_1 &= 0 \\
T_0 - T_1 + k_e r_1 - k_p(T_p - T_1)^2 &= 0 \\
r_1 &= k_1 A_1^{1/2} \\
k_1 &= a \exp(-b(T_r/T_1 - 1)) \\
1/\tau(A_0 - A_2) - r_2 &= 0 \\
1/\tau B_2 + r_2 &= 0 \\
T_0 - T_2 + k_e r_2 &= 0 \\
r_2 &= k_2 A_2 \\
k_2 &= a \exp(-b(T_r/T_2 - 1)) \\
A &= \delta_1 A_1 + \delta_2 A_2 + \delta_3 A_0 \\
B &= \delta_1 B_1 + \delta_2 B_2 \\
T &= \delta_1 T_1 + \delta_2 T_2 + \delta_3 T_0
\end{aligned} \tag{4.22}$$

O modelo (4.22) foi então utilizado na geração de um conjunto de dados simulados de treino, \mathcal{D}_1 , para identificação de modelos e um conjunto de dados de teste, \mathcal{D}_2 , para posterior avaliação do desempenho dos modelos identificados:

- o conjunto \mathcal{D}_1 consiste em 30 valores aleatórios gerados nos intervalos $A_0 \in [0.925, 0.975] \text{ mol/l}$ e $T_0 \in [425, 475] \text{ K}$
- o conjunto \mathcal{D}_2 consiste em 51×51 valores que formam uma grelha no espaço $A_0 \in [0.9, 1.0] \text{ mol/l}$ e $T_0 \in [400, 500] \text{ K}$

A grelha \mathcal{D}_2 inclui valores dentro do intervalo usado na calibração dos modelos (interpolação) e valores fora desse intervalo, para avaliar o comportamento dos modelos também em condições de extrapolação. Os dados \mathcal{D}_1 encontram-se ilustrados no apêndice B.4.

4.4.1. Modelo Mecânico Aproximado

O modelo (4.22) foi usado para gerar dados operatórios simulados e, como tal, é o modelo que representa na perfeição o processo em estudo, que se supõe ser desco-

nhecido. Nesse sentido, o modelo mecanístico que considera mistura perfeita (4.23) volta a ser o modelo inicial para a nossa pesquisa de alternativas semi-mecanísticas:

$$\begin{aligned}
 A_0 - A - \tau r &= 0 \\
 B + \tau r &= 0 \\
 T_0 - T + k_e \tau r &= 0 \\
 r &= k A \\
 k &= a \exp(b(1 - T_r/T))
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Os resultados de previsão, decorrentes do modelo mecanístico inicial, são apresentados na tabela 4.14. A soma do quadrado dos erros de previsão, SQE , consiste na soma dos desvios nas variáveis A , B e T (4.24), considerando apenas os elementos diagonais da matriz de correlação do critério de mínimos quadrados para respostas múltiplas (secção 3.2.1). A tabela 4.14 apresenta também os resultados do modelo mecanístico com os parâmetros cinéticos a e b ajustados aos dados \mathcal{D}_1 .

$$SQE = (\varepsilon_A/0.02)^2 + (\varepsilon_B/0.02)^2 + (\varepsilon_T/5.5)^2 \tag{4.24}$$

Tabela 4.14: Resultados de previsão do modelo mecanístico inicial.

Modelo	SQE	a	b
Mecanístico	14.597	0.0172	12.58
Mecanístico com ajuste de parâmetros	7.9082	0.0161	12.331

4.4.2. Modelo Semi-Mecanístico

A pesquisa de um modelo semi-mecanístico, de acordo com a metodologia que propomos, utiliza a reformulação simbólica para criar uma super-estrutura mecanística do modelo (4.23). Neste problema iremos utilizar duas regras modificadoras da reformulação: nas equações de balanços mássicos não são consideradas extensões e na expressão cinética utilizaremos a variável neutra ($r = k A/v_n$), para aumentar o

número de posições de extensão, de acordo com a estratégia apresentada na secção 2.6. A super-estrutura obtida é então:

$$\begin{array}{ll}
 A_0 - A - \tau r = 0 & A_0 - A - \tau r = 0 \\
 B + \tau r = 0 & B + \tau r = 0 \\
 T_0 - T + k_e \tau r = 0 & T_0 - T + k_e \tau r + \alpha_1 = 0 \\
 r - w_1 = 0 & r - w_1 + \alpha_5 = 0 \\
 w_1 = k A & w_1 = (k + \alpha_2) \left(\frac{A + \alpha_3}{1 + \alpha_4} \right) \\
 k = a w_2 & k = (a + \alpha_5) (w_2 + \alpha_6) \\
 w_2 = \exp(w_3) & w_2 = \exp(w_3 + \alpha_7) \\
 w_3 = b w_4 & w_3 = (b + \alpha_8) (w_4 + \alpha_9) \\
 w_4 = 1 - w_5 & w_4 = 1 - w_5 + \alpha_{10} \\
 w_5 = \frac{T_r}{T} & w_5 = \frac{T_r + \alpha_{10}}{T + \alpha_{12}}
 \end{array} \tag{4.25}$$

Para o conjunto de termos de extensão, \mathcal{L}_1 , vamos começar por utilizar a adopção de polinómios de segundo grau, isto é:

$$\mathcal{L}_1 = \{ \mathcal{P}_2(A), \mathcal{P}_2(B), \mathcal{P}_2(T), \mathcal{P}_2(r), \mathcal{P}_2(k), \mathcal{P}_2(T_r/T), \mathcal{P}_2(k A) \} \tag{4.26}$$

A função objectivo utilizada corresponde à minimização da soma dos desvios de previsão definidos por (4.24). Este problema de optimização foi resolvido através da estratégia sequencial/exaustiva, conduzindo aos resultados apresentados na tabela 4.15.

O mesmo problema de foi igualmente resolvido com a utilização de um conjunto de pesquisa de termos elementares alternativo, \mathcal{L}_2 , conduzindo aos modelos semi-mecanísticos apresentados na tabela 4.16.

$$\mathcal{L}_2 = \{ 1, A, B, T, r, k, T_r/T, k A, A^2, B^2, T^2, r^2, k^2, (T_r/T)^2, (k A)^2 \} \tag{4.27}$$

Os resultados obtidos com ambos os modelos semi-mecanísticos para o critério *SQE* indicam uma melhoria significativa da capacidade de previsão face ao modelo mecanístico inicial. A grelha de dados \mathcal{D}_2 foi usada para avaliar os modelos obtidos,

Tabela 4.15: Modelos semi-mecanísticos com extensões polinomiais.

Modelo	<i>SQE</i>	Estrutura
SM-P1	1.0676	$\alpha_1 = 5.83 - 72.0 A + 80.9 A^2$
SM-P2	0.4494	$\alpha_1 = -0.02 - 0.13 A + 0.27 A^2$ $\alpha_3 = -12.4 + 2.95 A + 6.50 A^2$
SM-P3	0.2744	$\alpha_1 = -17.1 - 1.09 A + 6.37 A^2 + 30.2 B + 3.28 B^2$ $\alpha_3 = -0.24 + 0.36 A + 0.01 A^2$

Tabela 4.16: Modelos semi-mecanísticos com extensões simples.

Modelo	<i>SQE</i>	Estrutura
SM-E1	1.403	$\alpha_1 = -1.11 \times 10^{-5} T^2$
SM-E2	0.745	$\alpha_1 = -1.46 \times 10^{-5} T^2, \alpha_2 = 1.60 \times 10^{-4} A^2$
SM-E3	0.502	$\alpha_1 = -1.40 \times 10^{-5} T^2, \alpha_2 = 0.001 A^2 - 3.63 \times 10^{-4} (T_r/T)^2$
SM-E4	0.023	$\alpha_1 = -1.43 \times 10^{-5} T^2, \alpha_2 = 0.0019 A^2 - 0.0014 (T_r/T)^2,$ $\alpha_{12} = 23.653 A^2$

tanto em interpolação como em extrapolação ($T_0 \in [400, 425[\cup]475, 500] K$ e $A_0 \in [0.9, 0.925[\cup]0.975, 1.0] mol/l$). Os resultados alcançados para o erro quadrático médio (EQM) dos vários modelos são os apresentados na tabela 4.17.

As figuras 4.12 e 4.13 apresentam as superfícies de erro, respectivamente do modelo mecanístico inicial com parâmetros ajustados e do melhor modelo semi-mecanístico encontrado, SM-E4.

Neste caso de estudo, a metodologia de desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos permitiu obter modelos que reduzem significativamente o erro de previsão quando comparados com o modelo mecanístico inicial. A melhoria da qualidade de previsão é extensível a zonas de extrapolação, onde continua a existir uma diferença significativa entre os resultados do modelo mecanístico inicial e dos modelos semi-mecanísticos encontrados.

É interessante efectuar uma comparação entre os erros de previsão do modelo mecanístico com cinética ajustada e do modelo SM-E2. Ambos os modelos têm dois parâmetros ajustáveis, mas o modelo semi-mecanístico apresenta um erro de previsão

Tabela 4.17: Capacidade de previsão dos diferentes modelos para o conjunto de dados \mathcal{D}_2 .

Modelo	EQM Interpolação ($\times 10^3$)	EQM Extrapolação ($\times 10^3$)
Mecanístico	642.01	782.34
Mecanístico com parâmetros ajustados	269.92	439.21
SM-P2	14.32	84.34
SM-P3	8.76	45.02
SM-E2	31.77	182.43
SM-E3	38.76	98.78
SM-E4	1.90	36.14

bastante inferior.

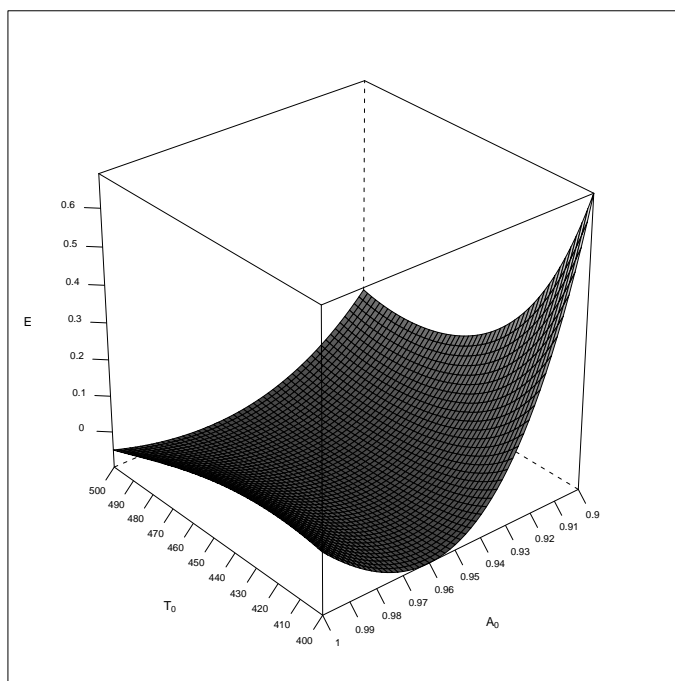


Figura 4.12: Superfície de erro para o modelo mecanístico inicial.

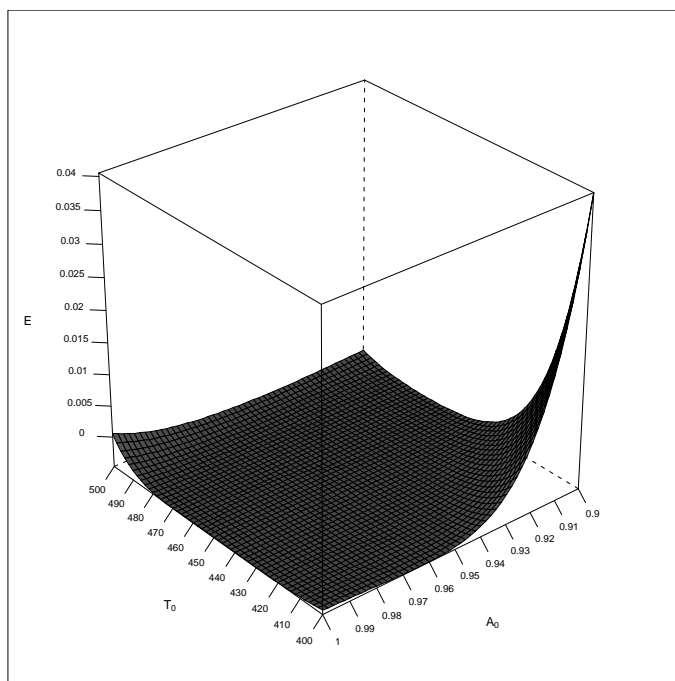


Figura 4.13: Superfície de erro para o modelo semi-mecanístico SM-E4.

4.5. Modelo de Viscosidade de um Lubrificante

O modelo de previsão da viscosidade de um lubrificante, apresentado originalmente por Lissen (1975), e posteriormente reforçado pelo trabalho de Bates e Watts (1988), foi utilizado neste estudo para avaliar alternativas às abordagens de otimização sequencial na determinação da estrutura de modelos semi-mecanísticos.

Os dados apresentados na figura 4.14 relacionam a temperatura e pressão com a viscosidade de um lubrificante, sendo a correspondente informação experimental disponibilizada no apêndice B.7.

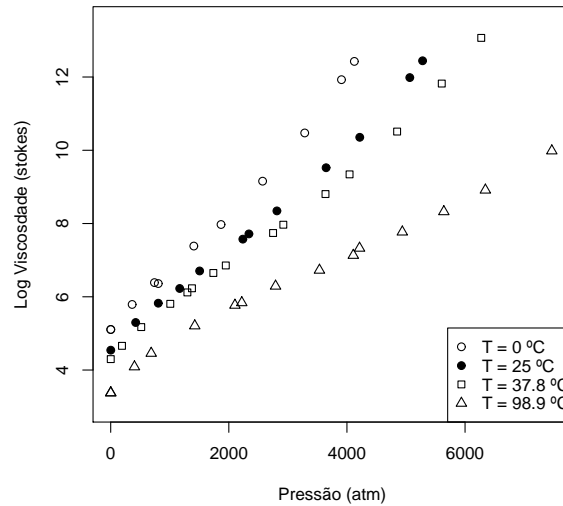


Figura 4.14: Variação da viscosidade de um lubrificante com a pressão e temperatura.

Tal como em casos anteriores, considera-se um modelo base inicial (4.28), que descreve a relação entre as variáveis de estado, onde ν representa o logaritmo da viscosidade, x_1 a temperatura e x_2 uma pressão normalizada ($x_2 = P/1000$). As unidades utilizadas neste estudo são, respectivamente, cm^2/s , $^{\circ}C$ e atm .

$$\nu = \frac{p_0}{x_1 + 1} + p_1 x_2 + p_2 x_2^2 + p_3 x_2^3 + p_4 x_2^3 e^{\frac{-x_1}{20+p_5 x_2^2}} \quad (4.28)$$

O algoritmo de reformulação aplicado a este modelo original traduz-se na seguinte super-estrutura:

$$\begin{aligned}
\nu &= p_0 w_1 + p_1 x_2 + p_2 w_3 + & \nu &= p_0 w_1 + p_1 x_2 + p_2 w_3 + \\
& p_3 w_4 + p_4 w_5 & & p_3 w_4 + p_4 w_5 + \alpha_1 \\
w_1 &= 1/w_2 & w_1 &= \frac{1}{w_2 + \alpha_1} \\
w_2 &= x_1 + 1 & w_2 &= x_1 + 1 + \alpha_2 \\
w_3 &= x_2^2 & w_3 &= (x_2 + \alpha_3)^2 \\
w_4 &= x_2^3 & w_4 &= (x_2 + \alpha_4)^3 \\
w_5 &= w_6 w_7 & w_5 &= (w_6 + \alpha_5)(w_7 + \alpha_6) \\
w_6 &= x_2^3 & w_6 &= (x_2 + \alpha_7)^3 \\
w_7 &= e^{w_8} & w_7 &= e^{w_8 + \alpha_8} \\
w_8 &= -x_1 w_9 & w_8 &= -(x_1 + \alpha_9)(w_9 + \alpha_{11}) \\
w_9 &= 1/w_{10} & w_9 &= \frac{1}{w_{10} + \alpha_{12}} \\
w_{10} &= 20 + p_5 w_{11} & w_{10} &= 20 + p_5 w_{11} + \alpha_{13} \\
w_{11} &= x_2^2 & w_{11} &= (x_2 + \alpha_{14})^2
\end{aligned} \tag{4.29}$$

A utilização do algoritmo de otimização, por pesquisa sequencial, origina um modelo com três novos parâmetros, sendo que a tabela 4.18 apresenta a evolução do erro SQE para os vários modelos semi-mecanísticos daí decorrentes.

Tabela 4.18: Modelos semi-mecanísticos obtidos por otimização sequencial.

Modelo	Erro (SQE)
Modelo base	169.6
Modelo com um parâmetro de extensão	20.75
Modelo com dois parâmetros de extensão	2.63
Modelo com três parâmetros de extensão	0.184

O modelo semi-mecanístico final, com três parâmetros adicionais, apresenta a estrutura e valores para os parâmetros que se seguem:

$$\nu = \frac{p_0}{x_1 + 1 + \alpha_1} + p_1 x_2 + p_2 x_2^2 + p_3 x_2^3 + p_4 x_2^3 e^{\frac{-x_1 + \alpha_9}{20 + \alpha_{13} + p_5 x_2^2}} \quad (4.30)$$

$$p_0 = 925, \quad p_1 = 1.73, \quad p_2 = -32.9, \quad p_3 = 0.024, \quad p_4 = 1.3 \times 10^{-9}, \\ p_5 = 0.049, \quad \alpha_1 = 176, \quad \alpha_9 = -917, \quad \alpha_{13} = 31.3$$

A figura 4.15 compara a previsão deste modelo face à informação experimental disponível e apresenta os correspondentes resíduos de previsão.

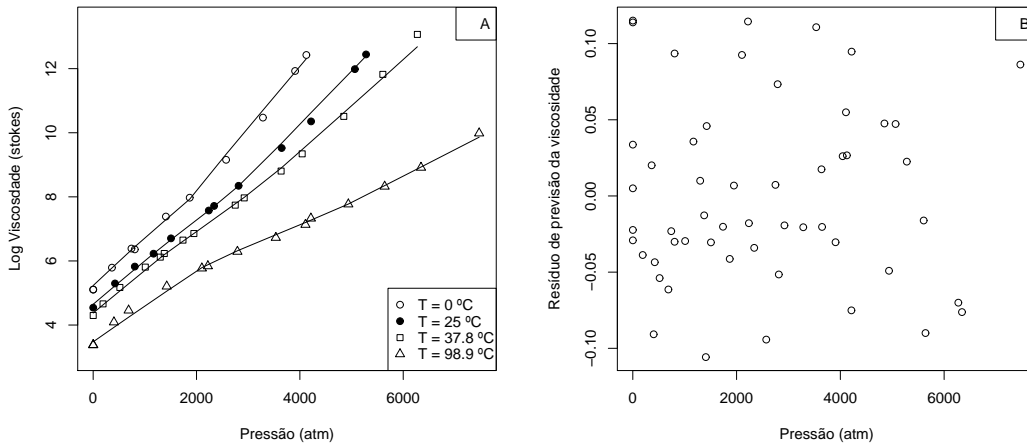


Figura 4.15: Previsão da viscosidade (A) e resíduos (B) obtidos através do modelo semi-mecânico (4.30).

Como este modelo tem dimensão reduzida, e a biblioteca de extensões empregue é limitada, o número de combinações estruturais é, neste caso, bastante pequeno. Deste modo, é possível resolver o problema de otimização através de um algoritmo de otimização global, que considera a otimização estrutural e a identificação dos parâmetros em simultâneo, dentro de um único problema MINLP.

O otimizador utilizado na resolução deste problema com formulação MINLP foi desenvolvido com base em algoritmos genéticos. Escolheu-se para tal uma abordagem tradicional, com representação binária dos cromossomas, operadores de cruzamento e mutação. Os modelos semi-mecânicos gerados pela combinação genética que têm um número de parâmetros adicionais superior ao desejado são modificados pela remoção aleatória dos parâmetros em excesso. Com a exceção desta última operação

de pós-processamento, o algoritmo genético segue as definições propostas por Goldberg (1989).

O melhor modelo obtido usando este algoritmo genético como método de pesquisa, sendo estabelecido à partida um limite máximo de três novos parâmetros a adicionar, apresenta um valor de SQE de 0.0912 e tem a estrutura seguinte:

$$\nu = \frac{p_0}{x_1 + 1 + \alpha_1} + p_1 x_2 + p_2 x_2^2 + p_3 x_2^3 + p_4 (\alpha_7 + x_2)^3 e^{\frac{-x_1}{20 + \alpha_{13} + p_5 x_2^2}} \quad (4.31)$$

$$p_0 = 1054, \quad p_1 = 1.46, \quad p_2 = -0.26, \quad p_3 = 0.022, \quad p_4 = 0.035,$$

$$p_5 = -0.48, \quad \alpha_1 = 206, \quad \alpha_7 = 37.4, \quad \alpha_{13} = 11.4$$

A figura 4.16 apresenta os resultados obtidos com este modelo e os correspondentes resíduos.

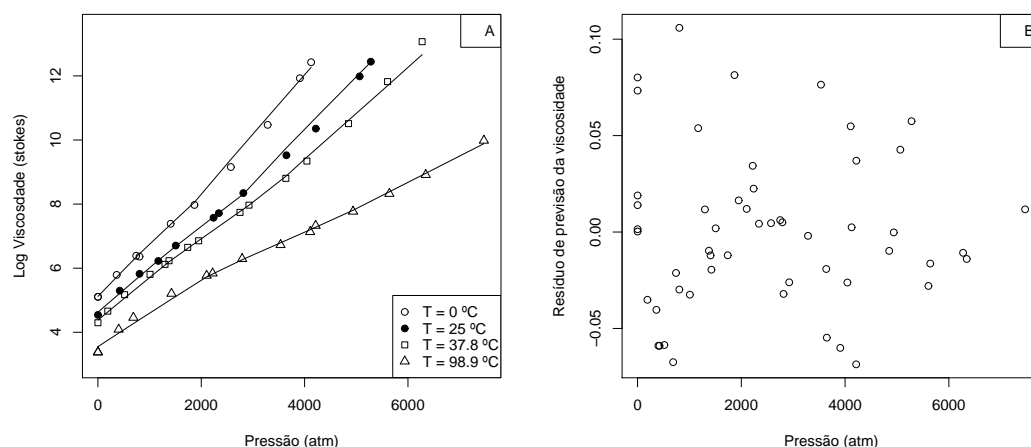


Figura 4.16: Previsão da viscosidade (A) e resíduos (B) obtidos através do modelo semi-mecânico 4.31.

As duas estratégias de otimização permitiram portanto identificar modelos semi-mecânicos com erros de ajuste significativamente inferiores aos do modelo base inicial. Com o algoritmo genético foi identificada a estrutura com menor valor para o critério de erro de previsão, o que demonstra a capacidade de um algoritmo MINLP na identificação de melhores estruturas semi-mecânicas do que quando se adopta

uma estratégia de otimização sequencial, passo a passo, como a utilizada nos estudos anteriores.

Neste contexto interessa também avaliar no entanto o custo computacional das duas abordagens. A tabela 4.19 apresenta o número de combinações estruturais que foram avaliadas para a obtenção das respectivas estruturas ótimas.

Tabela 4.19: Total de estruturas avaliadas para obtenção do resultado ótimo.

	Soluções avaliadas	% do espaço de pesquisa
Algoritmo sequencial	30	3.03
Algoritmo genético	188	18.99

Os algoritmos genéticos representam portanto uma alternativa que permite aumentar a qualidade do resultado de otimização, e desta forma a qualidade dos modelos semi-mecanísticos obtidos. Porém, tal como este exemplo evidencia, é necessário explorar uma percentagem muito superior do espaço de pesquisa, o que pode representar um custo computacional elevado e proibitivo.

No âmbito da presente dissertação, seguiu-se uma estratégia sequencial em todos os outros casos práticos, pois essa abordagem é significativamente mais rápida e, pela sua simplicidade, requer um esforço inferior para aplicação com sucesso a novos problemas.

4.6. Rede de Permutadores de Calor

A figura 4.17 apresenta uma rede de permutadores de calor, parte de um problema de optimização proposto por Forbes (1994).

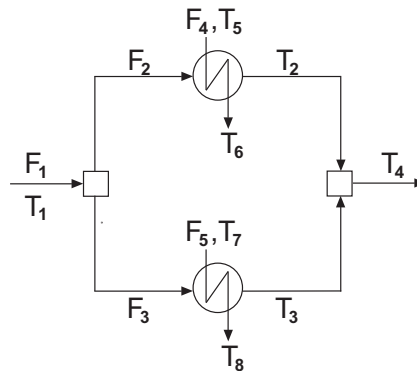


Figura 4.17: Rede de permutadores de calor.

Neste problema, as capacidades caloríficas das correntes consideram-se unitárias, os permutadores operam em de contra-corrente e apenas são relevantes as resistências de transferência de calor dos fluidos, que seguem uma relação do tipo $h \propto F^{0.60}$. Consideram-se ainda os caudais e temperaturas de entrada dos permutadores do sistema definidos (tabela 4.20), sendo a divisão da corrente entre os permutadores a única variável livre, tendo em vista maximizar a temperatura de saída, T_4 .

Tabela 4.20: Caudais e temperaturas de entrada da rede de permutadores de calor.

Variável	Valor
F_1	$100 \text{ cm}^3/\text{s}$
F_4	$50 \text{ cm}^3/\text{s}$
F_5	$120 \text{ cm}^3/\text{s}$
T_1	250 K
T_5	320 K
T_6	341 K

O modelo adoptado para este sistema consiste num balanço mássico efectuada à divisão da corrente de entrada pelos dois permutadores, em quatro balanços energéticos

às correntes dos permutadores e um balanço energético global. O calor transferido nas paredes de cada permutador é considerado proporcional à média logarítmica das diferenças de temperaturas entre as entradas e saídas do permutador, com o coeficiente global de transferência de calor dado por:

$$U = \frac{1}{\sum_i 1/h_i} \quad (4.32)$$

O modelo assim construído, para as condições referidas, tem dez equações (4.33), com os parâmetros dos coeficientes de calor apresentados na tabela 4.21.

$$\begin{aligned} F_1 &= F_2 + F_3 \\ T_4 &= \frac{T_2 F_2 + T_3 F_3}{F_1} \\ F_2(T_1 - T_2) + q_1 &= 0 \\ F_3(T_1 - T_3) + q_2 &= 0 \\ F_4(T_5 - T_6) - q_1 &= 0 \\ F_5(T_7 - T_8) - q_2 &= 0 \end{aligned} \quad \begin{aligned} q_1 &= U_1 \frac{T_5 + T_1 - T_2 - T_6}{\log\left(\frac{T_5 - T_2}{T_6 - T_1}\right)} \\ q_2 &= U_2 \frac{T_7 + T_1 - T_3 - T_8}{\log\left(\frac{T_7 - T_3}{T_8 - T_1}\right)} \\ U_1 &= \frac{1}{\frac{1}{p_1 F_5^{0.6}} + \frac{1}{p_2 F_2^{0.6}}} \\ U_2 &= \frac{1}{\frac{1}{p_3 F_6^{0.6}} + \frac{1}{p_4 F_3^{0.6}}} \end{aligned} \quad (4.33)$$

Tabela 4.21: Parâmetros do coeficiente de transferência de calor.

Parâmetro	Valor
$p1$	11.7
$p2$	24.2
$p3$	12.0
$p4$	23.2

A rede de permutadores representada pelo modelo (4.33) apresenta um valor óptimo de T_4 para $F_2 = 29.04 \text{ cm}^3/\text{s}$. Neste caso de estudo, Forbes utilizou uma estratégia de otimização em tempo real com base em modelos aproximados da rede de permutadores. O primeiro modelo aproximado apresentado pelo autor ignora a influência dos caudais nos coeficientes de transferência de calor. Deste modo, os coeficientes globais de transferência de calor são dados por:

$$\begin{aligned}
 U_1 &= \frac{1}{\frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2}} \\
 U_2 &= \frac{1}{\frac{1}{p_3} + \frac{1}{p_4}}
 \end{aligned}
 \tag{4.34}$$

Os parâmetros p_i do modelo aproximado que iremos utilizar foram determinados a partir de um conjunto de dados gerado por simulação, a partir do modelo considerado exacto (4.33). O conjunto de dados assim gerado tem 50 registos, para valores aleatórios de F_2 no intervalo $[2, 50] \text{ cm}^3/\text{s}$, e encontra-se disponível no apêndice B.5.

O ajuste de parâmetros do modelo aproximado permitiu determinar então os valores $p_2 = 200.36$ e $p_4 = 305.06$ (sendo $p_1 = 122.34$ e $p_3 = 212.17$, fixos), com um erro de ajuste (SQE) igual a 3.6501 K^2 .

A optimização realizada com o modelo aproximado, depois do ajuste dos parâmetros, conduz ao valor óptimo para $F_2 = 27.77 \text{ cm}^3/\text{s}$. Como seria de esperar, o modelo aproximado determina um valor óptimo que não corresponde ao óptimo do modelo exacto. A estratégia de optimização em tempo real apresentada Forbes utiliza sucessivamente optimização para determinar novos pontos de operação e ajustes de parâmetros para melhor adequar o modelo aproximado à zona de operação. No entanto, mesmo com ajustes de parâmetros sucessivos, este modelo aproximado não converge para o valor óptimo de operação, como mostra o estudo de Forbes, que prossegue com a sua aplicação para validar se um modelo é adequado para optimização em tempo real, concluindo que este modelo aproximado não é adequado para esse fim.

O modelo aproximado referido apresenta-se portanto como um bom candidato para o desenvolvimento de um modelo semi-mecânico, segundo a metodologia proposta neste trabalho. Na reformulação e extensão das equações do modelo aproximado (4.35) optámos por considerar extensões apenas na parte do modelo que considera a transferência de calor nos permutadores, por forma a manter as leis de conservação de massa e energia no sistema.

$$\begin{aligned}
F_1 &= F_2 + F_3 & F_1 &= F_2 + F_3 \\
T_4 &= \frac{T_2 F_2 + T_3 F_3}{F_1} & T_4 &= \frac{T_2 F_2 + T_3 F_3}{F_1} \\
F_2(T_1 - T_2) + q_1 &= 0 & F_2(T_1 - T_2) + q_1 &= 0 \\
F_3(T_1 - T_3) + q_2 &= 0 & F_3(T_1 - T_3) + q_2 &= 0 \\
F_4(T_5 - T_6) - q_1 &= 0 & F_4(T_5 - T_6) - q_1 &= 0 \\
F_5(T_7 - T_8) - q_2 &= 0 & F_5(T_7 - T_8) - q_2 &= 0 \\
w_1 &= T_5 + T_1 - T_2 - T_6 & w_1 &= T_5 + T_1 - T_2 - T_6 + \alpha_1 \\
w_2 &= T_5 - T_2 & w_2 &= T_5 - T_2 + \alpha_2 \\
w_3 &= T_6 - T_1 & w_3 &= T_6 - T_1 + \alpha_3 \\
w_4 &= \frac{w_2}{w_3} & w_4 &= \frac{w_2 + \alpha_4}{w_3 + \alpha_5} \\
w_5 &= \log(w_4) & w_5 &= \log(w_4 + \alpha_6) \\
w_6 &= \frac{w_1}{w_5} & w_6 &= \frac{w_1 + \alpha_7}{w_5 + \alpha_8} \\
w_7 &= U_1 w_6 & w_7 &= (U_1 + \alpha_9)(w_6 + \alpha_{10}) \\
q_1 &= w_7 & q_1 &= w_7 + \alpha_{11} \\
w_8 &= T_7 + T_1 - T_3 - T_8 & w_8 &= T_7 + T_1 - T_3 - T_8 + \alpha_{12} \\
w_9 &= T_7 - T_3 & w_9 &= T_7 - T_3 + \alpha_{13} \\
w_{10} &= T_8 - T_1 & w_{10} &= T_8 - T_1 + \alpha_{14} \\
w_{11} &= \frac{w_9}{w_{10}} & w_{11} &= \frac{w_9 + \alpha_{15}}{w_{10} + \alpha_{16}} \\
w_{12} &= \log(w_{11}) & w_{12} &= \log(w_{11} + \alpha_{17}) \\
w_{13} &= \frac{w_8}{w_{12}} & w_{13} &= \frac{w_8 + \alpha_{18}}{w_{12} + \alpha_{19}} \\
w_{14} &= U_2 w_{13} & w_{14} &= (U_2 + \alpha_{20})(w_{13} + \alpha_{21}) \\
q_2 &= w_{14} & q_2 &= w_{14} + \alpha_{22} \\
w_{15} &= 1/p_1 & w_{15} &= 1/(p_1 + \alpha_{23}) \\
w_{16} &= 1/p_2 & w_{16} &= 1/(p_2 + \alpha_{24}) \\
w_{17} &= w_{15} + w_{16} & w_{17} &= w_{15} + w_{16} + \alpha_{25} \\
U_1 &= 1/w_{17} & U_1 &= 1/(w_{17} + \alpha_{26}) \\
w_{18} &= 1/p_3 & w_{18} &= 1/(p_3 + \alpha_{27}) \\
w_{19} &= 1/p_4 & w_{19} &= 1/(p_4 + \alpha_{28}) \\
w_{20} &= w_{18} + w_{19} & w_{20} &= w_{18} + w_{19} + \alpha_{29} \\
U_2 &= 1/w_{20} & U_2 &= 1/(w_{20} + \alpha_{30})
\end{aligned} \tag{4.35}$$

O conjunto de termos utilizados para a pesquisa de alterações elementares, \mathcal{L} , baseia-se em polinómios de segundo grau das variáveis (4.36). Um conjunto de termos elementares também foi testado, mas com resultados inferiores para um número semelhante de extensões.

$$\mathcal{L} = \{\mathcal{P}_2(T_2), \mathcal{P}_2(T_3), \mathcal{P}_2(T_6), \mathcal{P}_2(T_8), \mathcal{P}_2(F_2), \mathcal{P}_2(F_3)\} \quad (4.36)$$

O melhor modelo semi-mecanístico, obtido com as duas extensões apresentadas em (4.37), tem a soma dos quadrados dos desvios de previsão igual a $0.0263 K^2$. Um número superior de extensões não melhora significativamente a qualidade de previsão dos modelos. Como os parâmetros p_2 e p_4 são redundantes, face aos parâmetros dos polinómios nas localizações determinadas pela pesquisa, os parâmetros dos polinómios apresentados correspondem a ter-se $p_2 = 1$ e $p_4 = 1$, sendo:

$$\begin{aligned} \alpha_{24} &= 34.074 + 6.4549F_2 - 0.0437F_2^2 \\ \alpha_{29} &= 0.0932 - 0.1916 T_n + 0.1009 T_n^2, \quad T_n = T_3/300 \end{aligned} \quad (4.37)$$

A optimização alcançada, tendo por base este modelo semi-mecanístico, conduz a um valor óptimo de $F_2 = 29.05 \text{ cm}^3/\text{s}$, apenas 0.04% superior ao óptimo exacto.

É de salientar que o nosso algoritmo permitiu identificar a zona adequada para efectuar correcções, que incidem sobre as equações de cálculo do coeficiente de transferência de calor. No caso de U_1 identificou mesmo a relação com F_2 . No entanto, no caso de U_2 a correcção indica uma relação com a temperatura, quando a dependência esperada seria face ao caudal F_3 . Na realidade, a variável T_3 está relacionada pelo modelo com o caudal F_3 e, como tal, a correcção detectada apresenta uma dependência indirecta face ao caudal. Acontece que a curvatura de T_3 na posição α_{29} permite obter um melhor ajuste do modelo do que um polinómio de F_3 em qualquer das posições da super-estrutura. Como o modelo exacto não pertence ao nosso espaço de pesquisa, o algoritmo escolheu a melhor variável do ponto de vista do ajuste para identificação do modelo semi-mecanístico. Esta situação, que ocorre com alguma frequência nos modelos obtidos por esta metodologia, faz com que não seja directa a identificação de conhecimento do processo através da observação do tipo e local das extensões. No entanto, neste caso específico, podemos afirmar que é possível, com

relativa facilidade, perceber a razão do desajuste do modelo aproximado, apenas por observação da estrutura do modelo semi-mecânico obtido.

A pesquisa na super-estrutura de modelos permitiu-nos obter um modelo semi-mecânico capaz de atingir, com elevado rigor, o valor óptimo de operação da rede de permutadores de calor. Trata-se aqui de um sistema simples, e onde dispomos de um modelo aproximado bastante próximo do modelo real. No entanto, a utilização de optimização baseada no modelo mecânico, mesmo com o ajuste sucessivo de parâmetros, não permitiu identificar o valor óptimo. Tendo em conta que incorrecções estruturais estão frequentemente presentes em diversas situações reais de modelação, este é um facto que pode pôr em causa as vantagens associadas à utilização de optimização baseada em modelos puramente mecânicos, nomeadamente no que se refere à capacidade de evoluir rapidamente para o óptimo com menor necessidade de experimentação. Existem métricas, como o critério de adequabilidade (Forbes et al., 1994), que permitem avaliar a capacidade dos modelos mecânicos para evitar tal tipo de situações. No entanto, mesmo que se aplique uma avaliação da adequabilidade dos modelos mecânicos no espaço de operação em apreço, caso o modelo prove ser inadequado, o utilizador fica numa situação delicada, pois tem que encontrar um novo modelo mecânico para suportar a optimização. No exemplo apresentado por Forbes, o novo modelo mecânico usa as equações (4.38), que se aproximam significativamente do modelo exacto. No entanto, numa situação real, este novo modelo seria muito difícil de *intuir* pelo utilizador.

$$\begin{aligned}U_1 &= p_1 F_2^{0.769} \\U_2 &= p_2 F_3^{0.596}\end{aligned}\tag{4.38}$$

O presente exemplo acaba por evidenciar algumas das fragilidades decorrentes da utilização de modelos mecânicos para a optimização de processos, pois uma pequena incorrecção estrutural pode impedir que se encontrem valores próximos do óptimo. A nossa metodologia, pelo contrário, permite obter modelos semi-mecânicos que possuem boas características mecânicas e empíricas e, como tal, podem ser muito úteis nestes casos de optimização, em que ambas as características são importantes.

4.7. Cinética Bioquímica

Nos casos práticos anteriores, utilizámos a nossa metodologia para melhorar uma estrutura matemática inicial, no sentido de encontrar alternativas que descrevam mais proximamente a informação de dados operatórios disponíveis. Para tal, assumimos que os dados medidos correspondem sempre ao mesmo processo físico-químico, e que o desajuste resulta apenas do facto do modelo matemático inicial não ser totalmente adequado.

Num outro cenário possível, a utilização de modelos explora a capacidade explicativa das estruturas mecanísticas para retirar conclusões qualitativas, com base na adequabilidade dos resultados de previsão do modelo. Por exemplo, para um conjunto de resultados de um estudo cinético, ao ser experimentado um conjunto alargado de modelos de mecanismos reaccionais, se um desses modelos permitir obter resultados de qualidade superior, ficamos com uma boa indicação relativamente ao verdadeiro mecanismo cinético da reacção.

Dentro deste âmbito, Bakun (1991) explora essa capacidade interpretativa dos modelos mecanísticos, para analisar um conjunto alargado de dados experimentais, recolhidos do trabalho de vários autores. O referido estudo utiliza 109 conjuntos de dados de consumo microbiano de substratos em reactores descontínuos, recolhidos de ensaios laboratoriais e publicações científicas (dados reproduzidos no apêndice B.6).

Para cada um dos conjuntos de dados, o autor efectuou um ajuste dos mesmos a modelos mecanísticos de reactores descontínuos, utilizando três modelos cinéticos distintos: modelo de ordem zero, modelo de ordem um e modelo de Monod (tabela 4.22).

Tabela 4.22: Modelos mecanísticos utilizados no estudo de Bakun (S representa a concentração de substrato, k e K são constantes cinéticas).

Modelo de ordem zero	$\frac{dS}{dt} = -k$
Modelo de primeira ordem	$\frac{dS}{dt} = -k S$
Modelo de Monod	$\frac{dS}{dt} = -\frac{k S}{K+S}$

O autor verificou que em 52 casos o modelo que melhor representa a informação disponível é o modelo cinético de primeira ordem, enquanto que nos restantes 57 casos o melhor modelo é o de Monod.

Tabela 4.23: Classificação dos conjuntos de dados cinéticos que são melhor ajustados pelos diferentes modelos testados.

Modelo	Conjuntos de dados
Primeira ordem	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 23, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 47, 48, 49, 50, 56, 58, 62, 68, 71, 73, 75, 77, 78, 81, 83, 84, 92, 93, 98, 99, 103, 104, 106, 108
Monod	1, 13, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 29, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 59, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 69, 70, 72, 74, 76, 79, 80, 82, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 94, 95, 96, 97, 100, 101, 102, 105, 107, 109

Estes resultados permitiram classificar os vários conjuntos de dados em dois subconjuntos, relacionados com o modelo cinético mais adequado. O referido autor baseia-se nestes resultados para destacar as boas características do modelo cinético de Monod para representar este tipo de processos de crescimento microbiano.

O estudo de Bakun é um exemplo de utilização de modelos com estruturas matemáticas como forma de classificar conjuntos de dados. No entanto, uma das dificuldades deste tipo de análise consiste na escolha dos vários modelos mecanísticos alternativos para efectuar a classificação. É uma tarefa complexa encontrar várias estruturas alternativas com base em diferentes considerações na dedução do modelo, e uma classificação feita com um pequeno número de modelos possui um menor potencial de identificação de conclusões relevantes.

Neste sentido, a metodologia de construção de modelos semi-mecanísticos apresenta a vantagem de permitir obter com facilidade um conjunto de estruturas, na vizinhança simbólica de uma estrutura mecanística inicial, e que pode ser usado na classificação de informação.

Com os mesmos objectivos de classificação, vamos então aplicar a estratégia de desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos ao conjunto de dados biocinéticos já descrito. O modelo mecanístico de base que iremos utilizar é o modelo de um reactor descontínuo, para uma cinética de primeira ordem da degradação do substrato (4.39):

$$\frac{ds}{dt} = -ks \quad (4.39)$$

A super-estrutura obtida, com recurso a um termo neutro no denominador, é a seguinte:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{-ks + \alpha_1}{1 + \alpha_2} \quad (4.40)$$

O conjunto de termos de extensões inclui um pequeno conjunto de potências:

$$\mathcal{L} = \{S^{-3}, S^{-5/2}, S^{-2}, S^{-3/2}, S^{-1}, S^{-1/2}, 1, S^{1/2}, S, S^{3/2}, S^2, S^{5/2}, S^3\} \quad (4.41)$$

Com base nestas condições, os modelos com melhores extensões, obtidos para os 109 conjuntos de dados disponíveis, são os apresentados na tabela 4.24. Dos 26 modelos possíveis, 16 aparecem como melhores modelos para representar os dados. Em conjunto, os modelos 12-1 e 13-1 são os melhores para uma parte significativa da informação experimental disponível. Embora o modelo de Monod faça parte do espaço de pesquisa, em nenhum dos conjuntos de dados foi este o modelo que melhor se ajustou aos dados.

Os resultados da tabela 4.24 permitem efectuar a classificação dos conjuntos de dados dentro do subconjunto de modelos que têm um novo parâmetro de extensão. Contudo, a classificação pode ser mais interessante se incluir modelos com um número variável de parâmetros de extensão. Para obtermos uma classificação deste tipo, definimos como critério, para um conjunto de dados ser classificado por um modelo com um número superior de parâmetros, o facto de o erro de previsão diminuir em 50%. Deste modo, partindo do erro obtido pelo modelo cinético de primeira ordem, a classificação dos conjuntos de dados, na primeira iteração, tem a forma apresentada na tabela 4.25.

Neste tipo de análise é comum obter vários modelos alternativos, com critérios de desempenho muito próximos dos obtidos pelo melhor de entre eles. Se a diferença entre o melhor modelo e o segundo melhor for muito pequena, os modelos podem ser considerados equivalentes, tendo em conta a imprecisão normalmente associada à informação experimental. Vamos utilizar este facto para reduzir o número de modelos que resultam desta classificação. Como os modelos 12-1 e 13-1 classificam um

Tabela 4.24: Modelos semi-mecanísticos que melhor representam os conjuntos de dados.

Modelo	Estrutura	Número de conjuntos
12-1	$-k S + p_1 S^3$	36
13-1	$-k S + p_1 S^{-3}$	35
12-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^3}$	14
10-1	$-k S + p_1 S^{\frac{5}{2}}$	6
11-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{5}{2}}$	2
13-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{-3}}$	2
2-1	$-k S + p_1 S^{\frac{1}{2}}$	2
6-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{3}{2}}}$	2
7-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{3}{2}}$	2
9-1	$-k S + p_1 S^{-2}$	2
10-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{3}{2}}}$	1
2-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{1}{2}}}$	1
3-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{1}{2}}$	1
5-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{-1}}$	1
7-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{-\frac{3}{2}}}$	1
8-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^2}$	1

conjunto significativo de dados, pesquisámos para cada um dos restantes conjuntos de dados os modelos alternativos cujo erro não excede em mais de 10% o valor do erro do melhor modelo encontrado. Se um dos modelos 12-1 ou 13-1 estiver nessa lista de modelos alternativos, associamos o conjunto de dados a esse modelo. O resultado alcançado, após a aplicação deste filtro de modelos alternativos, é apresentado na tabela 4.26.

Para os modelos 12-1 e 13-1 foi realizada uma nova iteração, visando obter modelos semi-mecanísticos com duas extensões, conduzindo aos resultados apresentados nas tabelas 4.27 e 4.28.

A figura 4.18 apresenta, de forma gráfica, a árvore de classificação final obtida, enquanto que a tabela 4.28 identifica o conjunto de dados classificados por cada um dos modelos criados.

Tabela 4.25: Comparação entre modelos semi-mecanísticos e o modelo inicial.

Modelo	Estrutura	Número de conjuntos
Base	$-k S$	29
12-1	$-k S + p_1 S^3$	32
13-1	$-k S + p_1 S^{-3}$	23
10-1	$-k S + p_1 S^{\frac{5}{2}}$	6
12-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^3}$	4
11-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{5}{2}}$	2
2-1	$-k S + p_1 S^{\frac{1}{2}}$	2
6-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{3}{2}}}$	2
7-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{3}{2}}$	2
9-1	$-k S + p_1 S^{-2}$	2
10-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{3}{2}}}$	1
2-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{1}{2}}}$	1
3-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{1}{2}}$	1
5-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{-1}}$	1
7-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{-\frac{3}{2}}}$	1
8-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^2}$	1

Neste caso de estudo, utilizámos a metodologia de construção de modelos semi-mecanísticos com um objectivo de classificação de dados associados a modelos explicativos dos mesmos. Esta é uma aplicação para a qual a geração automática de modelos semi-mecanísticos pode ser uma opção muito interessante, pois permite obter com facilidade uma diversidade de estruturas para posterior classificação e interpretação dos resultados.

O estudo efectuado por Bakun é um exemplo do interesse existente na classificação de conjuntos de dados experimentais com base em modelos mecanísticos. Ao utilizarmos a nossa metodologia, para repetir a análise feita por este autor, mas, neste caso, com recurso a modelos semi-mecanísticos, pretendemos validar a adequabilidade da metodologia para este tipo de situação. Os resultados obtidos permitiram-nos identificar duas estruturas matemáticas com uma capacidade de generalização muito superior à estrutura do modelo de Monod, a estrutura cinética simples que

Tabela 4.26: Classificação entre modelos semi-mecanísticos e modelo base com utilização de modelos alternativos.

Modelo	Estrutura	Número de conjuntos
Base	$-k S$	29
12-1	$-k S + p_1 S^3$	39
13-1	$-k S + p_1 S^{-3}$	29
12-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^3}$	4
10-1	$-k S + p_1 S^{\frac{5}{2}}$	3
2-1	$-k S + p_1 S^{\frac{1}{2}}$	1
6-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{3}{2}}}$	1
2-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{\frac{1}{2}}}$	1
3-1	$-k S + p_1 S^{-\frac{1}{2}}$	1
5-2	$\frac{-k S}{1+p_1 S^{-1}}$	1

Tabela 4.27: Frequência de classificação na segunda iteração para o modelo 12-1.

Modelo	Estrutura	Número de conjuntos
12-1	$-k S + p_1 S^3$	23
12-1, 13-1	$-k S + p_1 S^3 + p_2 S^{-3}$	6
12-1, 12-2	$\frac{-k S + p_1 S^3}{1+p_2 S^3}$	2
12-1, 10-2	$\frac{-k S + p_1 S^3}{1+p_2 S^{\frac{5}{2}}}$	1

maior utilização conhece em processos bioquímicos. Tendo em conta que a estrutura de Monod tinha sido identificada como sendo a melhor no estudo de Bakun, consideramos este nosso estudo como um exemplo da importância de utilizar um conjunto alargado de estruturas na pesquisa dos modelos mais adequados. A classificação que efectuámos inclui modelos com vários números de parâmetros, obtidos a partir de um espaço de pesquisa com várias dezenas de modelos. O facto de apenas três modelos, o modelo base com cinética de primeira ordem, o modelo 12-1 e o modelo 13-1, representarem da melhor forma uma parte significativa dos conjuntos de dados, com bastante diversidade, é um resultado interessante decorrente desta aplicação de modelos semi-mecanísticos, enquanto instrumento de classificação.

Tabela 4.28: Frequência de classificação na segunda iteração para o modelo 13-1.

Modelo	Estrutura	Número de conjuntos
13-1	$-k S + p_1 S^{-3}$	19
13-1, 12-1	$-k S + p_1 S^{-3} + p_2 S^3$	3
13-1, 12-2	$\frac{-k S + p_1 S^{-3}}{1 + p_2 S^3}$	2
13-1, 1-1	$-k S + p_1 S^{-3} + p_2$	2
13-1, 2-1	$-k S + p_1 S^{-3} + p_2 S^{\frac{1}{2}}$	1
13-1, 11-1	$-k S + p_1 S^{-3} + p_2 S^{-\frac{5}{2}}$	1

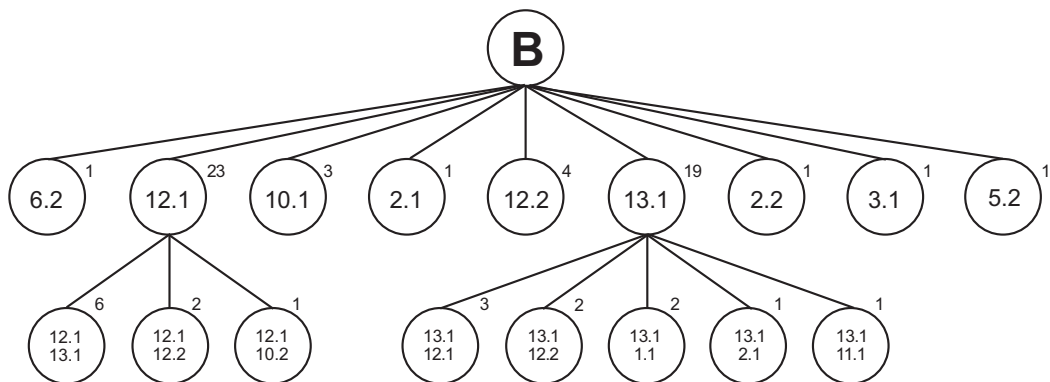


Figura 4.18: Árvore de classificação.

Tabela 4.29: Resultado da classificação (modelos e conjuntos de dados).

Modelo	Conjuntos de dados
Base	3, 6, 7, 9, 13, 22, 29, 35, 40, 41, 46, 48, 49, 57, 58, 62, 64, 66, 68, 69 71, 72, 78, 86, 93, 95, 99, 101, 108
12-1	1, 21, 25, 26, 44, 45, 51, 53, 59, 60, 61, 65, 70, 85, 87, 88, 90, 91, 94, 97, 100, 103, 105
12-1, 13-1	38, 39, 42, 43, 52, 89
12-1, 12-2	63, 74
12-1, 10-2	102
13-1	5, 11, 12, 16, 24, 27, 28, 47, 54, 56, 67, 73, 75, 76, 80, 82, 84, 98, 109
13-1, 12-1	8, 31, 34
13-1, 12-2	17, 30
13-1, 11-1	77
13-1, 2-1	83
10-1	4, 14, 23, 79, 92, 107
12-2	19, 20, 33, 104
2-1	15
2-2	106
3-1	2
5-2	18
6-1	36

4.8. Reactor Williams-Otto

O reactor Williams-Otto corresponde à unidade de reacção de um caso prático utilizado amplamente em estudos de optimização de processos químicos. O modelo original foi proposto por Williams e Otto (1960) e posteriormente modificado por Roberts (1979) e utilizado em vários estudos seguintes (Forbes, 1994; Forbes e Marlin, 1996; Xiong e Jutan, 2003). O reactor que apresentamos neste estudo corresponde ao modelo apresentado por Roberts. Corresponde a um reactor contínuo, agitado, em condições isotérmicas, onde se verifica o seguinte conjunto de reacções:



As correspondentes leis cinéticas são apresentadas em (4.43), onde X_i corresponde à fracção mássica do composto i :

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1 X_A X_B \\r_2 &= k_2 X_B X_C \\r_3 &= k_3 X_C X_P\end{aligned}\tag{4.43}$$

Os valores dos parâmetros cinéticos k_1 , k_2 e k_3 dependem da temperatura T e são obtidos através de equações de Arrhenius (4.44), cujos parâmetros figuram na tabela 4.30:

$$k_i = a_i e^{-b_i/T}\tag{4.44}$$

Os balanços mássicos ao reactor originam o conjunto de equações (4.45), onde F_A e F_B são os caudais mássicos de A e B , F_R o caudal mássico total e M o conteúdo mássico total do reactor, que se considera constante e igual a 2104.7 kg. As equações (4.45), juntamente com (4.43) e (4.44), formam então o modelo mecanístico exacto do sistema em estudo.

Tabela 4.30: Parâmetros da equação de Arrhenius.

	k_1	k_2	k_3
$a(s^{-1})$	1.6599×10^6	7.2117×10^8	2.6745×10^{12}
$b(K)$	6666.7	8333.3	11111.0

$$\begin{aligned}
F_A - F_R X_A - r_1 M &= 0 \\
F_B - F_R X_B - (r_1 + r_2) M &= 0 \\
-F_R X_C + (2r_1 - 2r_2 - r_3) M &= 0 \\
-F_R X_E + 2r_2 M &= 0 \\
-F_R X_G + 1.5r_3 M &= 0 \\
-F_R X_P + (r_2 - 0.5r_3) M &= 0
\end{aligned} \tag{4.45}$$

Este modelo do reactor foi utilizado por Roberts (1979) para determinar valores óptimos de operação no que se refere aos caudais das variáveis de entrada e à temperatura. A optimização foi realizada com base num critério de valor dos produtos finais desejados (E e P) e custos das matérias-primas. A função que representa este lucro é a seguinte:

$$f = 5554.1 F_R X_P + 125.91 F_R X_E - 370.3 F_A - 555.42 F_B \tag{4.46}$$

Com base no critério de optimização apresentado, o modelo tem um valor óptimo de operação (F_B, T) para um dado valor de F_A , sendo que o valor f aumenta com o aumento de F_A . Para valores fixos de $F_A = 1.9 \text{ kg/s}$, algumas condições óptimas de operação no espaço (F_B, T) são apresentadas na tabela 4.31. Os gráficos da figura 4.19 ilustram algumas curvas da superfície da referida função lucro.

Neste estudo, vamos analisar a utilização de modelos aproximados como forma de determinar estas mesmas condições óptimas de funcionamento do reactor Williams-Otto. Com esse objectivo, e tal como nos casos simulados anteriores, o modelo do reactor foi apenas utilizado para gerar um conjunto de dados simulados e para avaliar a qualidade das condições de operação óptimas determinadas pelos modelos

Tabela 4.31: Condições óptimas de operação do reactor.

	$F_A = 1.8$	$F_A = 1.9$	$F_A = 2.0$	$F_A = 2.1$	$F_A = 2.2$
F_B	4.72	4.95	5.19	5.42	5.64
T	362.7	363.3	363.9	364.4	364.9
f	921.5	943.2	963.6	982.6	1000.5

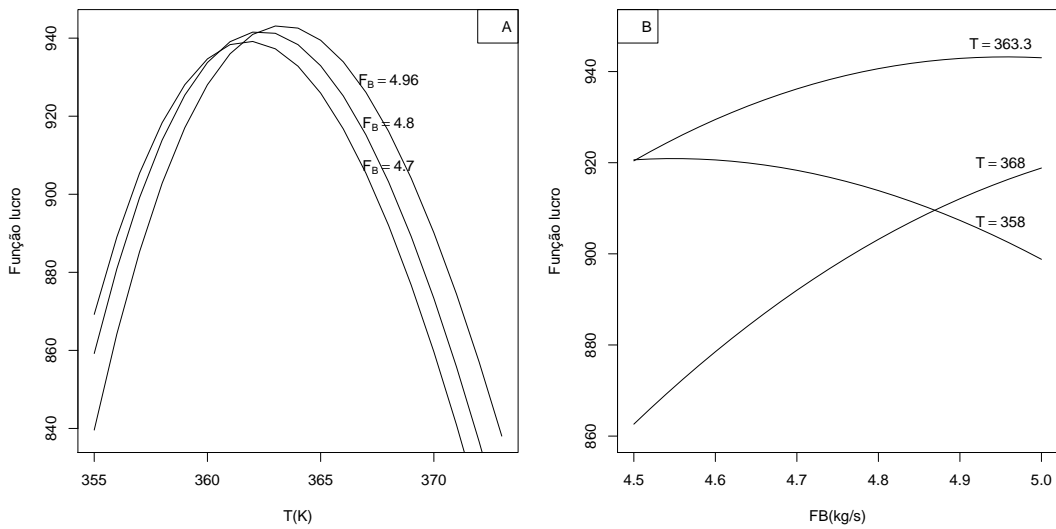


Figura 4.19: Representação da relação entre a função lucro e a temperatura (A) e o caudal (B).

aproximados. O conjunto de dados simulados referido corresponde a 100 conjuntos aleatórios, obtidos para $F_A \in [1.8, 1.9] \text{ kg/s}$, $F_B \in [4.5, 5.0] \text{ kg/s}$ e $T \in [355, 373] \text{ K}$ (apêndice B.7).

4.8.1. Modelo Mecanístico Aproximado I

O primeiro modelo aproximado que vamos utilizar é o modelo proposto por Roberts (1979). Este autor verificou que o sistema reactivo, na zona de funcionamento óptimo, origina pequenas quantidades de C e G . Com base neste facto, propôs uma cinética (4.47) que utiliza apenas uma reacção para representar o sistema:



O modelo aproximado consiste em balanços mássicos a A , B , E e P , uma lei cinética e uma equação de Arrhenius:

$$\begin{aligned}
 F_R &= F_A + F_B \\
 F_A - F_R X_A - rM &= 0 \\
 F_B - F_R X_B - 2rM &= 0 \\
 -F_R X_E + 2rM &= 0 \\
 -F_R X_P + rM &= 0 \\
 r &= kX_A X_B^2 \\
 k &= ae^{-b/T}
 \end{aligned} \tag{4.48}$$

Os parâmetros cinéticos a e b do modelo (4.48) têm que ser determinados com base no conjunto de dados disponíveis. Trata-se de um problema de estimativa de parâmetros para respostas múltiplas (X_E e X_P), do tipo do apresentado na secção 3.2.1. Os valores de desvio padrão dos dados são $\sigma_{X_E} = 0.01372$ e $\sigma_{X_P} = 0.00104$. A resolução do problema conduziu aos valores $a = 0.081 \text{ s}^{-1}$ e $b = 0.3726 \text{ K}$, com um valor de erro de previsão (SQE) de 3461.6. Este modelo não permite efectuar boas previsões da operação do reactor, situação também identificada nos trabalhos de Roberts (1979) e Forbes (1994).

4.8.2. Modelo Empírico

A mesma informação experimental foi usada para desenvolver um modelo empírico do tipo polinomial. Tendo em conta que o intervalo em estudo é reduzido e a superfície de variação bastante suave, a utilização de polinómios de segundo grau deverá ser suficiente para obter um modelo com boa capacidade de previsão. O modelo de regressão obtido (4.49) tem um valor total do quadrado dos erros de previsão (SQE) igual a 8.997, que reflecte, portanto, uma melhoria significativa face ao modelo mecanístico aproximado inicial (4.48):

$$\begin{aligned}
X_E &= a_1 + a_2 F_A + a_3 F_A^2 + a_4 F_B + a_5 F_B^2 + a_6 T_n + a_7 T_n^2 \\
X_P &= b_1 + b_2 F_A + b_3 F_A^2 + b_4 F_B + b_5 F_B^2 + b_6 T_n + b_7 T_n^2
\end{aligned}
\tag{4.49}$$

$$T_n = T/350$$

$$a = [-3.826 \quad 0.044 \quad -0.013 \quad 0.022 \quad -0.002 \quad 7.438 \quad -3.597]^T$$

$$b = [-8.715 \quad 0.330 \quad -0.080 \quad -0.010 \quad -0.002 \quad 15.927 \quad -7.216]^T$$

4.8.3. Modelos Semi-Mecanísticos

O modelo mecanístico (4.48) foi utilizado como modelo mecanístico inicial, que serve de base de partida para o nosso algoritmo. Para a reformulação e construção da super-estrutura híbrida (4.50) não foram utilizadas regras especiais. Nomeadamente os balanços mássicos foram considerados como posições possíveis de extensão tendo em conta que o modelo aproximado não considera a totalidade dos componentes presentes no sistema. O resultado obtido é então o seguinte:

$$\begin{aligned}
F_R &= F_A + F_B & F_R - F_A - F_B + \alpha_1 &= 0 \\
F_A - w_1 - rM &= 0 & F_A - w_1 - rM + \alpha_2 &= 0 \\
F_B - w_2 - 2rM &= 0 & F_B - w_2 - 2rM + \alpha_3 &= 0 \\
-w_3 + 2rM &= 0 & -w_3 + 2rM + \alpha_4 &= 0 \\
-w_4 + rM &= 0 & -w_4 + rM + \alpha_5 &= 0 \\
r - w_7 &= 0 & r - w_7 + \alpha_6 &= 0 \\
k - aw_8 &= 0 & k - aw_8 + \alpha_7 &= 0 \\
w_1 &= F_R X_A & w_1 &= (F_R + \alpha_8)(X_A + \alpha_9)
\end{aligned}
\tag{4.50}$$

$$\begin{array}{ll}
w_2 = F_R X_B & w_2 = (F_R + \alpha_{10})(X_B + \alpha_{11}) \\
w_3 = F_R X_E & w_3 = (F_R + \alpha_{12})(X_E + \alpha_{13}) \\
w_4 = F_R X_P & w_4 = (F_R + \alpha_{14})(X_P + \alpha_{15}) \\
w_5 = X_B^2 & w_5 = (X_B + \alpha_{16})^2 \\
w_6 = k X_A & w_6 = (k + \alpha_{17})(X_A + \alpha_{18}) \\
w_7 = w_6 w_5 & w_7 = (w_6 + \alpha_{19})(w_5 + \alpha_{20}) \\
w_8 = \exp(w_9) & w_8 = \exp(w_9 + \alpha_{21}) \\
w_9 = -b/T & w_9 = \frac{-b}{T + \alpha_{22}}
\end{array}$$

A estratégia de extensões polinomiais foi a primeira utilizada, sendo o conjunto de pesquisa \mathcal{L} constituído pelos termos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{L} = \{ & \mathcal{P}_2(F_R), \mathcal{P}_2(F_A), \mathcal{P}_2(F_B), \mathcal{P}_2(X_A), \mathcal{P}_2(X_B), \mathcal{P}_2(X_E), \mathcal{P}_2(X_P), \\
& \mathcal{P}_2(k), \mathcal{P}_2(r), \mathcal{P}_2(F_R X_A), \mathcal{P}_2(F_R X_B), \mathcal{P}_2(F_R X_E), \\
& \mathcal{P}_2(F_R X_P), \mathcal{P}_2(k X_A)\} \quad (4.51)
\end{aligned}$$

Os resultados obtidos na identificação de estruturas semi-mecanísticas, com duas (SM-2) e três (SM-3) extensões, são apresentados na tabela 4.32.

Tabela 4.32: Modelos semi-mecanísticos identificados.

Modelo	SQE	Extensões
SM-2	7.705	α_1, α_2
SM-3	0.775	$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$
$\alpha_1 = 0.2881 - 2.2173 X_E + 4.8305 X_E^2$ $\alpha_2 = 0.0304 - 0.0695/T_n + 0.0396/T_n^2, \quad T_n = T/350$ $\alpha_3 = -0.1268 - 8.0263 X_A + 30.8223 X_A^2$		

Os dois modelos semi-mecanísticos obtidos apresentam um critério de erro que indica uma qualidade de previsão muito superior à do modelo mecanístico inicial e do modelo empírico.

4.8.4. Optimização do reactor

Os vários modelos aproximados, mecanístico, empírico e semi-mecanísticos, foram utilizados para determinar condições óptimas de operação do reactor, com base no critério de valorização da produção (4.46), para um caudal $F_A = 1.85 \text{ kg/s}$. A tabela 4.33 apresenta os valores alcançados por optimização realizada com cada um dos modelos, bem como os resultados óptimos que correspondem ao modelo exacto. Os valores de f (função lucro) correspondem ao resultado da avaliação do modelo exacto nas condições de operação determinadas a partir de cada uma das estruturas alternativas de modelos.

Tabela 4.33: Resultados da optimização para $F_A = 1.85 \text{ kg/s}$.

Modelo	Função lucro	$F_B \text{ (kg/s)}$	$T \text{ (K)}$
Modelo Exacto	933.5	4.84	362.99
Mecanístico	178.6	5.53	365.17
Empírico	930.1	4.99	362.92
SM-2	813.9	4.70	353.34
SM-3	921.8	4.81	359.99

O modelo empírico permitiu portanto obter condições de operação mais próximas das que correspondem ao modelo exacto. Por outro lado, o modelo mecanístico determina um ponto de operação muito afastado do óptimo exacto. Com a introdução de polinómios de extensão existe uma rápida aproximação às condições óptimas de operação do reactor.

Neste estudo de optimização, o caudal $F_A = 1.85 \text{ kg/s}$ corresponde à identificação de um óptimo dentro do espaço de interpolação dos modelos. Para avaliar a capacidade de optimização dos modelos em extrapolação, o mesmo estudo foi efectuado para determinar condições de operação óptimas para um regime de operação com $F_A = 2.2 \text{ kg/s}$, conduzindo aos resultados apresentados na tabela 4.34.

No cenário de extrapolação, o modelo semi-mecanístico SM-3 passa a ser o modelo que permite obter um melhor resultado de optimização, existindo uma degradação rápida da capacidade de optimização associada ao modelo empírico. Estes resultados são apresentados de forma gráfica na figura 4.20(a), que mostra o valor económico máximo do modelo real e dos modelos empíricos e SM-3, para diferentes níveis de

Tabela 4.34: Resultados da optimização para $F_A = 2.2 \text{ kg/s}$.

Modelo	Função lucro	F_B	T
Modelo Exacto	1000.5	5.64	364.9
Mecanístico	171.6	3.5	380.0
Empírico	962.8	4.96	362.9
SM-2	769.0	5.48	352.8
SM-3	996.4	5.75	364.0

caudais. Verifica-se um desempenho ligeiramente superior do modelo empírico na zona de interpolação, $F_A \in [1.8, 1.9]$, e um desempenho superior do modelo semi-mecanístico na zona de extrapolação, $F_A \in [1.9, 2.2]$. O gráfico 4.20(b) mostra a grande evolução do desempenho do modelo mecanístico decorrente da introdução das referidas extensões.

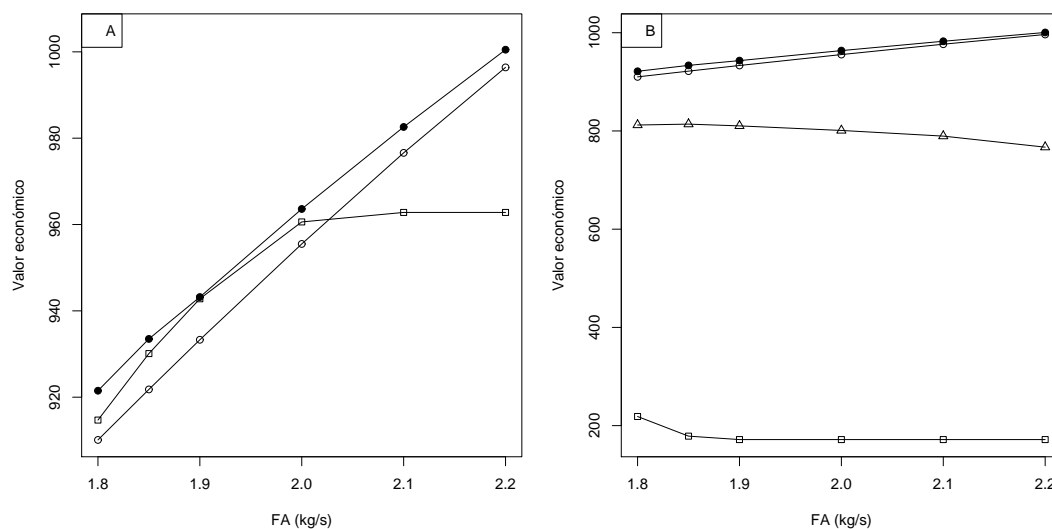


Figura 4.20: Valor económico da optimização (● exacto, □ empírico e ○ SM-3) para o melhor modelo empírico e melhor modelo semi-mecanístico (A) e valor económico da optimização (● exacto, □ mecanístico, △ SM-2, ○ SM-3) para modelo mecanístico e semi-mecanísticos (B).

4.8.5. Modelo Mecanístico Aproximado II

O modelo mecanístico (4.48) não permite obter resultados de optimização satisfatórios. Como tal, para efectuar optimização em tempo real do reactor Williams-

-Otto, Roberts (1979) sugere a utilização de um modelo mecanístico mais complexo, que considera duas reacções e cinco componentes (4.52):



O novo modelo mecanístico, representado pelo conjunto de equações (4.53), corresponde aos balanços mássicos do reactor e respectivas equações cinéticas:

$$\begin{aligned} F_R &= F_A + F_B \\ F_A - F_R X_A - r_1 - r_2 &= 0 \\ F_B - F_R X_B - 2r_1 - r_2 &= 0 \\ -F_R X_E + 2r_1 &= 0 \\ -F_R X_G + 3r_2 &= 0 \\ -F_R X_P + r_1 - r_2 &= 0 \\ r_1 &= k_1 X_A X_B^2 M \\ r_2 &= k_2 X_A X_B X_P M \\ k_1 &= a_1 e^{-b_1/T} \\ k_2 &= a_2 e^{-b_2/T} \end{aligned} \quad (4.53)$$

Este novo modelo tem quatro parâmetros ajustáveis (a_1, a_2, b_1, b_2), que foram determinados por ajuste com o mesmo conjunto de dados e seguindo o mesmo critério, já utilizado para o modelo mecanístico com uma reacção, conduzindo aos resultados apresentados na tabela 4.35.

Este modelo mecanístico com parâmetros ajustados representa com bastante proximidade a informação disponível do conjunto de dados. Como este modelo mecanístico inicial é bastante bom, vamos utilizar para a nossa pesquisa uma estratégia de extensões simples (4.54). A respectiva super-estrutura híbrida (4.56) foi construída segundo os mesmos critérios, usados no exemplo anterior, tendo-se neste caso:

Tabela 4.35: Parâmetros ajustados do modelo mecanístico II.

a_1	7.887×10^7
a_2	1.390×10^{11}
b_1	7868.25
b_2	10621.28
SQE	3.908

$$\mathcal{L} = \{1, F_R, F_A, F_B, X_A, X_B, X_E, X_P, k, r, F_R X_A, F_R X_B, F_R X_E, F_R X_P, k X_A, F_R^2, F_A^2, F_B^2, X_A^2, X_B^2, X_E^2, X_P^2, k^2, r^2, (F_R X_A)^2, (F_R X_B)^2, (F_R X_E)^2, (F_R X_P)^2, (k X_A)^2\} \quad (4.54)$$

$$\begin{aligned} F_R &= F_A + F_B & F_R - F_A - F_B + \alpha_1 &= 0 \\ F_A - w_1 - r_1 - r_2 &= 0 & F_A - w_1 - r_1 - r_2 + \alpha_2 &= 0 \\ F_B - w_2 - 2r_1 - r_2 &= 0 & F_B - w_2 - 2r_1 - r_2 + \alpha_3 &= 0 \\ -w_3 + 2r_1 &= 0 & -w_3 + 2r_1 + \alpha_4 &= 0 \\ -w_4 + 3r_2 &= 0 & -w_4 + 3r_2 + \alpha_5 &= 0 \\ -w_5 + r_1 - r_2 &= 0 & -w_5 + r_1 - r_2 + \alpha_6 &= 0 \\ r_1 &= w_7 M & r_1 &= w_7 M + \alpha_7 \\ r_2 &= w_8 M & r_2 &= w_8 M + \alpha_8 \\ k_1 &= a_1 w_{10} & k_1 &= (a_1 + \alpha_9)(w_{10} + \alpha_{10}) \\ k_2 &= a_2 w_{12} & k_2 &= (a_2 + \alpha_{11})(w_{12} + \alpha_{12}) \\ w_1 &= F_R X_A & w_1 &= (F_R + \alpha_{13})(X_A + \alpha_{14}) \\ w_2 &= F_R X_B & w_2 &= (F_R + \alpha_{15})(X_B + \alpha_{16}) \\ w_3 &= F_R X_E & w_3 &= (F_R + \alpha_{17})(X_E + \alpha_{18}) \\ w_4 &= F_R X_G & w_4 &= (F_R + \alpha_{19})(X_G + \alpha_{20}) \\ w_5 &= F_R X_P & w_5 &= (F_R + \alpha_{21})(X_P + \alpha_{22}) \\ w_6 &= X_B^2 & w_6 &= (X_B + \alpha_{23})^2 \end{aligned} \quad (4.55)$$

$$\begin{array}{ll}
w_7 = k_1 X_A w_6 & w_7 = (k_1 + \alpha_{24})(X_A + \alpha_{25})(w_6 + \alpha_{26}) \\
w_8 = k_2 X_A X_B X_P & w_8 = (k_2 + \alpha_{27})(X_A + \alpha_{28})(X_B + \alpha_{29})(X_P + \alpha_{30}) \\
w_9 = -b_1/T & w_9 = \frac{-b_1 + \alpha_{31}}{T + \alpha_{32}} \\
w_{10} = \exp(w_9) & w_{10} = \exp(w_9 + \alpha_{33}) \\
w_{11} = -b_2/T & w_{11} = \frac{-b_2 + \alpha_{34}}{T + \alpha_{35}} \\
w_{12} = \exp(w_{11}) & w_{12} = \exp(w_{11} + \alpha_{36})
\end{array}$$

Para esta super-estrutura foi identificado um modelo semi-mecanístico com duas extensões (tabela 4.36) como representando a melhor solução.

Tabela 4.36: Modelos semi-mecanísticos identificados.

Modelo	SQE	Extensões
SMII-1	0.225	$\alpha_{14} = 0.1036 X_B^2$ $a_1 = 19.0416, b_1 = 8117.206, a_2 = 2.9698, b_2 = 10824.995$
SMII-2	0.014	$\alpha_{14} = 0.1187 X_B^2, \alpha_{27} = 2.519 \times 10^{-10} T^2$ $a_1 = 19.1608, b_1 = 8108.553, a_2 = 2.9674, b_2 = 10813.599$

Os resultados da optimização efectuada com estes modelos semi-mecanísticos em situação de interpolação são apresentados na tabela 4.37. Tais modelos semi-mecanísticos permitem determinar condições de operação com valores superiores de lucro face aos obtidos através da utilização do modelo empírico. Para este facto contribui de forma importante a qualidade do modelo mecanístico inicial, que com parâmetros ajustados permite obter resultados de optimização com muito boa qualidade.

A tabela 4.38 apresenta os resultados obtidos com modelos semi-mecanísticos para o cenário de extrapolação. Os modelos semi-mecanísticos permitem efectuar uma optimização de grande qualidade, também em extrapolação, sendo que mesmo o modelo mecanístico é superior ao modelo empírico para este efeito.

A figura 4.21 apresenta os desvios das optimizações efectuadas com base nos vários modelos em relação ao valor óptimo, determinado a partir do modelo exacto. Como se pode verificar, o modelo empírico perde qualidade à medida que a optimização se começa a realizar em zonas de extrapolação, enquanto que os modelos semi-

Tabela 4.37: Resultados da optimização para $F_A = 1.85 \text{ kg/s}$.

Modelo	Função lucro	F_B	T
Modelo Exacto	933.5	4.84	362.99
Mecanístico II	916.4	5.35	365.17
Empírico	930.1	4.99	362.92
SMII-1	932.5	4.87	363.15
SMII-2	932.5	4.81	362.76

Tabela 4.38: Resultados da optimização para $F_A = 2.2 \text{ kg/s}$.

Modelo	Função lucro	F_B	T
Modelo Exacto	1000.5	5.64	364.9
Mecanístico II	980.36	6.26	366.9
Empírico	962.8	4.96	362.9
SMII-1	999.91	5.72	364.9
SMII-2	1000.2	5.65	364.6

-mecanísticos e mecanístico possuem boas capacidades de extrapolação estáveis (com erro bastante inferior no caso dos modelos semi-mecanísticos).

Os modelos semi-mecanísticos deste exemplo apresentam uma qualidade de previsão bastante interessante. No entanto, tal facto está muito relacionado com a elevada qualidade do modelo mecanístico utilizado como base da super-estrutura de pesquisa. Mesmo após a optimização do processo com recurso ao modelo mecanístico, tais modelos semi-mecanísticos permitiriam alcançar uma importante melhoria adicional de desempenho económico do processo, face ao óptimo referido.

Estes modelos semi-mecanísticos e os modelos obtidos através da utilização do modelo mecanístico menos rigoroso (modelo com uma única equação química) mostram duas situações em que estes tipos de modelos podem ser importantes. Para situações em que é possível desenvolver bons modelos mecanísticos, uma optimização com base num modelo mais rigoroso pode permitir alcançar ganhos de produtividade. Por outro lado, quando os modelos mecanísticos são apenas aproximados, a evolução efectuada pode permitir obter modelos semi-mecanísticos de qualidade adequada e

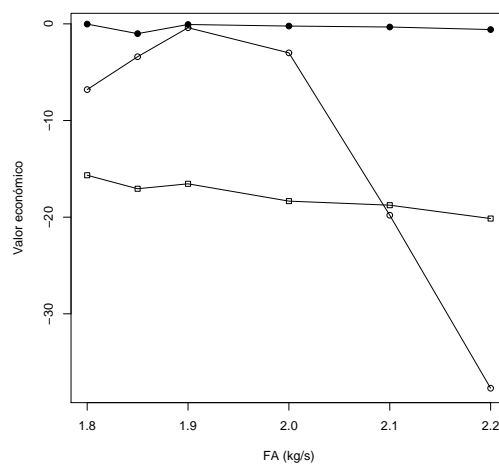


Figura 4.21: Desvios face ao valor económico óptimo (○ empírico, ○ Mecanístico e ● SMII-1).

ganhos significativos decorrentes da utilização de técnicas de otimização sobre os mesmos.

4.9. Pirólise do Argilito Petrolífero

Neste caso prático abordamos o processo de identificação da cinética de uma reacção de pirólise, cujo objectivo consiste na extracção de compostos orgânicos a partir de um material rochoso.

A determinação da cinética do processo de pirólise em apreço foi realizada por Bates e Watts (1988), com base em resultados de estudos anteriores (Ziegel e Gorman, 1980; Hubbard e Robinson, 1950).

O processo consiste no aquecimento de uma rocha argilosa (argilito petrolífero), que contém componentes (querogénio) ligados estruturalmente às suas paredes. Com o aquecimento verifica-se a decomposição do composto aromático em óleo, betume e produtos secundários (compostos orgânicos e gases leves).

O modelo cinético proposto compreende a decomposição, através de cinéticas de primeira ordem, do querogénio (A) em betume (B) e em óleo (C), e da decomposição do betume em óleo (C) e em produtos secundários (D).

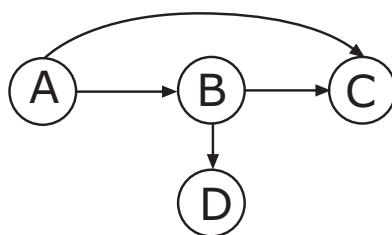


Figura 4.22: Sistema proposto para as reacções químicas da pirólise.

Com base neste modelo, e em parâmetros cinéticos definidos pela relação de Arrhenius, os autores apresentam o correspondente modelo dinâmico do processo de decomposição:

$$\begin{aligned}
\frac{dA}{dt} &= -r_1 - r_4 & r_1 &= k_1 A \\
\frac{dB}{dt} &= r_1 - r_2 - r_3 & r_2 &= k_2 B \\
\frac{dC}{dt} &= r_4 + r_2 & r_3 &= k_3 B \\
&& r_4 &= k_4 A \\
&& k_1 &= a_1 e^{\frac{b_1}{RT}} \\
&& k_2 &= a_2 e^{\frac{b_2}{RT}} \\
&& k_3 &= a_3 e^{\frac{b_3}{RT}} \\
&& k_4 &= a_4 e^{\frac{b_4}{RT}}
\end{aligned} \tag{4.56}$$

A informação experimental disponível cobre medições das quantidades de B e C para vários processos de decomposição realizados a diferentes temperaturas (mantidas constantes ao longo da experiência), apresentadas no apêndice B.9.

A tabela 4.39 apresenta o valor do critério de erro (*SQE*) e os resultados obtidos a partir da nossa implementação do modelo (4.56), e que correspondem, com pequena variação, aos obtidos por Bates e Watts (1988). O valor de *R* corresponde à constante de gases perfeitos 1.987 (*cal/molK*).

Tabela 4.39: Parâmetros do modelo mecanístico inicial.

a_1	0.1466 <i>min</i> ⁻¹
a_2	0.1025 <i>min</i> ⁻¹
a_3	0.1113 <i>min</i> ⁻¹
a_4	0.0486 <i>min</i> ⁻¹
b_1	38.14 <i>cal/mol</i>
b_2	34.25 <i>cal/mol</i>
b_3	34.41 <i>cal/mol</i>
b_4	36.13 <i>cal/mol</i>
SQE	2081.95

Os resultados de previsão do modelo com parâmetros ajustados são apresentados nas figuras 4.23 e 4.24 (os tempos de atraso foram excluídos dos perfis, por não serem aqui relevantes). A conclusão final de Bates e Watts (1988) sobre este modelo refere

a incapacidade da estrutura do modelo para representar a informação experimental. No entanto, os autores não sugerem nenhuma estrutura alternativa para esse efeito.

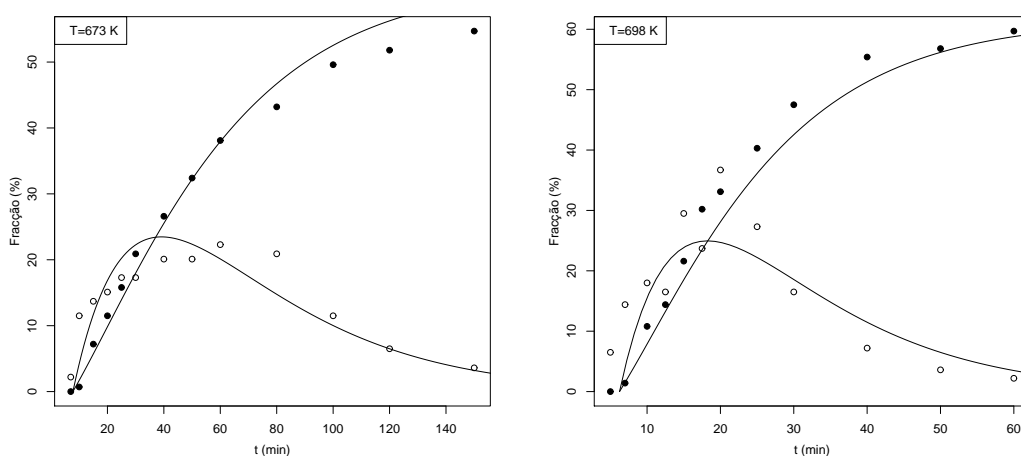


Figura 4.23: Resultados experimentais e previsões do modelo mecanístico inicial para o processo de pirólise.

4.9.1. Pesquisa de um modelo semi-mecanístico

Através da metodologia por nós desenvolvida iremos procurar encontrar um modelo semi-mecanístico que melhore a capacidade de previsão do modelo mecanístico inicial (4.56). A primeira fase deste esforço consiste na reformulação do modelo e criação da correspondente super-estrutura (4.57). Na referida reformulação utilizámos a variável neutra, de modo a obter posições de extensão nos denominadores das expressões cinéticas, tal como referido na secção 2.6:

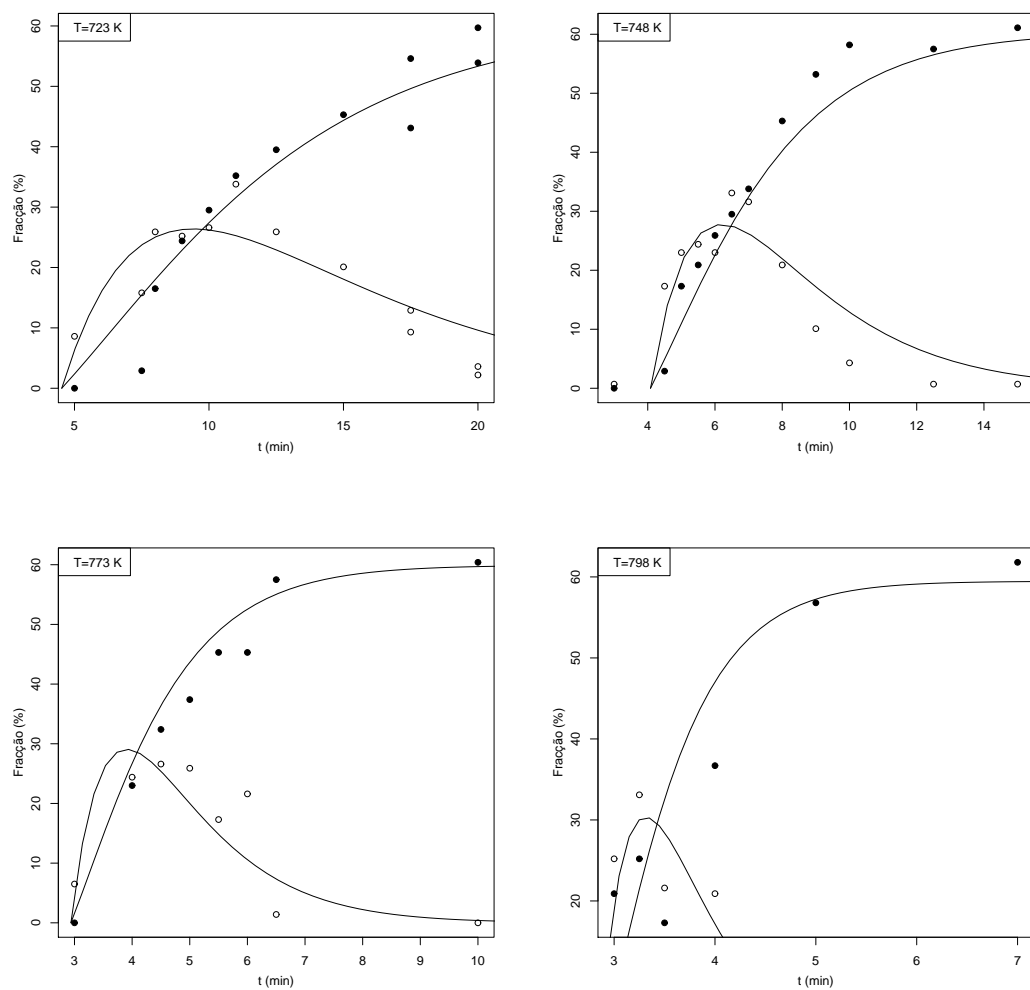


Figura 4.24: Resultados experimentais e previsões do modelo inicial mecanístico para o processo de pirólise (cont.).

$$\begin{aligned}
\frac{dA}{dt} &= -r_1 - r_4 \\
\frac{dB}{dt} &= r_1 - r_2 - r_3 \\
\frac{dC}{dt} &= r_4 + r_2 \\
r_1 &= k_1 A \\
r_2 &= k_2 B \\
r_3 &= k_3 B \\
r_4 &= k_4 A \\
k_1 &= a_1 w_1 \\
w_1 &= \exp(w_2) \\
w_2 &= \frac{b_1}{T} \\
k_2 &= a_2 w_3 \\
w_3 &= \exp(w_4) \\
w_4 &= \frac{b_2}{T} \\
k_3 &= a_3 w_5 \\
w_5 &= \exp(w_6) \\
w_6 &= \frac{b_3}{T} \\
k_4 &= a_4 w_7 \\
w_7 &= \exp(w_8) \\
w_8 &= \frac{b_4}{T}
\end{aligned}
\qquad
\begin{aligned}
\frac{dA}{dt} &= -r_1 - r_4 + \alpha_1 \\
\frac{dB}{dt} &= r_1 - r_2 - r_3 + \alpha_2 \\
\frac{dC}{dt} &= r_4 + r_2 + \alpha_3 \\
r_1 &= \frac{(k_1 + \alpha_4)(A + \alpha_5)}{1 + \alpha_6} \\
r_2 &= \frac{(k_2 + \alpha_7)(B + \alpha_8)}{1 + \alpha_9} \\
r_3 &= \frac{(k_3 + \alpha_{10})(B + \alpha_{11})}{1 + \alpha_{12}} \\
r_4 &= \frac{(k_4 + \alpha_{13})(A + \alpha_{14})}{1 + \alpha_{15}} \\
k_1 &= (a_1 + \alpha_{16})(w_1 + \alpha_{17}) \\
w_1 &= \exp(w_2 + \alpha_{18}) \\
w_2 &= \frac{b_1 + \alpha_{19}}{T + \alpha_{20}} \\
k_2 &= (a_2 + \alpha_{21})(w_3 + \alpha_{22}) \\
w_3 &= \exp(w_4 + \alpha_{23}) \\
w_4 &= \frac{b_2 + \alpha_{24}}{T + \alpha_{25}} \\
k_3 &= (a_3 + \alpha_{26})(w_5 + \alpha_{27}) \\
w_5 &= \exp(w_6 + \alpha_{28}) \\
w_6 &= \frac{b_3 + \alpha_{29}}{T + \alpha_{30}} \\
k_4 &= (a_4 + \alpha_{31})(w_7 + \alpha_{32}) \\
w_7 &= \exp(w_8 + \alpha_{33}) \\
w_8 &= \frac{b_4 + \alpha_{34}}{T + \alpha_{35}}
\end{aligned} \tag{4.57}$$

O conjunto de termos utilizado na pesquisa consistiu em polinómios de segundo grau das variáveis A , B , C , T e $1/T$.

O modelo semi-mecanístico identificado (SM-2) apresenta duas extensões e um valor de erro bastante inferior (50%) ao erro do modelo mecanístico original. O melhor modelo com uma extensão também permite alcançar uma boa redução do erro de previsão. Ambos os modelos são apresentados na tabela 4.40. O sistema de equações

(4.58) apresenta o modelo SM-2 no espaço original das variáveis.

Tabela 4.40: Modelos semi-mecanísticos identificados.

Modelo	SQE	Extensões
SM-1	1328.68	$\alpha_4 = 0.22595 - 0.02894 B + 0.00093 B^2$ $a_1 = 0.11368, a_2 = 0.11330, a_3 = 0.12209, a_4 = 0.04839$ $b_1 = 42.5557, b_2 = 32.1233, b_3 = 30.2760, b_4 = 35.7205$
SM-2	1083.44	$\alpha_4 = 0.31628 - 0.04005 B + 0.00127 B^2$ $\alpha_{13} = -0.008437 + 0.000563 C - 0.000024 C^2$ $a_1 = 0.10673, a_2 = 0.12183, a_3 = 0.11861, a_4 = 0.05802$ $b_1 = 42.7793, b_2 = 31.6926, b_3 = 31.6498, b_4 = 27.7242$

$$\begin{aligned}
\frac{dA}{dt} &= -r_1 - r_4 \\
\frac{dB}{dt} &= r_1 - r_2 - r_3 \\
\frac{dC}{dt} &= r_4 + r_2 \\
r_1 &= (k_1 + p_1 + p_2 B + p_3 B^2) A \\
r_2 &= k_2 B \\
r_3 &= k_3 B \\
r_4 &= (k_4 + p_4 + p_5 C + p_6 C^2) A \\
k_1 &= a_1 e^{\frac{b_1}{T}} \\
k_2 &= a_2 e^{\frac{b_2}{T}} \\
k_3 &= a_3 e^{\frac{b_3}{T}} \\
k_4 &= a_4 e^{\frac{b_4}{T}}
\end{aligned} \tag{4.58}$$

Os resultados de previsão do modelo semi-mecanístico assim definido são apresentados nas figuras 4.25 e 4.26. Como se pode constatar, este modelo continua a não representar de forma totalmente correcta a informação experimental disponível. O modelo semi-mecanístico consegue alcançar um ajuste de melhor qualidade para algumas zonas dos perfis de concentração e uma correspondente redução do erro de previsão. Por outro lado, é curiosa a evolução do modelo, no sentido de diferenciar a

cinética de decomposição de B em duas fases na zona de baixas temperaturas (existem dois pontos de inflexão para o perfil de B nos gráficos correspondentes a baixas temperaturas). Esta capacidade explicativa adicional é interessante de um ponto de vista qualitativo, permitindo suportar uma interpretação dos fenômenos químicos subjacentes ao respectivo sistema.

Neste caso de estudo, que tem os atractivos e problemas relacionados com informação experimental, obtivemos um modelo semi-mecanístico que apresenta um erro de previsão bastante inferior ao do modelo original, e alguma informação qualitativa relevante na forma de novos pontos de inflexão sugerida para alguns perfis de concentração.

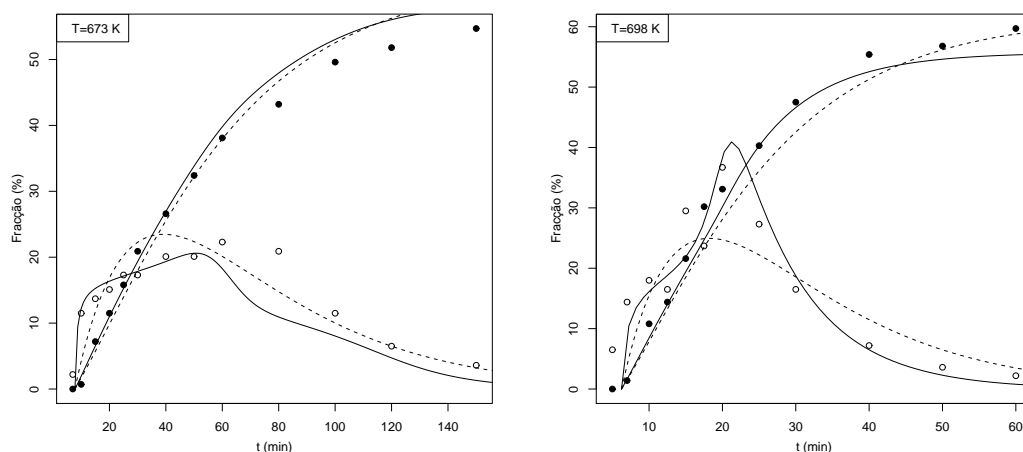


Figura 4.25: Dados experimentais, modelo mecanístico (tracejado) e modelo semi-mecanístico com duas extensões (contínuo).

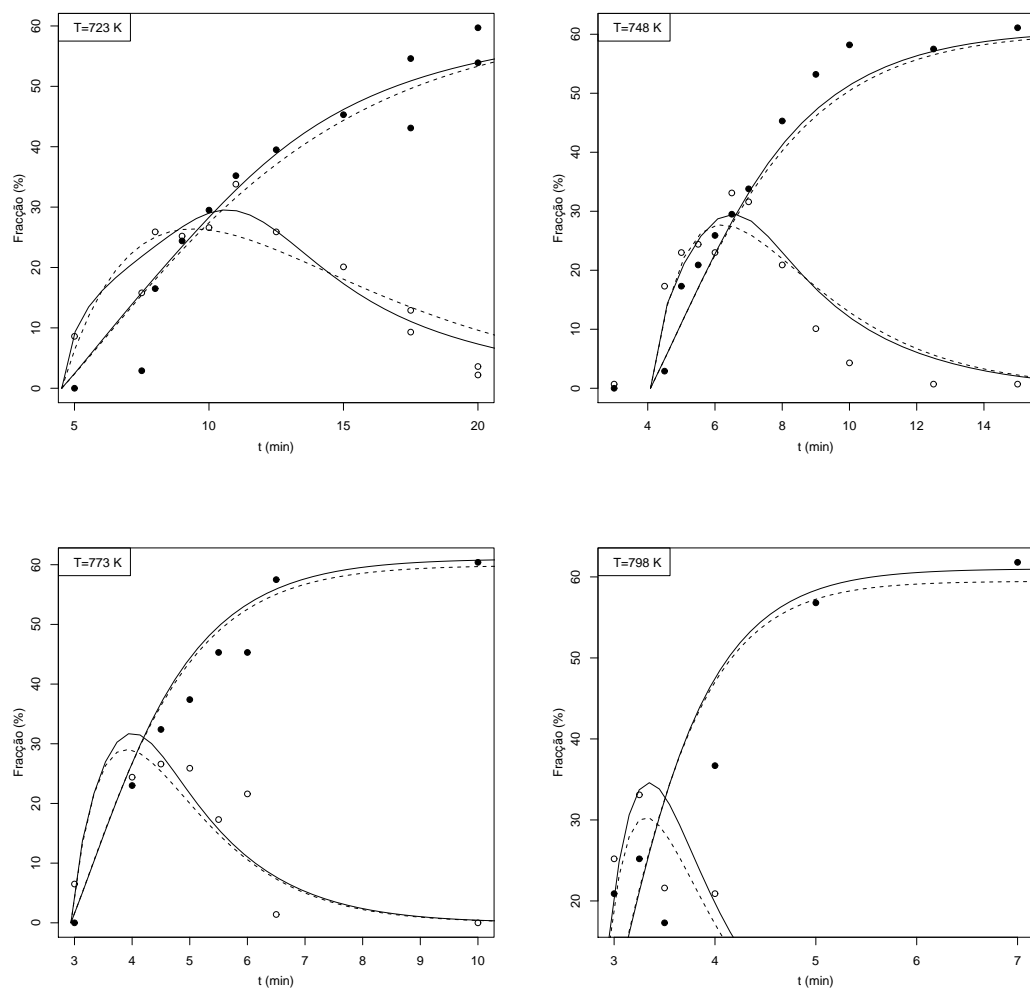


Figura 4.26: Dados experimentais, modelo mecanístico (tracejado) e modelo semi-mecanístico com duas extensões (contínuo) (cont.).

4.10. Processo Williams-Otto

Neste último caso prático descrevemos a utilização de modelos semi-mecanísticos no contexto de um processo de fabrico com várias unidades e recirculação de correntes. O processo que escolhemos é o sistema Williams-Otto, do qual já foi estudado isoladamente o reactor, na secção 4.8. Este caso prático foi proposto originalmente por Williams e Otto (1960) para servir de referência em estudos de controlo automático de processos químicos. O modelo foi posteriormente modificado e utilizado em optimização de projecto (Dibella e Stevens, 1965) e de operação (Roberts, 1979; Forbes et al., 1994; Forbes, 1994). Os valores e unidades de medida empregues correspondem aos do estudo original, tal como documentado por Ray e Szekely (1973), por forma a facilitar a comparação de resultados.

À semelhança dos casos de estudo anteriores, recorreremos a simulação para gerar conjuntos de dados operatórios, e iremos apresentar modelos mecanísticos exactos e modelos mecanísticos aproximados para o processo Williams-Otto. O caso prático original apenas apresenta um modelo matemático do processo, mas estudos posteriores (Roberts (1979) e Forbes (1994)) adicionaram novos modelos, que permitem cobrir diferentes graus de complexidade. No caso do reactor, utilizaremos aqui o modelo original como modelo exacto e os modelos aproximados com uma e duas reacções propostos por Roberts e estudados na secção 4.8. No caso da coluna de destilação, o modelo do caso prático original foi substituído por um novo modelo mais rigoroso da coluna de destilação, seguindo uma estratégia semelhante à proposta por Forbes (1994).

4.10.1. Sistema Williams-Otto

O processo corresponde a um sistema composto por um reactor, um decantador, uma coluna de destilação, uma purga e uma corrente de recirculação (figura 4.27).

O reactor recebe duas correntes de entrada de compostos puros, A e B . Neste equipamento tem lugar o seguinte conjunto de reacções:

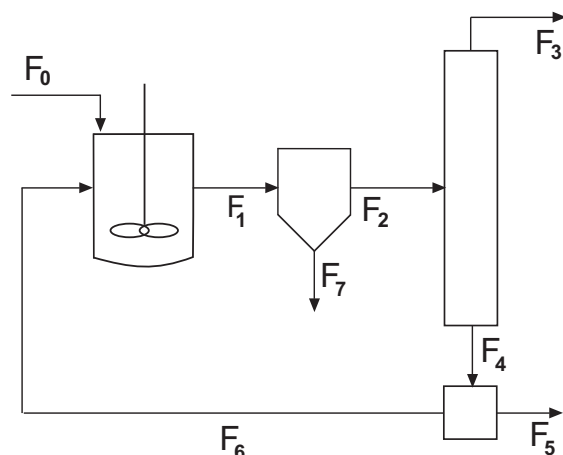


Figura 4.27: Diagrama do processo Williams-Otto.



com as cinéticas de reacção apresentadas na secção 4.8 (as constantes cinéticas da expressão de Arrhenius são as enumeradas na tabela 4.41).

Tabela 4.41: Parâmetros da equação de Arrhenius.

	k_1	k_2	k_3
$a(hr)$	5.9755×10^9	2.5962×10^{12}	9.6283×10^{15}
$b(R)$	12000	15000	20000

No decantador tem lugar a separação do composto G na corrente de saída do reactor, enquanto que a coluna de destilação separa o produto final P dos restantes componentes. Uma parte do resíduo da coluna de destilação é reenviado para o reactor, sendo o restante retirado na purga.

Do ponto de vista económico, os compostos A e B são matérias-primas e, como tal, têm um custo associado. Os compostos C e E são produtos secundários, sem valor de

mercado. No entanto, a corrente de purga, onde estes compostos são retirados, pode ser usada como combustível e possui um valor económico associado a essa utilização. O composto G , retirado no decantador, representa um efluente que possui um custo associado ao seu tratamento. Por fim, o composto P é o produto final, com um valor de mercado associado. A tabela 4.42 apresenta os dados económicos referentes aos compostos apresentados.

Tabela 4.42: Dados económicos do processo Williams-Otto.

Composto	Valor (\$/lb)
A	-0.02
B	-0.03
G	-0.01
P	0.3
purga	0.0068

A avaliação económica do processo inclui vários termos, que correspondem aos vários proveitos e custos relevantes (tabela 4.43).

Tabela 4.43: Custos de operação do processo Williams-Otto (\$/hora).

Vendas	$0.3 F_3 + 0.0068 F_5$
Matérias-primas	$0.02 F_0(A) + 0.03 F_0(B)$
Tratamento de efluentes	$0.01 F_7$
Custo de operação	$2.643 \times 10^{-4} F_6$
Custos administrativos	12.4% das vendas
f	$0.3 F_3 + 0.0068 F_5 - 0.02 F_0(A) - 0.03 F_0(B) - 0.01 F_7 - 2.643 \times 10^{-4} F_6 - 0.124 (0.3 F_3 + 0.0068 F_5)$

Reactor

O modelo do reactor é obtido através de balanços mássicos e expressões cinéticas, tal como apresentado na secção 4.8, com a diferença deste modelo incluir agora uma nova entrada, correspondente à corrente de recirculação:

$$\begin{aligned}
F_0^A + F_6^A - F_1 X_A - r_1 &= 0 \\
F_0^B + F_6^B - F_1 X_B - r_1 - r_2 &= 0 \\
F_6^C - F_1 X_C + 2 r_1 - 2 r_2 - r_3 &= 0 \\
F_6^E - F_1 X_E + 2 r_2 &= 0 \\
F_6^G - F_1 X_G + 1.5 r_3 &= 0 \\
F_6^P - F_1 X_P + r_2 - 0.5 r_3 &= 0 \tag{4.60} \\
r_1 &= k_1 X_A X_B M \\
r_2 &= k_2 X_B X_C M \\
r_3 &= k_3 X_C X_P M \\
k_1 &= a_1 e^{-b_1/T} \\
k_2 &= a_2 e^{-b_2/T} \\
k_3 &= a_3 e^{-b_3/T}
\end{aligned}$$

onde as variáveis F_i representam os caudais mássicos das correntes segundo os índices apresentados na figura 4.27, F_0^A o caudal mássico de A na corrente F_0 , e os restantes símbolos apresentam o mesmo significado do modelo do reactor apresentado na secção 4.8. O conteúdo mássico do reactor, M , é considerado constante e igual a 3000 *lb*.

Decantador

O modelo considerado para o decantador considera separação total de G (4.61):

$$\begin{aligned}
F_2^j &= F_1^j \quad j = A, B, C, E, P \\
F_2^G &= 0 \\
F_7^j &= 0 \quad j = A, B, C, E, P \\
F_7^G &= F_1^G
\end{aligned} \tag{4.61}$$

Coluna de Destilação

A coluna de destilação proposta no sistema Williams e Otto considera um destilado com o produto final P puro, e uma saída de resíduo correspondente à concentração

de um azeótropo entre P e E , em que o primeiro existe numa fracção de 10% em massa do segundo:

$$\begin{aligned}
 F_3^j &= 0 \quad j = A, B, C, E, G \\
 F_4^j &= F_2^j \quad j = A, B, C, E, G \\
 F_3^P &= 0.1F_2^E \\
 F_4^P &= F_2^P - 0.1F_2^E
 \end{aligned} \tag{4.62}$$

O modelo (4.62) é um modelo muito simples da operação de destilação. Para esta unidade, optámos por implementar um modelo de destilação com as considerações seguintes:

- modelo de pratos em equilíbrio;
- modelo pseudo-binário: separação de P e de um pseudo composto Q que corresponde ao conjunto dos outros componentes da mistura e que se consideram com iguais características de equilíbrio;
- volatilidade relativa com variação linear ao longo da coluna.

As equações do modelo matemático desenvolvido com base nestes pressupostos, para uma coluna com 10 pratos, um condensador total e um revaporizador de equilíbrio, são as apresentadas na tabela 4.44.

No modelo da coluna, F representa o caudal da corrente de entrada, que se considera estar na fase líquida, D o caudal de saída no topo, W o caudal de saída na base, V o caudal de vapor dentro da coluna, L o caudal de líquido que desce dentro da coluna até ao prato da alimentação, LF o caudal de líquido que desce a partir do prato da alimentação, α a volatilidade relativa, r_r a razão de refluxo, x_i a fracção de P no líquido e y_i no vapor. As variáveis x_f , x_d e x_w são fracções de P respectivamente na alimentação, no topo e na base da coluna.

Os parâmetros do modelo da coluna foram escolhidos para reproduzirem aproximadamente os resultados do modelo simples da formulação original, sendo apresentados na tabela 4.45.

As correntes de entrada e de saída da coluna têm ainda que ser convertidas, visto estarmos a utilizar um modelo pseudo-binário:

Tabela 4.44: Modelo da coluna de destilação.

Balanços mássicos totais	$F = D + W$ $V = L + D$ $LF = F + L$ $L = r_r D$
Balanço parcial global	$x_f F = x_d D + x_w W$
Condensador total	$x_0 = x_d$ $y_1 = x_d$
Balanço parcial aos pratos do topo	$(x_0 - x_1) L = (y_1 - y_2) V$ $(x_1 - x_2) L = (y_2 - y_3) V$ $(x_2 - x_3) L = (y_3 - y_4) V$ $(x_3 - x_4) L = (y_4 - y_5) V$ $(x_4 - x_5) L = (y_5 - y_6) V$ $(x_5 - x_6) L = (y_6 - y_7) V$ $(x_6 - x_7) L = (y_7 - y_8) V$ $(x_7 - x_8) L = (y_8 - y_9) V$
Balanço parcial na alimentação	$x_8 L - x_9 LF + x_f F = (y_9 - y_{10}) V$
Balanço parcial aos pratos da base	$(x_9 - x_{10}) LF = (y_9 - y_{11}) V$
Balanço no revaporizador	$x_{10} LF = y_{11} V + x_{11} W$ $x_{11} = x_w$
Equilíbrio ($i = 1, \dots, 11$)	$\frac{\alpha_i x_i}{1 + (\alpha_i - 1)x_i}$
Volatilidade relativa ($i = 1, \dots, 11$)	$\alpha_i = a_i + b$

$$\begin{aligned}
 F &= \sum_j F_2^j \\
 x_f &= F_2^P / F \\
 F_3^j &= \frac{(1 - x_d) D F_2^j}{F_2^A + F_2^B + F_2^C + F_2^E + F_2^G} \quad j = A, B, C, E, G \\
 F_3^P &= x_d D \\
 F_4^j &= \frac{(1 - x_w) W F_2^j}{F_2^A + F_2^B + F_2^C + F_2^E + F_2^G} \quad j = A, B, C, E, G \\
 F_4^P &= x_w W
 \end{aligned} \tag{4.63}$$

Tabela 4.45: Parâmetros do modelo da coluna de destilação.

N	10	Número de pratos
r_r	15	Razão de refluxo
a	-0.35	modelo linear da volatilidade
b	5.35	modelo linear da volatilidade

Para representar as condições do azeótropo existente foi ainda adicionada uma restrição ao modelo da coluna de destilação. Esta restrição fixa o valor da concentração de saída da coluna x_w para o valor do azeótropo de 10% em massa entre P e E .

$$x_w = \frac{0.1F_4^E}{F_4^A + F_4^B + F_4^C + 1.1F_4^E} \quad (4.64)$$

Purga

Parte da corrente na base da coluna é retirada do processo através de uma purga. O modelo deste equipamento consiste num conjunto de balanços mássicos (4.65), onde Φ representa a fracção retirada.

$$F_5^j = \Phi F_4^j \quad j = A, B, C, E, G, P \quad (4.65)$$

$$F_6^j = (1 - \Phi)F_4^j \quad j = A, B, C, E, G, P \quad (4.66)$$

Resultados da optimização do processo

A tabela 4.46 apresenta um resumo do número de equações e variáveis do modelo completo, considerando o modelo mais complexo da destilação. Para simular este modelo é necessário fixar quatro das variáveis, de modo a ter um sistema com o mesmo número de variáveis e equações. Do mesmo modo, a operação do processo pode ser optimizada através da determinação dos valores destes quatro graus de liberdade do sistema.

Tabela 4.46: Resumo do modelo completo.

Equações	89	
Parâmetros	10	$r, a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, a, b, M$
Variáveis	93	$x_i, y_i, \alpha_i, k_1, k_2, k_3, r_1, r_2, r_3, T, \Phi, x_w, x_d, x_f, F, L, FL, D$ $W, V, X_A, X_B, X_C, X_E, X_G, X_P$

O modelo do processo, considerando o modelo mais simples para a destilação, apresenta os mesmos quatro graus de liberdade. O objectivo da optimização consiste em determinar os valores de operação para F_0^A , F_0^B , T e Φ que maximizam o lucro, definido pelo critério apresentado na tabela 4.43. Os resultados óptimos são apresentados na tabela 4.47 para o modelo original e o modelo alternativo que propomos (com o modelo mais evoluído para a coluna de destilação). Os resultados na primeira coluna da tabela correspondem aos resultados de Ray e Szekely (1973), que reproduzem os resultados de Williams e Otto (1960). Estes resultados permitiram-nos validar com sucesso a implementação efectuada do modelo original, e mostram que o nosso modelo da coluna de destilação não altera significativamente os resultados de optimização do problema original. Em ambos os casos, os valores de F_0^B determinados encontram-se no limite superior do intervalo admitido para esta variável.

Tabela 4.47: Condições óptimas de operação.

Variável	Modelo Original	Modelo Proposto
F_0^A (lb/hr)	12950.96	12954.2078
F_0^B (lb/hr)	28380.0	28380.0
T (R)	653.71	653.669
Φ	0.0985	0.09835
f	244.448	244.595

Em resumo, o modelo que vamos considerar como modelo mecanístico exacto do processo, é o proposto por Williams e Otto, com uma única alteração, que consiste na utilização de um modelo mais rigoroso para a coluna de destilação. Este modelo exacto é apenas usado para gerar um conjunto de dados operatórios simulados e avaliar o valor económico das condições óptimas determinadas a partir de

vários outros modelos. Tal como noutros casos práticos anteriores, todas as tarefas de optimização são realizadas tendo por base modelos mecanísticos aproximados, pressupondo que o modelo exacto é naturalmente desconhecido.

4.10.2. Geração do conjunto de dados simulados

O conjunto de dados operatórios que iremos utilizar foi obtido através de 100 simulações, com variações aleatórias das variáveis T , Φ , F_0^A e F_0^B , dentro das seguintes gamas de variação:

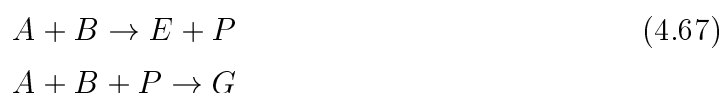
- $T \in [638, 670] R$
- $\Phi \in [0.093, 0.103]$
- $F_0^A \in [12675, 13325] lb/h$
- $F_0^B \in [27000, 28400] lb/h$

Os valores assim obtidos encontram-se disponíveis no Anexo B.10.

4.10.3. Modelos aproximados

Para representarmos o processo, supondo desconhecimento do modelo exacto, vamos utilizar dois modelos aproximados do reactor e um modelo aproximado da coluna de destilação.

No caso do reactor, vamos voltar a utilizar as aproximações propostas por Roberts (1979) e que fazem parte do estudo da secção 4.8. O primeiro modelo aproximado corresponde ao modelo que considera apenas duas reacções químicas:



Nestas condições, as equações que representam o reactor (4.68) incluem um novo parâmetro, γ_C , que corresponde à geração do composto C , e que não está incluído no sistema reaccional.

$$\begin{aligned}
F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 - r_2 &= 0 \\
F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 - r_2 &= 0 \\
F_6^C - F_1^C + \gamma_C &= 0 \\
F_6^E - F_1^E + 2r_1 &= 0 \\
F_6^G - F_1^G + 3r_2 &= 0 \\
F_6^P - F_1^P + r_1 - r_2 &= 0 \\
r_1 &= k_1 X_A X_B^2 M \\
r_2 &= k_2 X_A X_B X_P M \\
k_1 &= a_1 e^{-b_1/T} \\
k_2 &= a_2 e^{-b_2/T}
\end{aligned} \tag{4.68}$$

Este modelo do reactor, que vamos denominar por *reactor I*, é um modelo que permite obter uma boa aproximação do modelo completo com três reacções, tal como foi demonstrado na secção 4.8.

Um outro modelo do reactor, *reactor II*, considera apenas uma reacção química, $A + B \rightarrow E + P$, e como tal adicionámos dois termos constantes de produção γ_C e γ_G , conduzindo à estrutura:

$$\begin{aligned}
F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 &= 0 \\
F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 &= 0 \\
F_6^C - F_1^C + \gamma_C &= 0 \\
F_6^E - F_1^E + 2r_1 &= 0 \\
F_6^G - F_1^G + \gamma_G &= 0 \\
F_6^P - F_1^P + r_1 &= 0 \\
r_1 &= k_1 X_A X_B^2 M \\
k_1 &= a_1 e^{-b_1/T}
\end{aligned} \tag{4.69}$$

Este segundo modelo do reactor apresenta um erro de previsão bastante superior ao do modelo com duas equações, sendo o desajuste demasiado elevado para algumas utilizações de optimização, tal como foi referido igualmente na secção 4.8.

O modelo aproximado proposto para a coluna de destilação consiste na equação de Smoker modificada (Forbes, 1994; Jafarey et al., 1979):

$$N = \frac{\log\left(\frac{x_d(1-x_w)}{(1-x_d)x_w}\right)}{\log\left(\frac{\alpha}{\sqrt{1+\frac{1}{r_r x_f}}}\right)} \quad (4.70)$$

em que N representa o número de andares ideais da coluna, r_r a razão de refluxo, α a volatilidade relativa e x_f , x_d e x_w a fracção de P na alimentação, topo e base da coluna, respectivamente. A equação (4.70), juntamente com um balanço mássico parcial e total, permite determinar os caudais de topo e base, F_3 e F_4 , e a fracção de P no topo. A fracção de P na base é definida à partida pelas condições do azeótropo, do mesmo modo que para o modelo exacto. O conjunto completo de equações que definem o modelo aproximado de destilação, é então:

$$\begin{aligned} x_f &= F_2^P / F_2 \\ x_w &= \frac{0.1F_4^E}{F_4^A + F_4^B + F_4^C + 1.1F_4^E} \\ F_2 &= F_3 + F_4 \\ x_f F_2 &= x_d F_3 + x_w F_4 \\ N &= \frac{\log\left(\frac{x_d(1-x_w)}{(1-x_d)x_w}\right)}{\log\left(\frac{\alpha}{\sqrt{1+\frac{1}{r_r x_f}}}\right)} \quad (4.71) \\ F_3^j &= (1 - x_d) F_3 \frac{F_2^j}{F_2^A + F_2^B + F_2^C + F_2^E + F_2^G} \quad j = A, B, C, E, G \\ F_3^P &= x_d F_3 \\ F_4^j &= (1 - x_w) F_4 \frac{F_2^j}{F_2^A + F_2^B + F_2^C + F_2^E + F_2^G} \quad j = A, B, C, E, G \\ F_4^P &= x_w F_4 \end{aligned}$$

A purga e o decantador são representados no modelo aproximado da mesma forma que no modelo exacto. Como resultado da adopção de dois modelos aproximados, propostos para o reactor, obtemos assim outros tantos modelos mecanísticos aproximados para o processo Williams-Otto:

- Modelo *mecanístico I*, que utiliza o modelo aproximado da coluna e o modelo aproximado *reactor I*.

- Modelo *mecanístico II*, que utiliza o modelo aproximado da coluna e o modelo aproximado *reactor II*.

Modelo Mecanístico I

O modelo mecanístico I é um modelo cujos parâmetros do reactor, a_1 , a_2 , b_1 , b_2 e γ_C , e o parâmetro da coluna, α , são desconhecidos e têm que ser determinados com base no conjunto de dados disponível. Por outro lado, o número de pratos e a razão de refluxo são parâmetros que se podem considerar conhecidos a partir do modelo exacto (11 andares de equilíbrio e razão de refluxo 15). O ajuste de parâmetros é efectuado com base no critério de minimização (4.72), onde \hat{F} representa valores do conjunto de dados disponíveis:

$$\begin{aligned}
 SQE &= \sum_j \left(\frac{F_3^j - \hat{F}_3^j}{\sigma_3^j} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{F_5^j - \hat{F}_5^j}{\sigma_5^j} \right)^2 \\
 \sigma_3^j &= [18.26 \quad 46.42 \quad 3.88 \quad 43.45 \quad 86.39]^T \\
 \sigma_5^j &= [686.5 \quad 1125.1 \quad 197.2 \quad 931.2 \quad 991.5]^T \\
 j &= \{A, B, C, E, P\}
 \end{aligned} \tag{4.72}$$

O resultado do correspondente ajuste de parâmetros é o apresentado na tabela 4.48.

Tabela 4.48: Parâmetros estimados para o modelo mecanístico I.

Parâmetro	Valor
$a_1(hr)$	2.055×10^{11}
$a_2(hr)$	3.097×10^{14}
$b_1(R)$	13774.38
$b_2(R)$	18635.69
$\gamma_C(lb/hr)$	790.4053
α	2.7654
SQE	364.46

Modelo Mecanístico II

O modelo mecanístico II possui os parâmetros ajustáveis a , b , γ_C , γ_G e α . Estes parâmetros foram determinados com o mesmo conjunto de dados e adoptando o critério já empregue no modelo mecanístico I (secção 4.10.3). Os resultados obtidos deste modo são os apresentados na tabela 4.49.

Tabela 4.49: Parâmetros determinados para o modelo mecanístico II.

Parâmetro	Valor
$a(hr)$	1.95×10^9
$b(R)$	10860
$\gamma_C(lb/hr)$	790.54
$\gamma_G(lb/hr)$	3388.87
α	2.765
SQE	6224.46

4.10.4. Modelo Semi-Mecanístico I

O modelo semi-mecanístico I, construído com base no modelo mecanístico I, tem a super-estrutura apresentada em (4.73) e (4.74), respectivamente para o reactor e coluna de destilação. Neste problema, optámos por não considerar pontos de extensão nos balanços mássicos da purga e das unidades de separação.

$$\begin{aligned}
F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 - r_2 &= 0 & F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 - r_2 + \alpha_1 &= 0 \\
F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 - r_2 &= 0 & F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 - r_2 + \alpha_2 &= 0 \\
F_6^C - F_1^C + \gamma_C &= 0 & F_6^C - F_1^C + \gamma_C + \alpha_3 &= 0 \\
F_6^E - F_1^E + 2r_1 &= 0 & F_6^E - F_1^E + 2r_1 + \alpha_4 &= 0 \\
F_6^G - F_1^G + 3r_2 &= 0 & F_6^G - F_1^G + 3r_2 + \alpha_5 &= 0 \\
F_6^P - F_1^P + r_1 - r_2 &= 0 & F_6^P - F_1^P + r_1 - r_2 + \alpha_6 &= 0 \\
r_1 = k_1 X_A w_1 M & & r_1 = \frac{(k_1 + \alpha_7)(X_A + \alpha_8)(w_1 + \alpha_9)M}{1 + \alpha_{10}} & \\
w_1 = X_B^2 & & w_1 = (X_B + \alpha_{11})^2 & \\
r_2 = k_2 X_A X_B X_P M & & r_2 = \frac{(k_2 + \alpha_{12})(X_A + \alpha_{13})(X_B + \alpha_{14})(X_P + \alpha_{15})M}{1 + \alpha_{16}} & \\
k_1 = a_1 w_2 & & k_1 = (a_1 + \alpha_{17})(w_2 + \alpha_{18}) & \\
w_2 = e^{w_3} & & w_2 = e^{w_3 + \alpha_{19}} & \\
w_3 = \frac{b_1}{T} & & w_3 = \frac{b_1 + \alpha_{20}}{T + \alpha_{21}} & \\
k_2 = a_2 w_4 & & k_2 = (a_2 + \alpha_{22})(w_4 + \alpha_{23}) & \\
w_4 = e^{w_5} & & w_4 = e^{w_5 + \alpha_{24}} & \\
w_5 = \frac{b_2}{T} & & w_5 = \frac{b_2 + \alpha_{25}}{T + \alpha_{26}} &
\end{aligned} \tag{4.73}$$

$$\begin{aligned}
N &= \frac{w_{17}}{w_{11}} & N &= \frac{w_{17} + \alpha_{27}}{w_{11} + \alpha_{28}} \\
w_6 &= r_r x_f & w_6 &= (r_r + \alpha_{29})(x_f + \alpha_{30}) \\
w_7 &= 1/w_6 & w_7 &= 1/(w_6 + \alpha_{31}) \\
w_8 &= 1 + w_7 & w_8 &= 1 + w_7 + \alpha_{32} \\
w_9 &= \sqrt{w_8} & w_9 &= \sqrt{w_8 + \alpha_{33}} \\
w_{10} &= \frac{\alpha}{w_9} & w_{10} &= \frac{\alpha + \alpha_{34}}{w_9 + \alpha_{35}} \\
w_{11} &= \log(w_{10}) & w_{11} &= \log(w_{10} + \alpha_{36}) \\
w_{12} &= 1 - x_w & w_{12} &= 1 - x_w + \alpha_{37} \\
w_{13} &= x_d w_{12} & w_{13} &= (x_d + \alpha_{38})(w_{12} + \alpha_{39}) \\
w_{14} &= 1 - x_d & w_{14} &= 1 - x_d + \alpha_{40} \\
w_{15} &= w_{14} x_w & w_{15} &= (w_{14} + \alpha_{41})(x_w + \alpha_{42}) \\
w_{16} &= \frac{w_{13}}{w_{15}} & w_{16} &= \frac{w_{13} + \alpha_{43}}{w_{15} + \alpha_{44}} \\
w_{17} &= \log(w_{16}) & w_{17} &= \log(w_{16} + \alpha_{45})
\end{aligned} \tag{4.74}$$

O modelo semi-mecânico identificado deste modo apresenta duas extensões polinomiais, uma no modelo da coluna de destilação (4.75) e a outra no modelo do reactor (4.76), com os valores dos parâmetros e critério de erro que são apresentados na tabela 4.50.

Tabela 4.50: Parâmetros do modelo semi-mecânico I.

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
a_1 (hr)	359.75	p_1	-39954.4
b_1 (R)	14129.23	p_2	94934.4
a_2 (hr)	105.47	p_3	-55017.7
b_2 (R)	17881.11	p_4 (lb/hr)	-11134.1
γ_C (lb/hr)	4287.61	p_5 (lb/hr)	7004.5
α	4.84		
SQE	34.92		

$$N = \frac{\log\left(\frac{x_d(1-x_w)}{(1-x_d)x_w} + p_1 + p_2 x_d + p_3 x_d^2\right)}{\log\left(\frac{\alpha}{\sqrt{1+\frac{1}{r_r x_f}}}\right)} \quad (4.75)$$

$$\begin{aligned} F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 - r_2 &= 0 \\ F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 - r_2 &= 0 \\ F_6^C - F_1^C + \gamma_C + p_4 X_E + p_5 X_E^2 &= 0 \\ F_6^E - F_1^E + 2r_1 &= 0 \\ F_6^G - F_1^G + 3r_2 &= 0 \\ F_6^P - F_1^P + r_1 - r_2 &= 0 \\ r_1 &= k_1 X_A X_B^2 M \\ r_2 &= k_2 X_A X_B X_P M \\ k_1 &= a_1 e^{-b_1/T} \\ k_2 &= a_2 e^{-b_2/T} \end{aligned} \quad (4.76)$$

Com este modelo semi-mecanístico (modelo SM-I) foi portanto possível reduzir o erro de previsão para um valor aproximadamente dez vezes inferior ao do modelo mecanístico inicial correspondente.

4.10.5. Modelo Semi-Mecanístico II

O modelo semi-mecanístico II foi determinado com a mesma super-estrutura da coluna de destilação (4.74), utilizada no modelo semi-mecanístico I, e uma super-estrutura do reactor definida com base no modelo mecanístico II:

$$\begin{aligned}
F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 &= 0 & F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 + \alpha_1 &= 0 \\
F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 &= 0 & F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 + \alpha_2 &= 0 \\
F_6^C - F_1^C + \gamma_C &= 0 & F_6^C - F_1^C + \gamma_C + \alpha_3 &= 0 \\
F_6^E - F_1^E + 2r_1 &= 0 & F_6^E - F_1^E + 2r_1 + \alpha_4 &= 0 \\
F_6^G - F_1^G + \gamma_G &= 0 & F_6^G - F_1^G + \gamma_G + \alpha_5 &= 0 \\
F_6^P - F_1^P + r_1 &= 0 & F_6^P - F_1^P + r_1 + \alpha_6 &= 0 \\
r_1 = k_1 X_A w_1 M & & r_1 = \frac{(k_1 + \alpha_7)(X_A + \alpha_8)(w_1 + \alpha_9)M}{1 + \alpha_{10}} & \\
w_1 = X_B^2 & & w_1 = (X_B + \alpha_{11})^2 & \\
k_1 = a_1 w_2 & & k_1 = (a_1 + \alpha_{12})(w_2 + \alpha_{13}) & \\
w_2 = e^{w_3} & & w_2 = e^{w_3 + \alpha_{14}} & \\
w_3 = \frac{b_1}{T} & & w_3 = \frac{b_1 + \alpha_{15}}{T + \alpha_{16}} &
\end{aligned} \tag{4.77}$$

O modelo semi-mecanístico identificado a partir desta super-estrutura corresponde à incorporação de três extensões polinomiais, todas elas posicionadas no modelo do reactor (4.78), cujos valores dos parâmetros e critério de erro são ilustrados na tabela 4.51.

$$\begin{aligned}
F_0^A + F_6^A - F_1^A - r_1 &= 0 \\
F_0^B + F_6^B - F_1^B - 2r_1 &= 0 \\
F_6^C - F_1^C + \gamma_C + p_7 X_E + p_8 X_E^2 &= 0 \\
F_6^E - F_1^E + 2r_1 + p_4 + p_5 k_1 + p_6 k_1^2 &= 0 \\
F_6^G - F_1^G + \gamma_G &= 0 \\
F_6^P - F_1^P + r_1 + p_1 + p_2 k_1 + p_3 k_1^2 &= 0 \\
r_1 = k_1 X_A X_B^2 M & \\
k_1 = a_1 e^{-b_1/T} &
\end{aligned} \tag{4.78}$$

Embora este modelo (SM-II) apresente um erro de previsão superior ao do modelo anterior (SM-I), a redução do erro (vinte vezes) em relação ao modelo mecanístico inicial que lhe serviu de suporte é bastante elevada.

Tabela 4.51: Parâmetros do modelo semi-mecanístico II.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
a_1 (hr)	45292.47	p_3 (lb/hr ³)	0.0124
b_1 (R)	17202.87	p_4 (lb/hr)	-1122.32
γ_C (lb/hr)	6162.61	p_5 (lb/hr ²)	-3.339
γ_G (lb/hr)	3388.84	p_6 (lb/hr ³)	-0.0082
α	2.769	p_7 (lb/hr)	-20475.7
p_1 (lb/hr)	-67.236	p_8 (lb/hr)	18536.87
p_2 (lb/hr ²)	-13.556		
SQE	310.67		

4.10.6. Modelo Empírico

Para melhor avaliar e comparar a qualidade de previsão dos modelos mecânicos e semi-mecanísticos deste exemplo, face a outros, desenvolvemos também um modelo empírico simples, com base no conjunto de dados experimentais disponíveis. Este modelo empírico compreende oito equações polinomiais, da forma:

$$y_i = p_{i,1} + p_{i,2}F_0^A + p_{i,3}(F_0^A)^2 + p_{i,4}F_0^B + p_{i,5}(F_0^B)^2 + p_{i,6}\Phi + p_{i,7}\Phi^2 + p_{i,8}T + p_{i,9}T^2 \quad (4.79)$$

$$y_i = F_3^P, F_5^A, F_5^B, F_5^C, F_5^E, F_5^P, F_7^G, F_6$$

cujos valores dos parâmetros são listados no apêndice C.1.

4.10.7. Análise dos Modelos Semi-Mecanísticos

Os vários modelos desenvolvidos (mecânicos, semi-mecanísticos e empírico) foram utilizados para determinar condições ótimas de operação do processo em cenários de interpolação e extrapolação.

O cenário de interpolação corresponde a determinar o valor ótimo de operação dentro do próprio espaço utilizado para gerar o conjunto de dados. Neste espaço, o valor

óptimo de operação do modelo exacto, determinado anteriormente, é o apresentado na tabela 4.47.

Para o cenário de extrapolação, considerámos que o contexto económico do processo é alterado por um aumento do custo da matéria-prima B de 0.03 \$/lb para 0.035 \$/lb. Esta alteração dos custos origina um novo óptimo de operação do processo (modelo exacto), que apresentamos na tabela 4.52.

Tabela 4.52: Condições óptimas de operação para o novo contexto económico.

Variável	Valor
F_0^A (lb/h)	10327.8
F_0^B (lb/h)	22422.9
T (R)	647.5
Φ	0.0980
f (\$/h)	106.14

Os resultados obtidos com os vários modelos, e para os dois cenários, são apresentados na tabela 4.53.

Tabela 4.53: Valores de lucro de operação (\$/h) determinados por optimização com base nos diferentes modelos desenvolvidos.

Modelo	Interpolação	Extrapolação
Empírico	243.48	26.07
Mecanístico I	243.47	101.09
Semi-Mecanístico I	244.26	99.60
Mecanístico II	182.81	-452.47
Semi-Mecanístico II	243.54	67.42
Exacto	244.59	106.14

Estes resultados mostram que existe uma diferença significativa entre os modelos mecanísticos I e II. O modelo que considera o reactor aproximado por duas reacções químicas (I) permite alcançar uma boa optimização, tanto em interpolação como em extrapolação, enquanto que o modelo que considera apenas uma reacção química (II) é manifestamente pior e insuficiente.

O modelo que permite alcançar uma melhor optimização em interpolação é o modelo semi-mecanístico I. Este modelo representa uma evolução em relação ao modelo mecanístico I, que também permite obter resultados de interpolação muito bons. De um modo geral, em interpolação foi possível obter bons resultados com todos os modelos, à excepção do modelo mecanístico II.

No cenário de extrapolação, os resultados alcançados não são tão próximos do valor óptimo que corresponde ao modelo exacto. O melhor modelo, neste caso, foi o modelo mecanístico I, com os resultados do modelo semi-mecanístico I a serem ligeiramente inferiores.

O resultado mais interessante é o obtido com a evolução do modelo mecanístico II. O modelo semi-mecanístico correspondente (SM-II) consegue resultados ao nível do modelo empírico em interpolação e resultados superiores ao modelo empírico em extrapolação. Este exemplo mostra que, nos casos em que não é possível determinar um modelo mecanístico de elevada qualidade, a nossa metodologia pode representar uma alternativa eficaz para obter bons modelos de previsão e suporte a actividades de optimização.

O estudo acima descrito também permite efectuar uma análise interessante sobre a qualidade dos modelos de cada unidade do processo. A informação do conjuntos de dados apresenta apenas valores das correntes de saída do processo, não sendo possível medir o erro de previsão associado a cada unidade. No entanto, no caso do modelo semi-mecanístico II, verifica-se que todas as extensões foram inseridas nas equações do reactor. Este é um possível indício de que o reactor é o componente mais frágil do modelo mecanístico II.

O gráfico 4.28 mostra o intervalo de variação do erro de previsão para a primeira iteração, considerando os resultados da pesquisa exaustiva para as posições de extensão no modelo do reactor e no modelo da coluna de destilação. Como já tinha sido referido, o menor erro de previsão corresponde a uma posição no modelo do reactor. Mas a diferença significativa detectada entre posições das duas unidades processuais reforça a conclusão de que o modelo do reactor é provavelmente aquele que mais contribui para a incapacidade de ajuste do modelo mecanístico II.

No caso do modelo semi-mecanístico I, a diferença entre unidades é menos significativa. Na primeira iteração, a extensão foi colocada na coluna de destilação, enquanto que na segunda foi colocada no reactor. Tal parece indicar que os modelos das duas unidades apresentam uma contribuição semelhante para a capacidade de ajuste do

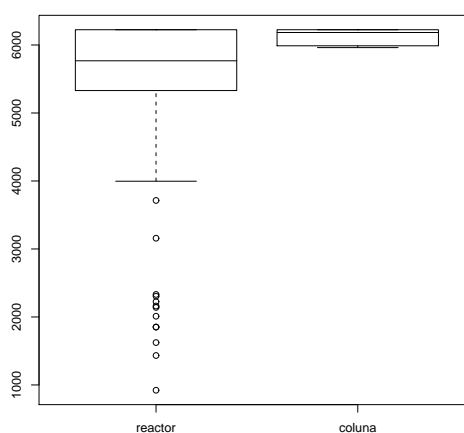


Figura 4.28: Distribuição dos erros de previsão (SQE) para as primeiras iterações do modelo semi-mecanístico II, em função da localização das extensões estudadas.

modelo.

4.10.8. Conclusões

Neste caso de estudo foram identificados modelos semi-mecanísticos para uma unidade processual completa. Além de representar um caso de identificação com maior dimensão, este estudo permitiu analisar as características dos modelos semi-mecanísticos de acordo com duas perspectivas distintas.

Por um lado, os modelos semi-mecanísticos foram utilizados como forma de determinar condições óptimas de operação, com qualidade superior à que seria possível apenas recorrendo a modelos mecanísticos ou empíricos. Este efeito é particularmente visível no caso do modelo mecanístico II, cuja utilização em extrapolação determina condições de operação que correspondem a um resultado económico de operação negativo. O algoritmo permitiu, neste caso, obter um modelo semi-mecanístico que permite identificar condições de operação próximas do valor óptimo exacto em interpolação e resultados razoáveis em extrapolação (muito superiores aos obtidos com o modelo empírico).

Um outro resultado interessante encontra-se relacionado com a análise das posições de extensão escolhidas. Como este modelo possui duas unidades principais, que são

representadas de forma aproximada (reactor e coluna de destilação), é interessante verificar qual a unidade que o algoritmo escolhe para a introdução de extensões. Como foram utilizados dois modelos iniciais aproximados do reactor, verificamos que no caso do modelo mecanístico II em cada uma das iterações as melhores posições de extensão são as que correspondem ao reactor, o que aponta para um desajuste estrutural do modelo sobretudo ao nível desta unidade.

Estes resultados são obtidos com medições de correntes de saída do processo e numa corrente de recirculação. Ignorando a metodologia de desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos, e imaginando que apenas temos disponíveis o modelo mecanístico II e os resultados de operação do processo, uma análise dos resultados de previsão do modelo mostra que a sua qualidade de ajuste é reduzida, mas ficamos sem saber se o problema reside no modelo do reactor, no modelo da coluna de destilação, ou em ambos. Desenvolver um novo modelo mecanístico é uma tarefa complexa, mas fazer esse trabalho sem conhecer qual a unidade com maiores necessidades de modelação acrescida, torna-se uma tarefa ainda mais difícil.

Assim sendo, a capacidade de identificar unidades com maior desajuste acaba por proporcionar uma forma de interpretação e acréscimo de conhecimento sobre o processo, feita apenas com informação decorrente do estudo de dados operatórios e sua articulação com o conhecimento mecanístico disponível. Esta mesma forma de interpretação pode ser adoptada na monitorização de processos. Neste cenário, partimos de um modelo mecanístico (ou semi-mecanístico), que represente bem o processo. Se o modelo deixar de representar (validar) a informação medida, a análise das posições de extensão sugeridas pelo algoritmo pode ser usada para identificar a componente do processo que eventualmente provocou a mudança verificada.

5. Conclusões

Um dos problemas mais frequentes em engenharia química consiste na necessidade de construir modelos matemáticos que permitam analisar e prever o comportamento de equipamentos ou unidades fabris. Neste trabalho, propomos uma nova metodologia para abordar a modelação de processos químicos, através da combinação de modelos mecanísticos e elementos empíricos. Ao contrário de outras metodologias disponíveis para a construção de modelos híbridos, que colocam uma componente empírica complexa em paralelo ou em série com um modelo mecanístico, na metodologia aqui proposta o modelo mecanístico inicialmente disponibilizado é modificado através da introdução de vários elementos empíricos simples, em localizações internas da sua estrutura, de forma selectiva e criteriosa.

Novas técnicas, como a metodologia proposta, que explorem adequadamente o espaço dos modelos que combinam conhecimento mecanístico e empírico, podem vir a revestir-se de elevada importância e utilidade prática no contexto industrial. Embora o seu potencial seja reconhecidamente elevado, o custo e tempo de desenvolvimento de modelos mecanísticos de qualidade, bem como a dificuldade em reproduzir fielmente o comportamento de vários sistemas reais, torna muitas vezes esta abordagem inviável. O desenvolvimento de modelos com base em princípios físico-químicos é um processo evolutivo, em que se verifica a repetição de tarefas como a comparação dos resultados do modelo face a informação experimental, a crítica dos resultados e dos pressupostos e a proposta de novas equações. A utilização industrial de modelos com componentes empíricas e mecanísticas surge portanto como uma forma de retirar benefícios do conhecimento mecanístico existente, ao mesmo tempo que se lhe adicionam elementos estruturais suplementares suportados nos dados disponíveis.

A estratégia que propomos permite obter modelos com muito boas características de interpretabilidade e capacidade de previsão em interpolação e extrapolação. A facilidade de interpretação, decorrente da utilização de extensões internas à estrutura do modelo mecanístico, permite que esta técnica seja também utilizada como forma de desenvolvimento dos próprios modelos mecanísticos, na medida em que repre-

senta uma aproximação crescente entre modelos e dados experimentais. A análise do tipo e localização das extensões adicionadas na estrutura semi-mecanística pode ser usada como uma ajuda adicional para propostas de alterações aos pressupostos iniciais. Numa perspectiva diferente, as alterações estruturais podem ser usadas no contexto de monitorização, para identificar zonas do processo cujo comportamento físico-químico se tenha alterado.

Para obter modelos semi-mecanísticos com estas características, efectuamos uma reformulação simbólica do conjunto de equações presentes no modelo mecanístico inicial e, com base num conjunto de regras, criamos uma super-estrutura mecanística que representa o espaço de pesquisa para optimização estrutural do modelo. Dentro deste espaço de estruturas, conduz-se uma optimização baseada em estratégias simples de resolução exaustiva de problemas de estimativa de parâmetros para as várias combinações estruturais possíveis.

Nos casos de estudo apresentados foram desenvolvidos modelos de diferentes graus de complexidade, para sistemas em estado estacionário e dinâmico. A metodologia desenvolvida permitiu obter, em todas as situações, modelos semi-mecanísticos com qualidade igual ou superior aos modelos alternativos estudados. Entre as aplicações testadas, destacam-se os resultados que mostram um elevado potencial associado à utilização dos modelos semi-mecanísticos para a optimização de processos em zonas de extrapolação. A nossa metodologia foi também utilizada com sucesso na evolução de modelos mecanísticos que em estudos anteriores foram considerados inadequados.

A nova estratégia que propomos para a combinação de conhecimento mecanístico e empírico permitiu obter boas características de previsão e também boa interpretabilidade dos modelos resultantes. Os estudos de classificação de dados, na secção 4.7, e de identificação da unidade com maior desajuste, na secção 4.10.7, demonstram algum do potencial da interpretabilidade dos nossos modelos semi-mecanísticos conducente à criação de conhecimento acrescido. De um modo geral, o facto de utilizarmos componentes empíricas simples em localizações internas do modelo permite manter uma proximidade simbólica face ao modelo mecanístico inicial, o que facilita a interpretação do modelo final obtido.

Neste trabalho desenvolvemos e testámos portanto uma nova metodologia, que permite identificar modelos com uma tipologia inovadora, que combina componentes empíricas e mecanísticas, apresentando ainda boas características de interpretabilidade e previsão. Estamos convictos da importância deste tipo de modelos para po-

tenciar todos os benefícios das actuais técnicas de engenharia dos processos químicos que se baseiam em modelos matemáticos.

Sugestões para trabalho futuro

Os modelos matemáticos encontram-se na base de muitas e importantes técnicas de engenharia de sistemas em processos químicos. Como tal, a nova metodologia de desenvolvimento de modelos semi-mecanísticos, aqui proposta, apresenta um espaço de aplicação muito alargado, onde os benefícios obtidos pela utilização de melhores modelos podem ser explorados. Neste trabalho, a nossa atenção principal centrou-se na qualidade dos modelos, com aplicações essencialmente na área de optimização. No entanto, é expectável que, por exemplo, aplicações na área de controlo possam também beneficiar deste tipo de modelos. Outra área de aplicação interessante prende-se com o desenvolvimento de sensores de software através do uso de modelos semi-mecanísticos. Os sensores de software têm sido desenvolvidos com base em modelos empíricos, devido à melhor capacidade de ajuste destes modelos a diferentes realidades de aplicação. No entanto, a possibilidade de utilizar modelos com melhores características de extrapolação poderá traduzir-se em valor acrescentado para esta tecnologia.

A própria metodologia aqui proposta poderá ser melhorada em algumas das suas componentes. A solução de optimização por pesquisa sequencial e exaustiva demonstrou ser uma estratégia eficiente para a resolução dos problemas em estudo. No entanto, são conhecidas as suas limitações na identificação de um óptimo global no espaço da super-estrutura de pesquisa. A utilização de estratégias de optimização global MINLP poderá traduzir-se num impacto positivo do ponto de vista da solução, o que deve motivar estudos que permitam resolver as dificuldades de robustez e rapidez de cálculo existentes actualmente. Neste trabalho foi utilizada uma estratégia baseada em algoritmos genéticos com relativo sucesso, ao passo que a estratégia baseada no optimizador global BARON revelou incapacidade de obtenção de soluções em tempo útil, mesmo para problemas de dimensão reduzida. No entanto, a rápida evolução dos algoritmos de optimização e da capacidade de processamento dos computadores faz com que seja interessante voltar a explorar este tipo de algoritmos num futuro próximo.

A estratégia sequencial apresenta como característica importante o facto da resolu-

ção de problemas de optimização de estimativa de parâmetros, sem a componente estrutural (que fica fixa no ciclo exterior da pesquisa combinatorial), permitir obter soluções mais rápidas, visto que o optimizador pode aproveitar todas as estruturas internas e valores iniciais das variáveis. Esta característica encontra-se relacionada com o facto da pesquisa se efectuar na vizinhança de uma estrutura mecanística inicial. Tal como se verificou com o algoritmo sequencial proposto, outras alternativas de optimização, que explorem esta característica podem igualmente permitir alcançar benefícios interessantes.

Finalmente importa sublinhar a pertinência de estudo futuro centrado em formas de fazer traduzir sistematicamente os resultados decorrentes de abordagens semi-mecanísticas na construção de novo conhecimento fenomenológico. Ainda que tal tenha sucedido espontaneamente nalguns casos de estudo, por interpretação das conclusões obtidas, existe ainda um longo caminho a percorrer no sentido de conseguir fechar este ciclo de aprendizagem de formas estruturadas, automáticas ou semi-automáticas.

Bibliografía

- Acuña, G., Cubillos, F., Thibault, J., Latrille, E. (1999) Comparison of Methods for Training Grey-Box Neural Network Models, *Computers Chem. Engng. Supplement*, p. S561.
- Alvarez, L. (2000) *Design Optimization Based on Genetic Programming*, PhD Thesis, University of Bradford, UK.
- Bakun, A. (1991) *A Comparative Analysis of the Efficacy of Zero-Order, First-Order and Monod Kinetic Models in Representing Raw Aerobic Biodegradation Data*, Master Thesis, New Jersey Institute of Technology.
- Bard, Y. (1974) *Nonlinear Parameter Estimation*, Academic Press, New York.
- Barton, P. (1992) *The modelling and simulation of combined discrete/continuous processes*, PhD Thesis, Imperial College.
- Bates, D., Watts, D. (1988) *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*, John Wiley & Sons, New York.
- Becker, Richard A. , Cleveland, William S. , Shyu, Ming-Jen (1995) *The Visual Control of Trellis Display*, Tech. Report, AT&T Research and Bell Labs.
- Bequette, B.W. (1996) *Process Dynamics Modeling, Analysis and Simulation*, Prentice Hall, NJ.
- Biegler L.T., Damiano J., Blau G.E. (1986) Nonlinear Parameter Estimation: a Case Study Comparison, *AIChE Journal*, 32(1), 29-45.
- Boublik, Fried, Hala, (1984) *The Vapour Pressures of Pure Substances*, Elsevier, Amsterdam.

- Box, G., Draper, N. (1987) *Empirical Model-Building and Response Surfaces*, Wiley, New York.
- Bozinis, N. (1999) *Optimal Design and Operation of Multi-Purpose Anaerobic Co-Digestion Wastewater Treatment Plants under Seasonal Variation*, PhD Thesis, Imperial College.
- Braake, H. (1997) *Neural control of biotechnological processes*, PhD thesis, Delft University of Technology, The Netherlands.
- Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A. (1988) *GAMS - A User's Guide*, The Scientific Press, Redwood City, CA.
- Buja, A., Tukey, P. (1991) *Computing and Graphics in Statistics*, Springer-Verlag, New York.
- Cleveland, William S., McGill, Marylyn E. (1988) *Dynamic Graphics for Statistics*, Wadsworth, Belmont.
- Cuthrell, J., Biegler, L. (1987) On the optimization of differential-algebraic process systems, *AIChE J.*, 33(8), 1257.
- Dibella, C., Stevens, W. (1965) *Ind. & Eng. Chem. Proc. Dev. Des.*, 4, 16.
- Drud, A., (1996) CONOPT: A System for Large Scale Nonlinear Optimization, Reference Manual, ARKI Consulting and Development A/S, Bagsvaerd, Dinamarca.
- (2003) Duarte, B. and P. Saraiva Hybrid Models Combining Mechanistic Models with Adaptive Regression Splines and Local Stepwise Regression, *I&EC Res.*, 42 (1), p. 99-107.
- Esposito, W., Floudas, C. (1998) Global Optimization in Parameter Estimation of Non-Linear Algebraic Models via the Errors-In-Variables Approach, *I&EC Res.*, 37(5), 1841.
- Feyo de Azevedo, S., Dahm, B., Oliveira, F. (1997) Hybrid Modelling of Biochemical Processes: A comparison with the conventional approach, *Comp. Chem. Engng.*, 21, Suppl., pp. 751-756.
- Floudas, C., Pardalos, P., Adjiman, C., Esposito, W., Gumus, Z., Harding, S., Meyer, C., Schweiger, C. (1999) *Handbook of Test Problems in Local and Global Optimization*, Kluwer Academic.

- Forbes, J. (1994) *Model Structure and Adjustable Parameter Selection for Operations Optimization*, PhD Thesis, McMaster University, Canada.
- Forbes, J., Marlin, T., MacGregor, J. (1994) Model adequacy requirements for optimizing plant operations, *Comp. & Chem. Eng.*, 18, 497-510.
- Forbes, J., Marlin, T. (1996) Design Cost: A Systematic Approach to Technology Selection for Model-Based Real-Time Optimization Systems, *Comp. & Chem. Eng.*, 20, 717-734.
- Fraleigh, L. (1999) *Optimal Sensor Selection and Parameter Estimation for Real-Time Optimization*, Master Thesis, University of Alberta, Canada.
- Friedman, J. (1991) Multivariate Adaptive Regression Splines, *The Annals of Statistics*, 19, 1, p. 1.
- Goldberg, D. (1989) *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*, Addison-Wesley, MA.
- Haykin, S. (1994) *Neural Networks - A Comprehensive Foundation*, Prentice Hall, NJ.
- Holland, J. (1975) *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, University of Michigan Press, Ann Arbor, MI.
- Hubbard, A., Robinson, W. (1950) *A thermal decomposition study of Colorado oil shale*, U.S. Bureau of Mines, Rept. Invest. No. 4744.
- Jafarey, A., Douglas, J.M., McAvoy, T.J. (1979) Short-Cut Techniques for Distillation Column Design and Control: 1. Column Design, *Ind. & Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 18, 2, pp 197-202.
- Johansen, T. (1994) *Operating Regime based Process Modeling and Identification*, PhD Thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norway.
- Kim, I. Liebman, M. Edgar, T. (1990) Robust Error-in-Variables Estimation Using Nonlinear Programming Techniques, *AIChE J.* 36(7), p. 985.
- Kim, I. Liebman, M. Edgar, T. (1991) A Sequential Error-In-Variables Method for Non-Linear Dynamic Systems, *Comp. Chem. Engng.*, 15(9), 663.

- Knuth, D. (1973) *The Art of Computer Programming - 1. Fundamental Algorithms*, Addison-Wesley.
- Kosko, B. (1994) *Fuzzy thinking - The new science of fuzzy logic*, Flamingo, London.
- Koza, J. (1992) *Genetic Programming*, MIT Press.
- Lima, P., Saraiva, P. (2001) Visual Data Mining in a Pulp and Paper Plant, *Proc. CHEMPOR 2001*, Aveiro, Portugal.
- Lima, P., Saraiva, P. (2001) Hybrid Localized Model Building, *Proc. CHEMPOR 2001*, Aveiro, Portugal.
- Lima, P., Saraiva, P. (2001) A Structured and Selective Framework for Hybrid Mechanistic-Empirical Model Building, *European Symposium on Computer-aided Process Engineering, 11th Edition (ESCAPE-11)*, Elsevier.
- Lima, P., Saraiva, P. (2004) Hybrid Modeling with Genetic Search, *European Symposium on Computer-aided Process Engineering, 14th Edition (ESCAPE-14)*, Elsevier.
- Lima, P., Saraiva, P. (2007) A Semi-Mechanistic Model Building Framework Based on Selective and Localized Model Extensions, *Comp. & Chem. Eng.*, 31, 361-373
- Lima, P., Saraiva, P. (2007) Model-Based Optimization using a Semi-Mechanistic Modeling Framework, submetido para publicação em *AIChE J.*
- Lindskog, P., Ljung, L. (1994) Tools for semi-physical modeling, *Proceedings IFAC SYSID*, volume 3, pages 237-242, Copenhagen, Denmark.
- Lissen, H. (1975) Nonlinearity measures: a case study, *Statistica Neerlandica*, 29, 93-99.
- Maria, G., Muntean, O. (1987) Model reduction and kinetic parameters identification for the methanol conversion to olefins, *Chem. Eng. Science*, 42(6), 1451.
- Maria, G. (1989) An Adaptive Strategy for Solving Kinetic Model Concomitant Estimation-Reduction Problems, *Can. J. Chem. Eng.*, 67, 825.
- Michalewicz, Z. (1992) *Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs*, Springer-Verlag, Berlin.

- Michalewicz, Z., Fogel, D. (2000) *How to Solve It: Modern Heuristics*, Springer-Verlag, Berlin.
- Michie, D. (1989) *Problems of Computer-aided Concept Formation, In Applications of Expert Systems 2*, ed. J. R. Quinlan, pp. 310-333, Addison-Wesley.
- Oliveira, R., Simutis, R., Feyeo de Azevedo, S., Lubbert, A. (1998) HYBNET, an advanced tool for process optimization and control, *Proc. Comp. Appl. Biotechnol.* 7, Volume 1, p. 289, Osaka, Japan.
- Pantelides (1988) *Symbolic and Numerical Techniques for the Solution Large Systems of Nonlinear Algebraic Equations*, PhD Thesis, Imperial College, London.
- Piela, P., Epperly, T., Westerberg, K., Westerberg, A. (1991) ASCEND: An object-oriented computer environment for modeling and analysis, *Comp. & Chem. Eng.*, 15, 53-72.
- Press W., Teukolsky, S., Vetterling, W., Flannery B. (1992) *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed., Cambridge University Press, England.
- Psichogios, D.C., and Ungar, L.H. (1992) A Hybrid Neural Network-First Principles Approach to Process Modeling, *AIChE Journal*, 38, 10, p. 1499.
- Ray, W., Szekely, J. (1973) *Process Optimization with Applications in Metallurgy and Chemical Engineering*, Wiley, New York.
- Roberts, P. (1979) An algorithm for steady-state optimization and parameter estimation, *Int. J. Sys. Sci.*, 10, 719-734.
- Roubos, H. (2002) *Bioprocess Modeling and Optimization*, PhD Thesis, University of Delft.
- Sahinidis, N. V. (1996) BARON: A General Purpose Global Optimization Software Package, *Journal of Global Optimization*, 8(2), 201-205.
- Saraiva, P. (1996) Inductive and Analogical Learning: Data-Driven Improvement of Process Operations, chapter in Stephanopoulos and Han (Eds.), *Intelligent Systems in Process Engineering*, Academic Press, p. 377.
- Schubert, J., Simutis, R., Dors, M., Havlík, I., Lubbert, A., (1994) Hybrid Modeling of Yeast Production Processes - a Combination of a Priori Knowledge on Different Levels of Sophistication, *Chem. Eng. Technol.*, 17, p. 10.

- Smith, E. (1996) *On the Optimal Design of Continuous Processes*, PhD Thesis, Imperial College, London.
- Smith, E., Pantelides, C. (1999) A Symbolic Reformulation/Spatial Branch and Bound Algorithm for the Global Optimization of Nonconvex MINLPs, *Comp. & Chem. Eng.*, 23, pp.457-478.
- Su, H.-T., Bhat, N., Minderman, P.A., McAvoy, T.J., Integrating Neural Networks with First Principles Models for Dynamic Modeling (1992), *IFAC Dynamics and Control of Chemical Reactors (DYCORD+92)*, p. 327.
- Thompson, M., Kramer, M. (1994) Modeling Chemical Processes Using Prior Knowledge and Neural Networks, *AIChE J.*, 40, p. 1328.
- Tieu, D., Cluett, W., Penlidis, A. (1995) A comparison of collocation methods for solving dynamic optimization problems, *Comp. Chem. Engng.*, 19(4), 375.
- Tjoa, T., Biegler, L. (1991) Simultaneous Solution and Optimization Strategies for Parameter Estimation of Differential-Algebraic Equation Systems, *I&EC Res.*, 30, 376.
- Van Can, H., Hellinga, C., Luyben, K., and Heijnen, J.,(1996) Strategy for Dynamic Process Modeling Based on Neural Networks and Macroscopic Balances, *AIChE Journal*, 42, 12, p. 3403.
- Venables, W., Ripley, B. (1997) *Modern Applied Statistics with S-PLUS*, Springer-Verlag, New York.
- Viswanathan, J., Grossmann, I. (1990) A Combined Penalty Function and Outer-Approximation Method for MINLP Optimization, *Comput. Chem. Engng.*, 14, 769.
- Williams, T. J., Otto, R. E. (1960) A generalized chemical processing model for the investigation of computer control, *AIEE Transactions*, 79, 458.
- Wolfram, S. (1988) *MATHEMATICA: A System for Doing Mathematics by Computer*, Addison-Wesley, Redwood, USA.
- Wolpert, D., Macready, W. (1997) No Free Lunch Theorems for Optimisation, *IEEE Transactions on Evolutionary Computations*, 1, p. 67.

-
- Xiong, Q., Jutan, A. (2003) Continuous optimization using a dynamic simplex method, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 3817-3828.
- Ziegel, E., Gorman, J. (1980) Kinetic modelling with multiresponse data, *Technometrics*, 22(2), 139-151.

A. Ferramentas Computacionais

A.1. Algoritmo Simbólico

A implementação em linguagem Python do algoritmo de reformulação simbólica apresentado no capítulo 2 encontra-se disponível no endereço internet:

<http://uatki.com/pvl/phd/>.

B. Conjuntos de Dados

Os conjuntos de dados apresentados neste apêndice podem ser obtidos em formato electrónico no endereço internet <http://uatki.com/pvl/phd/>.

B.1. Dados da Pressão de Vapor do Metanol

Nesta secção são apresentados os dados utilizados no problema introdutório de pesquisa de um modelo para a pressão de vapor do metanol.

Tabela B.1: Dados experimentais da pressão de vapor do metanol.

	T (°C)	Pv (mmHg)		T (°C)	Pv (mmHg)
1	14.899	71.6416	11	53.315	474.9923
2	19.236	91.9380	12	56.428	550.4705
3	23.323	110.5756	13	60.814	653.7471
4	27.083	138.1917	14	63.784	736.1892
5	29.911	160.8719	15	64.717	772.4452
6	32.885	190.9482	16	68.403	878.0972
7	35.858	212.2686	17	71.770	1002.4462
8	40.637	272.8093	18	75.683	1155.9243
9	45.407	341.4026	19	79.626	1338.4034
10	48.876	396.9410	20	83.678	1533.8751

B.2. Consumo de Nitrato

A tabela B.2 apresenta os dados experimentais utilizados no estudo de consumo de nitrato (Bates e Watts, 1988).

Tabela B.2: Dados do consumo de nitrato.

Luminosidade ($\mu E/m^2.s$)	Nitrato ($nmol/g.hr$)		
	1	2	3
2.2	0.256	0.685	1.537
5.5	2.148	2.583	3.376

9.6	3.643	4.960	3.814
17.5	6.986	6.903	7.636
27.0	9.884	11.597	10.221
46.0	17.319	16.539	15.047
94.0	19.250	20.282	18.357
170.0	19.638	19.043	17.475

B.3. CSTR Não-Ideal I

A tabela B.3 apresenta os dados resultantes da simulação do modelo exacto, utilizados na identificação dos modelos semi-mecanísticos para o problema do CSTR com corrente de escoamento preferencial.

Tabela B.3: Dados do CSTR com bypass.

$A_0(mol/l)$	$T_0(K)$	$A(mol/l)$	$B(mol/l)$	$T(K)$
0.8840	489	0.6835	0.2005	689.4535
0.9460	523	0.7992	0.1468	669.7745
0.9240	539	0.7997	0.1243	663.3150
0.9410	455	0.7008	0.2402	695.2414
0.9300	509	0.7616	0.1684	677.3617
0.9240	434	0.6549	0.2691	703.1222
0.8170	431	0.5312	0.2858	716.7570
0.8350	455	0.5834	0.2516	706.5943
0.9660	482	0.7637	0.2023	684.3372
0.8600	427	0.5746	0.2854	712.4107
0.8070	496	0.6079	0.1991	695.0732
0.8560	427	0.5701	0.2859	712.9070
0.8110	503	0.6222	0.1888	691.7616
0.9790	507	0.8120	0.1670	674.0137
0.8110	462	0.5658	0.2452	707.1879
0.9620	484	0.7620	0.2000	683.9967
0.9300	507	0.7588	0.1712	678.1853
0.9110	530	0.7716	0.1394	669.4055
0.8250	512	0.6506	0.1744	686.3703
0.9480	479	0.7401	0.2079	686.9336
0.8140	519	0.6486	0.1654	684.4149
0.9510	432	0.6820	0.2690	700.9683
0.8530	510	0.6787	0.1743	684.2795
0.8270	434	0.5466	0.2804	714.4434
0.9190	440	0.6571	0.2619	701.8943
0.8770	428	0.5949	0.2821	710.0614
0.8030	537	0.6635	0.1395	676.4987
0.9280	519	0.7738	0.1542	673.1965
0.9850	508	0.8199	0.1651	673.1202
0.8130	425	0.5187	0.2943	719.2550

B.4. CSTR Não-Ideal II

A tabela B.4 apresenta os dados simulados utilizados no problema do CSTR com duas zonas de reacção.

Tabela B.4: Dados do CSTR com bypass e duas zonas de reacção.

$A_0(\text{mol/l})$	$T_0(\text{K})$	$A(\text{mol/l})$	$B(\text{mol/l})$	$T(\text{K})$
0.964	435	0.6714	0.2926	720.0730
0.946	455	0.6780	0.2680	715.7244
0.955	433	0.6581	0.2969	722.3353
0.929	456	0.6593	0.2697	718.2225
0.955	427	0.6498	0.3052	724.5166
0.935	450	0.6580	0.2770	719.4888
0.932	473	0.6869	0.2451	711.0425
0.927	457	0.6584	0.2686	718.1814
0.974	451	0.7052	0.2688	712.7357
0.972	438	0.6850	0.2870	717.6855
0.942	436	0.6468	0.2952	723.5345
0.931	463	0.6716	0.2594	715.1522
0.973	475	0.7373	0.2357	704.0298
0.955	459	0.6941	0.2609	712.7661
0.972	437	0.6836	0.2884	718.0396
0.954	462	0.6971	0.2569	711.7964
0.971	447	0.6962	0.2748	714.6381
0.974	469	0.7301	0.2439	706.1490
0.950	470	0.7037	0.2463	709.3689
0.972	427	0.6699	0.3021	721.5649
0.947	430	0.6444	0.3026	724.8591
0.959	459	0.6988	0.2602	712.1365
0.944	432	0.6436	0.3004	724.6634
0.930	470	0.6803	0.2497	712.5615
0.961	436	0.6693	0.2917	720.2190
0.949	436	0.6551	0.2939	722.2877
0.954	432	0.6555	0.2985	722.8746
0.965	444	0.6850	0.2800	716.6743
0.950	463	0.6939	0.2561	712.0494
0.961	425	0.6541	0.3069	724.1728

B.5. Rede de Permutadores de Calor

A tabela B.5 apresenta os dados simulados utilizados no problema da rede de permutadores de calor.

Tabela B.5: Dados do sistema de permutadores de calor.

	R	$T_2(K)$	$T_3(K)$	$T_6(K)$	$T_8(K)$
1	0.4682	295.3380	323.4988	277.5455	308.4278
2	0.1336	317.9821	309.2524	301.8352	298.2198
3	0.2145	312.9339	312.3090	293.0013	300.2136
4	0.4530	296.2187	322.7656	278.1258	307.8310
5	0.2835	307.7537	315.1135	287.2537	302.1218
6	0.0649	319.8763	306.8445	310.9301	296.7039
7	0.3083	305.8988	316.1667	285.5328	302.8604
8	0.2528	310.0777	313.8429	289.6247	301.2472
9	0.4023	299.3480	320.3701	280.2946	305.9498
10	0.3982	299.6140	320.1800	280.4874	305.8047
11	0.2550	309.9111	313.9328	289.4453	301.3084
12	0.3128	305.5663	316.3603	285.2378	302.9977
13	0.2357	311.3663	313.1510	291.0719	300.7781
14	0.4932	293.9456	324.7177	276.6521	309.4442
15	0.3730	301.2910	319.0250	281.7369	304.9345
16	0.1467	317.3253	309.7308	300.2468	298.5265
17	0.3027	306.3145	315.9268	285.9072	302.6910
18	0.2413	310.9459	313.3764	290.5875	300.9303
19	0.2972	306.7248	315.6924	286.2828	302.5262
20	0.0252	319.9995	305.5275	316.4720	295.8932
21	0.4926	293.9782	324.6883	276.6727	309.4193
22	0.1223	318.4786	308.8448	303.2501	297.9600
23	0.2465	310.5539	313.5867	290.1469	301.0729
24	0.0299	319.9984	305.6806	315.8141	295.9869
25	0.1498	317.1582	309.8449	299.8794	298.5999
26	0.3933	299.9345	319.9537	280.7216	305.6326
27	0.0233	319.9997	305.4658	316.7380	295.8555
28	0.3297	304.3317	317.0945	284.1737	303.5221
29	0.4666	295.4295	323.4214	277.6052	308.3642
30	0.1442	317.4570	309.6390	300.5454	298.4675
31	0.4680	295.3495	323.4891	277.5529	308.4198
32	0.3473	303.0729	317.8707	283.1356	304.0840
33	0.2150	312.8976	312.3286	292.9541	300.2267
34	0.2953	306.8669	315.6117	286.4144	302.4696
35	0.0738	319.7790	307.1471	309.7006	296.8920
36	0.1159	318.7287	308.6160	304.0687	297.8147
37	0.3289	304.3896	317.0595	284.2226	303.4970
38	0.3218	304.9059	316.7500	284.6626	303.2751
39	0.1033	319.1518	308.1698	305.7133	297.5327
40	0.2915	307.1518	315.4507	286.6805	302.3568
41	0.3030	306.2922	315.9396	285.8869	302.7001
42	0.3296	304.3389	317.0902	284.1798	303.5190
43	0.0475	319.9743	306.2607	313.3524	296.3431
44	0.0447	319.9816	306.1678	313.7437	296.2858
45	0.4291	297.6569	321.6262	279.1009	306.9238
46	0.2911	307.1818	315.4337	286.7088	302.3450
47	0.1311	318.0978	309.1618	302.1448	298.1619
48	0.1286	318.2102	309.0715	302.4563	298.1043
49	0.4768	294.8512	323.9164	277.2299	308.7725

	R	$T_2(K)$	$T_3(K)$	$T_6(K)$	$T_8(K)$
50	0.2452	310.6520	313.5340	290.2563	301.0371

B.6. Cinética bioquímica

Datos #1	
t(hr)	[S](ppm)
0	7.9
0.25	5.8
0.5	4.2
1	3.8
1.5	2.9
2	1.5

Datos #2	
t(hr)	[S](ppm)
0	7.95
0.25	7.9
0.5	8
1	8.1
1.5	7.8
2	8.2
4	8.1
6	8
9	7.9
22	7.8
26	7.6
28	7.2
30	5.8
32	4.9
34	3
36	1

Datos #3	
t(hr)	[S](ppm)
0	10.83
2	10.59
4	10.13
6	9.66
8	9.04
24	8.22
26	8.11
28	7.58
30	7.46
32	6.73
48	5.24
50	5.27
52	5.25
54	4.91
56	4.77
72	4.2
74	3.98
76	3.54
78	3.35
80	2.46

Datos #4	
t(hr)	[S](ppm)
0	9.62
2	8.73
4	8.43
6	7.36
8	6.56

Datos #5	
t(hr)	[S](ppm)
0	1.5
96	1.37
144	1.31
192	1.28
276	1.25
360	1.22
456	1.2
540	1.19
708	1.18
792	1.18
948	1.18
1116	1.17
1368	1.17

Datos #6	
t(hr)	[S](ppm)
0	0.15
96	0.136
144	0.131
192	0.128
276	0.119
360	0.111
456	0.109
540	0.107
708	0.105
792	0.104
948	0.104
1116	0.103
1368	0.101

Dados	#7
t(hr)	[S](ppm)
0	2000
24	1200
52	250
70	30

Dados	#8
t(hr)	[S](ppm)
0	15
96	13.2
144	12.9
192	12.9
276	12.8
360	12.8
456	12.8
540	12.8
708	12.8
792	12.7
948	12.7
1116	12.7
1368	12.7

Dados	#9
t(hr)	[S](ppm)
0	2000
28	1250
54	660
78	400
101	300
120	120

Dados	#10
t(hr)	[S](ppm)
0	2000
28	1100
54	450
78	250
94	130
117	50

Dados	#11
t(hr)	[S](ppm)
0	185
3	0.026
3.5	0.072
4.2	0.218
5.5	0.02
6.4	0.028
12	0.071

Dados	#12
t(hr)	[S](ppm)
0	9.7
1	8.2
2	7.1
3	6
5	4.8
7	3.5

Dados	#13
t(hr)	[S](ppm)
0	0.05
24	0.047
48	0.05
72	0.051
96	0.049
120	0.047
144	0.029
168	0.025
192	0.009
216	0.011
240	0.004
264	0.001
288	0.003
312	0.001
336	0.001

Dados	#14
t(hr)	[S](ppm)
0	99.3
1	81.7
2	50.2
3	27.4
5	7.8
7	0.4

Dados	#15
t(hr)	[S](ppm)
0	8.7
1	7.9
2	7.9
3	8.2
5	7.8
7	7.7
19	7.9
22	7.8
26	8.1
42	8
48	7.9
54	8.1
67	7.9
77	7.7
91	6.5
96	4.6
97	3.5
99	2.3

Dados	#16
t(hr)	[S](ppm)
0	100.7
1	80.5
2	58.3
3	25.2
5	5.6
7	0.2

Dados	#17
t(hr)	[S](ppm)
0	8.1
1	7.7
2	7.9
3	7.8
5	7
7	7.7
19	7.5
22	7.9
26	7.6
42	7.8
48	7.9
54	8
67	7.5
77	7.7
91	6.6
96	4.8
97	3.9
99	2.6

Dados	#18
t(hr)	[S](ppm)
0	7.3
1	7.2
2	7.4
3	7
5	7
7	7.7
19	7.4
21	6.5
22	6.1
23	5.2
24	4.5
25	3.8
26	2.4

Dados	#19
t(hr)	[S](ppm)
0	8.6
1	7.8
2	5.9
3	4.7
5	3.8
7	2.4

Dados	#20
t(hr)	[S](ppm)
0	7.91
1	8
2	8.1
3	7.9
5	7.8
7	8
19	7.9
21	6.6
22	6
23	5.3
24	4.2
25	3.4
26	2.1

Dados	#21
t(hr)	[S](ppm)
0	8.9
0.25	8.8
0.5	8.5
1	8.6
1.5	8.8
2	8.8
4	8.4
6	8.8
9	8.6
22	8.8
26	8.6
28	8.2
30	7.6
32	5.9
34	2.9
36	1.3

Dados	#22
t(hr)	[S](ppm)
0	7
0.25	4.8
0.5	4.2
1	3.6
1.5	1.9
2	0.7

Dados	#23
t(hr)	[S](ppm)
0	500
63	230
131	51
232	6

Dados	#24
t(hr)	[S](ppm)
0	8.1
1	7.2
2	5.7
3	4.5
4	3.8
5	3.1
6	2.5

Datos #25	
t (hr)	[S] (ppm)
0	19.6
1	18.3
2	15.7
3	14.8
4	13.5
5	11.5
6	10.3
7	9.4
22	7
27	5.6
33	4.1

Datos #26	
t (hr)	[S] (ppm)
0	8.3
1	7.7
2	8.1
3	7.9
4	8.4
5	8.2
6	8.1
7	8
22	7.9
23	7.1
25	6.2
26	5.3
27	4.2
28	3.1
29	1.9

Datos #27	
t (hr)	[S] (ppm)
0	9.3
1	8.2
2	6.9
3	5.7
4	4.7
5	3.4
6	2.1
7	1.2

Datos #28	
t (hr)	[S] (ppm)
0	9.3
1	8.7
2	8.9
3	8.9
4	9
5	8.8
6	8.9
7	8.8
22	8.9
23	8.1
25	7
26	5.7
27	4.5
28	3.3
29	1.7

Datos #29	
t (hr)	[S] (ppm)
0	8.9
1	8.2
2	6.5
3	5.5
4	4.2
5	3.3
6	2
7	1.4

Datos #30	
t (hr)	[S] (ppm)
0	19.6
1	16.4
2	13.7
3	11
4	7.2
5	4.5
6	2.3
7	1.1

Dados	#31
t(hr)	[S](ppm)
0	8.6
1	8.5
2	8.4
3	8.5
4	8.3
5	8.6
6	8.2
7	8.4
22	8.7
27	8.4
33	8.6
44	8.7
49	8.5
57	8.5
68	8.5
70	7.8
73	6.7
76	3.8
79	1.4

Dados	#34
t(hr)	[S](ppm)
0	20
1.5	13
3	9
6	8
12	6
24	2

Dados	#37
t(hr)	[S](ppm)
0	9.9
21	9.57
45	9.66
51.5	9.53
69	9.53
93.5	9.53
165	9.29

Dados	#40
t(hr)	[S](ppm)
0	250
24	231
48	203
72	180
94	165
120	146
144	133
168	114

Dados	#32
t(hr)	[S](ppm)
0	19.584
1	17.922
2	18.192
3	13.758
4	11.853
5	7.523
6	6.042
7	2.319

Dados	#35
t(hr)	[S](ppm)
0	46
19	45
33	44
46	35
54	20
56	3

Dados	#38
t(hr)	[S](ppm)
0	9.8
21	7.3
45	6.65
51.5	6.41
69	6
93.5	5.64
165	3.87

Dados	#41
t(hr)	[S](ppm)
0	250
24	81
48	47
72	32
94	19
120	13
144	11
168	10

Dados	#33
t(hr)	[S](ppm)
0	0.015
96	0.0134
144	0.0129
192	0.0122
276	0.0111
360	0.0087
456	0.0069
540	0.0059
708	0.0056
792	0.0053
948	0.0051
1116	0.005
1368	0.0049

Dados	#36
t(hr)	[S](ppm)
0	133.687
0.333	121.007
0.667	103.234
1	91.888
1.333	43.417
1.667	31.503
2	15.27

Dados	#39
t(hr)	[S](ppm)
0	9.9
24	9.7959
72	9.8958
167	7.4737
191	6.3441
240	2.5

Dados	#42
t(hr)	[S](ppm)
0	96
20	95
38	94
64	86
88	73
92	72
98	65
103	60
115	40
120	15

Datos #43	
t(hr)	[S](ppm)
0	84.1
13	86
25	84
32	81
34	68
40	55
43	29
46	8
49	3

Datos #44	
t(hr)	[S](ppm)
0	56
9	55
21	53
33	46
45	35
49	22
58	9

Datos #45	
t(hr)	[S](ppm)
0	21.01
2	15.32
4	10.44
20	3.17
22	2.12
24	0.45

Datos #46	
t(hr)	[S](ppm)
0	18.49
2	16.5
4	15.58
6	14.44
20	8.77
22	7.77
24	6.75
26	6.41
28	5.76
30	5.68
46	3.66
48	3
50	2.93
52	2.6
54.25	2.08

Datos #47	
t(hr)	[S](ppm)
0	104.59
1	85.22
2	60.49
3	22.12
4	6.62
5	4.78
6	4.05
7	0.79

Datos #48	
t(hr)	[S](ppm)
0	147
1	125
2	104
3	81
5	40
6	17
7	6
8	1

Datos #49	
t(hr)	[S](ppm)
0	168
1	130
2	48
3	31
4	17
5	5
6	6
7	1

Datos #50	
t(hr)	[S](ppm)
0	145
1	130
3	80
4	62.5
5	42.1
6	22.1
7	10.1
8	1.23

Datos #51	
t(hr)	[S](ppm)
0	21
1	20
3	16.7
4	12.3
5	9.7
6	5.6
7	2.7

Datos #52	
t(hr)	[S](ppm)
0	150
1	140.2
2	114.3
3	90.5
4	80.3
5	67.5
6	50.3
7	41
8	22
9	10.31
10	3.2
11	1.2

Datos #53	
t(hr)	[S](ppm)
0	21.9
1	22.15
2	19.58
3	17.3
4	14.7
5	11.6
6	8.9
7	7.3
8	5.1
9	2.1
10	1.1

Datos #54	
t(hr)	[S](ppm)
0	95.5
1	94.5
2	93
3	83
4	74.6
5	64.9
7	52.61
8	37
9	13.88
10	4.28
11	2.8

Dados	#55
t(hr)	[S](ppm)
0	10.75
1	11.76
2	12.3
3	12.25
4	12
5	11.53
7	10.57
8	8.85
9	7.39
10	5.26
11	4.41
12	3.2

Dados	#58
t(hr)	[S](ppm)
0	13.6
0.42	14.1
1.42	12.7
2.42	12.1
3.42	12
4.42	11.9
6.42	10.5
9.42	10.2
11.42	10
23.58	3
25.58	1.9

Dados	#56
t(hr)	[S](ppm)
0	15.6
0.66	16.5
1.66	16.4
2.66	16.1
3.66	16
4.66	15.48
5.66	15.3
6.66	14.5
7.66	14
8.66	12.06
23.82	2.67
25.15	1.32

Dados	#59
t(hr)	[S](ppm)
0	97.3
1	96.1
2	86.8
3	74.4
5	52.7
7	30.2

Dados	#57
t(hr)	[S](ppm)
0	140.6
0.42	142.5
1.42	128.5
2.42	114.5
3.42	112.5
4.42	100
6.42	85.5
9.42	64
11.42	41
23.58	9.7
25.58	5.4
27.91	1.2

Dados	#60
t(hr)	[S](ppm)
0	9
1	7.8
2	6.4
3	5
5	4.3
7	3.7

Datos #61	
t(hr)	[S](ppm)
0	1
24	0.95
72	1
120	1.03
144	1
192	0.93
216	0.89
264	0.83
312	0.79
336	0.77
384	0.67
408	0.65
432	0.58
456	0.44
480	0.56
504	0.48
528	0.44
552	0.32
576	0.26
600	0.21
672	0.14
744	0.11
792	0.06
814	0.05
864	0.03

Datos #64	
t(hr)	[S](ppm)
0	1
24	1
72	0.94
96	1.01
120	1
168	0.94
192	0.96
240	0.91
264	0.79
288	0.79
312	0.71
336	0.54
384	0.4
432	0.22
480	0.04
528	0.03
600	0.02

Datos #62	
t(hr)	[S](ppm)
0	0.045
24	0.045
48	0.04
72	0.046
96	0.046
120	0.046
144	0.045
168	0.046
192	0.046
216	0.046
240	0.044
264	0.039
288	0.045
312	0.037
336	0.04
360	0.039
384	0.022
408	0.023
432	0.017
456	0.02
480	0.004
504	0.003
528	0.0001
576	0.0001
624	0.0001

Datos #65	
t(hr)	[S](ppm)
0	1
24	0.97
48	0.99
72	1.09
96	1.04
120	1.01
144	0.89
168	0.93
192	0.92
216	0.8
240	0.74
264	0.61
312	0.41
336	0.26
360	0.13
384	0.1
408	0.02
432	0.014
456	0.007
504	0.005

Datos #63	
t(hr)	[S](ppm)
0	0.05
24	0.049
48	0.05
72	0.051
96	0.049
120	0.028
144	0.024
168	0.008
192	0.009
216	0.014
240	0.004
264	0.001
288	0.003
312	0.001

Datos #66	
t(hr)	[S](ppm)
0	500
63	325
131	190
232	46

Datos #67	
t(hr)	[S](ppm)
0	30
4	14
8	4
12	1

Datos #68	
t(hr)	[S](ppm)
0	30
4	22
8	13
12	8
24	1

Datos #69	
t(hr)	[S](ppm)
0	830
24	797
48	764
96	664
144	564
576	505

Datos #70	
t(hr)	[S](ppm)
0	830
24	780
48	681
96	664
144	624
576	349

Datos #71	
t(hr)	[S](ppm)
0	100.3
1	94
2	84.7
3	73.8
5	55.8
7	21.7

Datos #72	
t(hr)	[S](ppm)
0	830
24	797
48	714
96	598
144	481
576	17

Datos #73	
t(hr)	[S](ppm)
0	500
63	410
131	277
232	225

Datos #74	
t(hr)	[S](ppm)
0	11.5
1	11.9
2.5	11.3
5	10.7
6.75	9.95
23.75	2.1
25.08	1.2

Datos #75	
t(hr)	[S](ppm)
0	101.5
1	107.8
2.5	101.6
5	95.4
6.75	93.2
23.75	21.67
25.08	8.25

Datos #76	
t(hr)	[S](ppm)
0	10.47
2	10.19
3.83	10.98
22.67	7.09
24.67	6.92
26.67	5.8
28.67	5.6
46.42	4
52.67	3.8
69.92	2
93.92	1.14
97.67	1.07

Datos #77	
t(hr)	[S](ppm)
0	108.49
2	108.9
3.83	80
22.67	35.47
24.67	23.85
26.67	11.25
28.67	4

Datos #78	
t(hr)	[S](ppm)
0	11.25
2	10.98
3.83	11.09
22.66	7.7
24.66	7.6
26.66	7.7
28.66	7.5
46.41	5.9
70.41	4.7
97.41	2.2
100.66	1.48

Datos #79	
t(hr)	[S](ppm)
0	125.5
2	111.26
3.83	93.62
22.66	38.36
24.66	25.49
26.66	10
28.66	2

Datos #80	
t(hr)	[S](ppm)
0	11.9
2	11.5
4.5	11
6.5	11
21	8.6
24	8.5
26	8.4
28	8.42
45.75	4.32
69.75	1.87
73	1.31

Datos #81	
t(hr)	[S](ppm)
0	141.67
2	124.7
4.5	89.8
6.5	80
21	30.99
24	10
26	2
28	1

Datos #82	
t(hr)	[S](ppm)
0	10.55
1	10.75
3	10.25
20.5	1.85

Datos #83	
t(hr)	[S](ppm)
0	117.35
1	120.65
3	118
20.5	60.5
22.66	19.7
23.66	9.7

Datos #84	
t(hr)	[S](ppm)
0	11.9
1	11.2
2.5	9.5
4.5	8.7
6.25	6.75
7.3	6.1
22.6	1.35

Datos #85	
t(hr)	[S](ppm)
0	108
1	101.6
2.5	98.81
4.5	83.24
6.25	79.59
7.3	60.4
22.6	3.5

Datos #86	
t(hr)	[S](ppm)
0	10.9
1	11.2
2.5	10.5
4.5	8.3
6.25	6.5
7.3	6.1
22.6	1.35

Datos #87	
t(hr)	[S](ppm)
0	98
1	101.6
2.5	96.82
4.5	93.24
6.25	89.59
7.3	80.49
22.6	3.25

Datos #88	
t(hr)	[S](ppm)
0	19.58
1	19.6
2	21.1
3	20.9
4	18.5
5	17.9
6.25	16.5
22.75	8.3
23.75	7
25	6.8
26.15	5.9
27.35	3.4
28.8	2.19
30.2	2.02

Datos #89	
t(hr)	[S](ppm)
0	101.5
1	112.5
2	118
3	112.24
4	101.6
5	95.5
6.25	63
22.75	28.5
23.75	17.9
25	13.4
26.15	4.12
27.35	3
28.8	2.54
30.2	1.15

Datos #90	
t(hr)	[S](ppm)
0	19
1	19.1
2	19.9
3	19.78
4	18.65
5	17.07
6.25	16.2
22.75	9.23
23.75	8.8
25	8.3
26.16	5.8
27.32	4
28.8	1.5
30.3	1.08
30.9	1.01

Datos #91	
t(hr)	[S](ppm)
0	122.5
1	127.9
2	127.33
3	121.66
4	118.02
5	105.5
6.25	80.5
22.75	29.9
23.75	22.5
25	16.5
26.16	3.5
27.32	2.5
28.8	1.6
30.3	1

Datos #92	
t(hr)	[S](ppm)
0	13.8
12	13.5
24	13.7
36	13.6
48	13.6
72	12.5
96	12
120	12.1
144	11.5
168	10.3
192	10
216	10.3
240	9.5
264	8.3

Datos #93	
t(hr)	[S](ppm)
0	9.3
1	8.2
2	6
3	4.5
5	3.1
7	2

Dados	#94
t(hr)	[S](ppm)
0	8.35
1	8.3
2	8.1
3	7.9
4	8.3
5	8.2
6	8.1
7	8.4
22	8.1
27	8.3
33	8.6
44	8.7
49	8.5
57	8.4
68	8.4
70	7.8
73	6.6
76	3.5
79	1.1

Dados	#97
t(hr)	[S](ppm)
0	94
0.5	78.8
1	49.1
1.5	10.8
2	1.3

Dados	#100
t(hr)	[S](ppm)
0	20.5
1	18.6
2	15.9
3	14.7
4	13.2
5	11.8
6	10.7
7	10.1
22	7
27	5.5
33	4.3

Dados	#95
t(hr)	[S](ppm)
0	18.4
1	15.4
2	12.9
3	10.1
4	6.9
5	4.2
6	2.6
7	1.3

Dados	#98
t(hr)	[S](ppm)
0	100
0.5	84.5
1	55.3
1.5	8.7
2	1

Dados	#101
t(hr)	[S](ppm)
0	7.1
1	6.2
2	5
3	4.7
4	3.9
5	3.2
6	2.8

Dados	#96
t(hr)	[S](ppm)
0	8.5
0.5	9.3
1	8.7
1.5	9.6
2	9.5
2.5	9.3
3	9.4
4	9.2
5	9.2
6	9.5
7	9.2
8	9
20	9.3
23	9.3
24	9.4
26	6.1
28	3.2
29	1.5

Dados	#99
t(hr)	[S](ppm)
0	10
0.5	9.4
1	9.6
1.5	10
2	9.6
2.5	8.7
3	8.4
4	7.4
5	6.7
6	4.9
7	4.4
8	2.4

Dados	#102
t(hr)	[S](ppm)
0	10.5
0.5	10.1
1	9.9
1.5	10
2	9.6
2.5	8.9
3	8.6
4	7.4
5	6.3
6	4.9
7	3.7
8	2.1

Dados #103	
t(hr)	[S](ppm)
0	8.75
0.5	8.8
1	8.7
1.5	8.6
2	8.7
2.5	8.6
3	8.7
4	8.6
5	8.6
6	8.6
7	8.5
8	8.2
20	8.2
23	8.4
24	8.3
26	5.7
28	2.4
29	1.7

Dados #104	
t(hr)	[S](ppm)
0	1.31
12	1.12
24	0.95
48	0.68
72	0.45
96	0.33
120	0.23
144	0.15
168	0.1
192	0.06
216	0.03
240	0.02
264	0.01

Dados #105	
t(hr)	[S](ppm)
0	0.125
8	0.103
12	0.093
24	0.073
32	0.055
40	0.013
48	0.005
72	0.001

Dados #106	
t(hr)	[S](ppm)
0	250
18	125
24	75
36	20
42	1

Dados #107	
t(hr)	[S](ppm)
0	250
18	125
24	75
36	30
42	10
48	2

Dados #108	
t(hr)	[S](ppm)
0	165
0.66	180
1.66	168.9
2.66	164.5
3.66	162.3
4.66	138
5.66	134.9
6.66	110.73
7.66	87.9
8.66	75.2
23.82	3.5
25.15	1.5

Dados #109	
t(hr)	[S](ppm)
0	250
18	140
24	125
36	80
42	55
48	30
60	20
72	15

B.7. Reactor Williams-Otto

A tabela B.6 apresenta os dados simulados usados no problema do reactor Williams-Otto.

Tabela B.6: Dados simulados do reactor Williams-Otto.

F_A	F_B	T	X_P	X_E	F_A	F_B	T	X_P	X_E
1.826	4.539	369.7	0.1072	0.3127	1.828	4.981	367.5	0.1084	0.2970
1.865	4.913	360.6	0.1090	0.2820	1.830	4.973	371.4	0.1070	0.3051
1.810	4.917	355.0	0.1069	0.2612	1.887	4.630	359.9	0.1096	0.2877
1.831	4.657	367.2	0.1085	0.3047	1.842	4.875	363.8	0.1092	0.2913
1.846	4.905	360.3	0.1090	0.2807	1.885	4.775	356.5	0.1084	0.2726
1.890	4.880	371.2	0.1066	0.3093	1.811	4.766	367.3	0.1086	0.3015
1.851	4.654	370.1	0.1071	0.3114	1.872	4.585	356.3	0.1090	0.2764
1.845	4.682	372.6	0.1058	0.3150	1.836	4.955	363.0	0.1091	0.2869
1.850	4.898	361.1	0.1091	0.2835	1.808	4.921	366.0	0.1089	0.2944
1.866	4.778	367.2	0.1084	0.3028	1.849	4.685	367.8	0.1082	0.3059
1.877	4.909	363.2	0.1091	0.2900	1.855	4.757	370.3	0.1071	0.3094
1.845	4.880	371.9	0.1066	0.3089	1.864	4.803	371.6	0.1065	0.3110
1.887	4.690	372.0	0.1057	0.3152	1.849	4.971	370.8	0.1072	0.3048
1.800	4.882	372.1	0.1068	0.3074	1.821	4.604	361.1	0.1099	0.2902
1.849	4.927	359.8	0.1089	0.2787	1.870	4.962	364.5	0.1089	0.2919
1.858	4.715	357.7	0.1091	0.2776	1.828	4.949	361.8	0.1091	0.2834
1.811	4.612	368.9	0.1079	0.3088	1.800	4.841	371.8	0.1069	0.3079
1.849	4.805	359.6	0.1092	0.2813	1.828	4.806	360.6	0.1094	0.2837
1.881	4.597	364.7	0.1090	0.3018	1.874	4.994	371.8	0.1066	0.3070
1.874	4.892	371.8	0.1065	0.3096	1.889	4.542	368.2	0.1074	0.3114
1.895	4.814	363.6	0.1091	0.2940	1.845	4.620	359.3	0.1097	0.2850
1.801	4.956	372.5	0.1066	0.3062	1.829	4.941	369.7	0.1077	0.3027
1.880	4.757	366.8	0.1084	0.3029	1.833	4.669	356.7	0.1089	0.2747
1.869	4.902	367.5	0.1083	0.3005	1.858	4.631	370.7	0.1066	0.3134
1.838	4.652	355.9	0.1087	0.2724	1.848	4.857	359.4	0.1090	0.2792
1.860	4.596	372.0	0.1057	0.3166	1.855	4.936	358.6	0.1085	0.2748
1.878	4.789	365.3	0.1089	0.2985	1.811	4.506	367.3	0.1085	0.3081
1.831	4.989	367.4	0.1084	0.2967	1.835	4.907	369.7	0.1077	0.3038
1.894	4.639	362.7	0.1094	0.2958	1.854	4.891	366.4	0.1087	0.2978
1.801	4.704	368.3	0.1083	0.3049	1.872	4.517	361.9	0.1097	0.2961
1.897	4.849	361.2	0.1092	0.2864	1.872	4.517	361.9	0.1097	0.2961
1.886	4.824	361.1	0.1093	0.2864	1.872	4.517	361.9	0.1097	0.2961
1.841	4.868	371.6	0.1067	0.3085	1.872	4.517	361.9	0.1097	0.2961
1.800	4.856	364.3	0.1093	0.2916	1.872	4.517	361.9	0.1097	0.2961
1.856	4.893	366.0	0.1088	0.2969	1.802	4.989	362.5	0.1090	0.2834
1.897	4.827	364.6	0.1090	0.2964	1.873	4.905	359.0	0.1087	0.2775
1.831	4.850	365.5	0.1090	0.2959	1.809	4.942	369.1	0.1080	0.3006
1.847	4.894	359.6	0.1089	0.2789	1.884	4.912	370.1	0.1072	0.3062
1.804	4.929	358.2	0.1083	0.2720	1.805	4.925	361.9	0.1091	0.2835
1.874	4.730	362.1	0.1095	0.2914	1.892	4.510	370.0	0.1063	0.3159
1.816	4.577	370.3	0.1071	0.3126	1.891	4.763	362.1	0.1094	0.2910
1.838	4.942	361.1	0.1090	0.2819	1.848	4.682	360.2	0.1096	0.2863
1.861	4.812	355.4	0.1077	0.2670	1.883	4.633	368.2	0.1077	0.3091
1.885	4.511	356.1	0.1091	0.2779	1.837	4.772	369.5	0.1077	0.3069
1.834	4.670	362.8	0.1096	0.2937	1.837	4.772	369.5	0.1077	0.3069
1.890	4.696	362.6	0.1094	0.2941	1.870	4.660	357.5	0.1092	0.2787

F_A	F_B	T	X_P	X_E	F_A	F_B	T	X_P	X_E
1.849	4.785	358.5	0.1090	0.2782	1.837	4.786	368.1	0.1082	0.3036
1.869	4.834	356.8	0.1083	0.2717	1.840	4.596	366.3	0.1088	0.3045
1.878	4.946	359.9	0.1088	0.2794	1.823	4.665	371.3	0.1067	0.3124
1.870	4.860	364.3	0.1091	0.2939	1.815	4.773	355.5	0.1079	0.2671
1.891	4.816	358.3	0.1089	0.2779	1.846	4.828	365.3	0.1090	0.2965
1.887	4.967	359.1	0.1086	0.2766	1.886	4.924	362.2	0.1091	0.2871
1.824	4.855	358.4	0.1088	0.2753					

B.8. Viscosidade de um lubrificante

Tabela B.7: Dados do problema de viscosidade de um lubrificante.

$T(^{\circ}C)$	$P(atm)$	$\ln(\nu)(stokes)$	$T(^{\circ}C)$	$P(atm)$	$\ln(\nu)(stokes)$
0	1.000	5.10595	37.8	191.084	4.6606
0	740.803	6.38705	37.8	1.000	4.29865
0	1407.47	7.38511	37.8	2922.94	7.96731
0	363.166	5.79057	37.8	4044.6	9.34225
0	1.000	5.10716	37.8	4849.8	10.5109
0	805.5	6.36113	37.8	5605.78	11.8215
0	1868.09	7.97329	37.8	6273.85	13.068
0	3285.1	10.4725	37.8	3636.72	8.80445
0	3907.47	11.9272	37.8	1948.96	6.8553
0	4125.47	12.4262	37.8	1298.47	6.11898
0	2572.03	9.1563	98.9	1.000	3.38099
25	1.000	4.54223	98.9	685.95	4.45783
25	805.5	5.82452	98.9	1423.64	5.20675
25	1505.92	6.70515	98.9	2791.43	6.29101
25	2339.96	7.71659	98.9	4213.37	7.32719
25	422.941	5.29782	98.9	2103.67	5.76988
25	1168.37	6.22654	98.9	402.195	4.08766
25	2237.29	7.57338	98.9	1.000	3.37417
25	4216.89	10.354	98.9	2219.7	5.83919
25	5064.29	11.9844	98.9	3534.75	6.72635
25	5280.88	12.4435	98.9	4937.71	7.76883
25	3647.27	9.52333	98.9	6344.17	8.91362
25	2813.94	8.34496	98.9	7469.35	9.98334
37.8	516.822	5.17275	98.9	5640.94	8.32329
37.8	1737.99	6.64963	98.9	4107.89	7.1321
37.8	1008.73	5.80754			
37.8	2749.24	7.74101			
37.8	1375.82	6.23206			

B.9. Pirólise do Argilito Petrolífero

As tabelas desta secção apresentam os resultados experimentais empregues na determinação da cinética de pirólise do argilito petrolífero (Bates e Watts, 1988).

Tabela B.8: Dados da pirólise para $T = 673$ K.

Tempo (min)	Betume (%)	Óleo (%)
7	2.2	0
10	11.5	0.7
15	13.7	7.2
20	15.1	11.5
25	17.3	15.8
30	17.3	20.9
40	20.1	26.6
50	20.1	32.4
60	22.3	38.1
80	20.9	43.2
100	11.5	49.6
120	6.5	51.8
150	3.6	54.7

Tabela B.9: Dados da pirólise para $T = 698$ K.

Tempo (min)	Betume (%)	Óleo (%)
5	6.5	0
7	14.4	1.4
10	18	10.8
12.5	16.5	14.4
15	29.5	21.6
17.5	23.7	30.2
20	36.7	33.1
25	27.3	40.3
30	16.5	47.5
40	7.2	55.4
50	3.6	56.8
60	2.2	59.7

Tabela B.10: Dados da pirólise para $T = 723$ K.

Tempo (min)	Betume (%)	Óleo (%)
5	8.6	0
7.5	15.8	2.9
8	25.9	16.5
9	25.2	24.4
10	26.6	29.5
11	33.8	35.2
12.5	25.9	39.5
15	20.1	45.3
17.5	12.9	43.1
17.5	9.3	54.6
20	3.6	59.7
20	2.2	53.9

Tabela B.11: Dados da pirólise para $T = 748$ K.

Tempo (min)	Betume (%)	Óleo (%)
-------------	------------	----------

3	0.7	0
4.5	17.3	2.9
5	23	17.3
5.5	24.4	20.9
6	23	25.9
6.5	33.1	29.5
7	31.6	33.8
8	20.9	45.3
9	10.1	53.2
10	4.3	58.2
12.5	0.7	57.5
15	0.7	61.1

Tabela B.12: Dados da pirólise para $T = 773$ K.

Tempo (min)	Betume (%)	Óleo (%)
3	6.5	0
4	24.4	23
4.5	26.6	32.4
5	25.9	37.4
5.5	17.3	45.3
6	21.6	45.3
6.5	1.4	57.5
10	0	60.4

Tabela B.13: Dados da pirólise para $T = 798$ K.

Tempo (min)	Betume (%)	Óleo (%)
3	25.2	20.9
3.25	33.1	25.2
3.5	21.6	17.3
4	20.9	36.7
5	4.3	56.8
7	0	61.8

B.10. Processo Williams-Otto

As tabelas B.14, B.15 e B.16 apresentam os resultados de simulação do modelo exacto que foram utilizados no problema do processo Williams-Otto.

Tabela B.14: Dados simulados do processo Williams-Otto.

A_0	B_0	Φ	T	G_7
13267	27191	0.098	659.3	3891.3578
12804	28191	0.099	668.8	4552.9673

A_0	B_0	Φ	T	G_7
13253	27005	0.095	639.0	1894.1188
12690	28074	0.093	668.8	4472.4180
13237	27720	0.094	657.4	3549.9487
13091	27984	0.097	661.8	3945.7557
13229	27924	0.096	652.9	3049.5730
12789	28079	0.097	666.7	4319.2108
12997	27637	0.098	650.8	2814.6505
13224	28189	0.099	642.2	2051.1084
12793	28047	0.099	640.9	1876.0001
12810	28250	0.093	658.8	3427.9025
13312	28362	0.097	643.8	2177.4778
12732	27073	0.099	656.8	3411.2540
12930	27499	0.098	662.7	4064.8950
13022	27249	0.099	666.6	4628.7631
12993	27195	0.097	647.0	2507.2494
12789	28012	0.094	647.8	2415.2903
12744	28136	0.101	650.7	2675.3157
12813	27840	0.101	664.7	4179.9532
12925	28046	0.094	668.7	4615.9476
13162	27603	0.095	653.3	3108.5107
12708	27077	0.096	655.0	3200.2617
13224	27724	0.094	653.7	3148.7937
12867	27759	0.100	652.3	2910.2217
13203	27062	0.101	638.5	1862.1708
13077	27994	0.099	659.2	3660.6185
12930	28328	0.096	642.9	2020.8234
12810	27209	0.096	667.1	4554.9087
13048	27702	0.102	667.2	4635.3720
13319	27968	0.097	667.3	4717.7619
12967	27784	0.096	641.6	1977.3729
12770	27901	0.100	666.2	4306.2848
12837	27634	0.097	667.0	4473.5543
12775	28308	0.101	662.7	3853.5218
13256	27246	0.101	659.2	3881.4129
13244	27422	0.093	653.5	3174.3427
12898	27415	0.101	640.7	1945.2335
12952	27699	0.098	654.4	3146.9122
12699	27045	0.100	666.0	4421.0187
13100	27155	0.096	666.7	4689.1107
13100	27062	0.095	638.5	1823.5286
13165	27042	0.100	665.4	4614.5441
13136	27435	0.097	659.1	3761.3069
12732	28121	0.097	662.0	3769.3747
12699	27763	0.100	659.7	3590.5853
12820	27451	0.095	640.4	1882.3485
12753	27826	0.098	666.3	4311.5130
13247	27581	0.093	664.2	4358.2484
12786	27160	0.094	639.7	1845.3253
13253	27170	0.100	640.2	1993.1874
13091	27736	0.102	658.3	3628.1162

A_0	B_0	Φ	T	G_7
12841	27248	0.093	653.6	3067.6638
13138	28073	0.095	641.6	1981.5615
12837	28352	0.094	638.0	1634.6384
12783	27870	0.097	652.9	2909.8496
12888	27113	0.098	667.6	4693.9154
12714	27106	0.094	650.4	2739.0196
12703	28156	0.102	651.3	2718.9611
13029	28037	0.093	661.5	3850.3258
13318	27468	0.093	661.3	4070.0108
13210	28079	0.102	642.9	2127.3533
12994	28311	0.096	653.4	2965.0711
12938	28042	0.097	659.1	3570.2447
13078	27639	0.098	642.2	2069.3220
12768	27803	0.095	651.1	2734.8176
13114	28081	0.095	666.2	4432.9136
12675	27760	0.096	668.1	4470.1038
13185	27260	0.099	641.3	2057.7038
12848	28028	0.095	639.0	1735.3407
12980	27083	0.093	650.2	2801.3453
12926	27633	0.096	653.1	3007.0347
13039	27018	0.094	661.2	4016.1785
12723	27508	0.096	667.0	4427.7932
13291	27172	0.099	650.0	2893.0419
13258	27538	0.101	660.6	3991.9395
13312	28386	0.095	656.5	3381.0450
12928	28017	0.102	667.1	4486.7591
13132	27845	0.096	650.0	2742.9629
12927	27190	0.095	669.1	4863.2678
13288	28024	0.102	665.4	4487.2014
12731	27379	0.096	645.9	2316.2776
13063	27289	0.099	643.6	2221.6569
12763	28089	0.102	641.7	1937.0482
12861	28166	0.101	666.4	4332.1437
13086	27206	0.096	668.5	4891.2769
12734	27043	0.098	667.4	4593.0130
13189	28223	0.098	658.1	3545.4010
12816	28206	0.099	666.5	4298.1966
13261	28180	0.097	660.5	3843.4680
12828	27290	0.097	669.1	4789.9500
12923	28155	0.099	650.5	2701.0218
13226	27528	0.096	668.2	4865.7665
12840	27735	0.098	654.9	3150.5262
13051	27241	0.097	668.3	4843.0703
13022	27708	0.098	651.9	2920.2550
13150	27275	0.100	641.6	2077.6272
12968	27765	0.102	660.6	3821.2585
12974	27020	0.094	649.8	2773.7385
13057	28228	0.096	665.1	4250.5958

Tabela B.15: Dados simulados do processo Williams-Otto (cont.).

A_3	B_3	C_3	E_3	P_3
1.6316	4.1794	0.2906	5.8907	4676.1422
0.9663	3.2336	0.1605	4.6267	4699.5467
54.2526	125.1777	11.4715	124.2628	4518.3036
0.9927	3.3696	0.1653	4.8162	4703.3681
2.1142	5.6379	0.3855	7.4598	4775.3244
1.4922	4.3285	0.2625	5.9157	4767.5639
3.5262	9.3228	0.6699	11.3200	4792.5432
1.0914	3.5527	0.1847	4.9916	4719.3389
4.4142	11.7639	0.8543	13.7551	4724.7973
38.6999	99.1098	8.0345	97.5765	4674.9802
47.7640	129.3291	10.0576	121.2797	4590.5526
2.0461	6.2760	0.3726	7.8900	4818.9284
30.1541	77.6001	6.1850	78.5783	4735.8921
1.9162	5.3245	0.3516	6.9317	4648.0599
1.3121	3.7974	0.2285	5.3351	4679.3086
1.0103	2.8921	0.1689	4.3866	4583.2655
8.4212	21.2477	1.6779	23.8898	4645.2396
10.8720	30.4627	2.1705	32.5697	4726.2559
5.1044	14.8307	0.9948	16.4162	4745.4819
1.1677	3.6355	0.2005	5.0609	4693.3079
0.9946	3.1922	0.1649	4.6785	4699.1004
3.1698	8.2823	0.5993	10.2726	4754.6617
2.3463	6.4721	0.4380	8.1896	4659.9562
3.1289	8.1805	0.5897	10.1949	4777.6444
3.5394	9.8519	0.6778	11.5812	4731.0213
54.9618	128.2576	11.6627	124.8447	4491.2207
1.7896	5.1096	0.3222	6.7098	4778.4491
37.5835	102.4316	7.7977	99.3489	4679.4658
0.9884	2.9662	0.1652	4.4494	4580.0796
0.9983	2.9822	0.1665	4.4256	4636.5202
1.0631	3.0699	0.1770	4.6196	4698.6366
40.9839	106.0592	8.5597	103.8330	4611.4363
1.0801	3.4598	0.1832	4.8697	4686.8427
1.0278	3.1885	0.1725	4.6531	4646.8566
1.4042	4.5095	0.2468	5.9136	4777.1212
1.6129	4.1606	0.2876	5.8190	4673.8108
3.0604	7.7611	0.5764	9.8454	4744.8564
40.5372	102.9143	8.5067	100.4400	4541.4721
2.7357	7.5539	0.5138	9.2953	4744.5325
1.0033	3.0112	0.1693	4.4426	4554.7352
1.0208	2.8476	0.1702	4.3945	4576.9783
59.1276	140.2342	12.5756	135.8861	4497.3167
1.0637	2.8656	0.1789	4.3991	4564.5450
1.7102	4.5914	0.3066	6.2794	4712.0545
1.4902	4.7214	0.2635	6.1942	4769.3005
1.6467	4.9992	0.2963	6.4705	4722.1317
47.3203	121.8472	9.9751	117.5796	4545.8752
1.0801	3.4519	0.1831	4.8856	4681.4387
1.2639	3.4849	0.2163	5.1402	4699.1545

A_3	B_3	C_3	E_3	P_3
50.2508	126.9836	10.6387	122.6822	4505.8257
42.3294	99.2964	8.8690	99.8528	4545.7299
1.8115	5.0141	0.3278	6.6026	4738.1547
2.9322	7.9208	0.5542	9.8285	4697.9857
44.7770	115.0132	9.3496	112.1540	4655.0295
80.4349	217.8702	17.3346	190.4819	4554.7498
3.5125	10.0609	0.6710	11.7911	4749.4221
0.9451	2.7746	0.1567	4.2448	4547.4256
4.4263	11.8804	0.8603	13.9500	4654.0328
4.5551	13.4123	0.8837	14.9143	4745.9508
1.5863	4.6686	0.2805	6.3092	4789.9440
1.5195	4.0004	0.2665	5.7459	4718.3923
30.6649	78.3359	6.3255	78.4989	4670.0804
3.6517	10.4413	0.6949	12.2369	4821.0540
1.8496	5.4477	0.3344	7.0381	4785.0576
33.5298	84.4821	6.9532	85.0157	4616.8685
4.7376	13.3766	0.9191	15.2830	4735.4490
1.1510	3.4752	0.1947	5.0213	4740.4669
0.9797	3.2214	0.1635	4.6468	4652.4395
35.3309	84.6925	7.3513	86.2458	4572.9452
66.3073	176.0918	14.1609	160.0999	4558.4806
4.5544	11.5901	0.8836	13.8967	4673.5908
3.2501	8.8945	0.6176	10.7507	4737.8811
1.4281	3.8191	0.2507	5.4935	4640.6384
1.0184	3.2026	0.1711	4.6598	4629.4617
4.3329	10.4872	0.8379	12.7410	4685.1562
1.5048	4.0212	0.2656	5.6348	4704.3192
2.5398	7.0201	0.4688	8.8429	4863.6206
1.0281	3.2425	0.1726	4.6499	4687.4952
5.5619	14.6350	1.0838	16.8701	4758.0672
0.8973	2.6653	0.1468	4.1557	4544.1417
1.1513	3.3133	0.1951	4.8183	4717.8561
12.9648	34.6033	2.6190	36.9521	4628.8862
20.7193	51.2604	4.2408	54.0306	4606.6597
40.3055	110.4662	8.4359	104.5867	4600.6857
1.0915	3.5164	0.1849	4.9202	4722.5706
0.9294	2.6537	0.1525	4.1691	4552.1359
0.9423	2.8400	0.1569	4.2850	4539.7915
2.0526	5.7972	0.3734	7.4638	4822.3677
1.1038	3.6064	0.1872	5.0218	4733.9058
1.6888	4.7663	0.3003	6.4180	4811.9434
0.8891	2.7283	0.1458	4.1757	4554.7750
5.4046	15.1895	1.0532	17.0107	4767.9292
0.9768	2.7822	0.1608	4.3221	4612.2246
2.6112	7.4156	0.4892	9.0855	4741.9236
0.9342	2.6932	0.1537	4.1929	4558.7281
3.7816	10.1535	0.7252	12.0651	4741.4795
32.6896	78.9995	6.7880	80.6242	4574.3087
1.5174	4.3903	0.2695	5.8978	4722.9139
4.7099	11.9130	0.9163	14.2276	4660.1845

A_3	B_3	C_3	E_3	P_3
1.2385	3.7990	0.2121	5.3277	4772.1562

Tabela B.16: Dados simulados do processo Williams-Otto (cont.).

A_5	B_5	C_5	E_5	P_5
4134.0580	10589.6697	736.4106	14925.7903	1492.5790
3244.9653	10858.7732	538.8154	15537.2228	1553.7223
5552.9983	12812.5103	1174.1554	12718.8629	1271.8863
3190.4500	10829.9575	531.1062	15479.4150	1547.9415
4219.3025	11251.4105	769.4120	14887.2768	1488.7277
3834.1011	11121.4845	674.4865	15199.6449	1519.9645
4519.4230	11948.7070	858.5441	14508.5189	1450.8519
3365.1208	10954.4387	569.4757	15391.4500	1539.1450
4537.7859	12093.3878	878.2154	14140.3416	1414.0342
5264.9018	13483.3352	1093.0433	13274.7368	1327.4737
5075.7752	13743.5126	1068.8023	12888.1152	1288.8115
3862.4890	11847.2921	703.3551	14894.0438	1489.4044
5202.0954	13387.3241	1067.0135	13556.0723	1355.6072
3995.6416	11102.6691	733.2352	14454.1966	1445.4197
3708.5854	10732.9250	645.6962	15079.0151	1507.9015
3526.0871	10094.0204	589.4248	15309.9830	1530.9983
4819.5959	12160.5188	960.2875	13672.6112	1367.2611
4602.4211	12895.7108	918.8107	13787.6695	1378.7670
4375.7138	12713.4723	852.7945	14072.6143	1407.2614
3509.4573	10926.3401	602.6154	15210.2378	1521.0238
3313.9378	10636.1381	549.4675	15588.5258	1558.8526
4463.1811	11661.8127	843.8469	14464.2391	1446.4239
4098.7567	11306.2669	765.1204	14306.5383	1430.6538
4467.2363	11679.4062	841.9271	14555.3621	1455.5362
4351.4856	12112.2518	833.2817	14238.2615	1423.8262
5557.5178	12968.8973	1179.2815	12623.8048	1262.3805
3997.4573	11413.6569	719.8109	14988.2510	1498.8251
5015.6704	13669.8990	1040.6320	13258.4980	1325.8498
3385.3641	10159.9644	565.6804	15240.3944	1524.0394
3484.6575	10410.1715	581.2698	15448.5786	1544.8579
3606.5365	10415.0772	600.5445	15672.2852	1567.2285
5149.6251	13326.3282	1075.5305	13046.6103	1304.6610
3393.3510	10869.7413	575.6380	15299.5904	1529.9590
3388.3344	10511.2036	568.7934	15339.2871	1533.9287
3596.6674	11550.2657	632.0028	15146.6792	1514.6679
4133.2033	10661.8640	736.8883	14911.7641	1491.1764
4505.7410	11426.5577	848.6273	14495.1198	1449.5120
5185.8725	13165.6964	1088.2534	12849.1581	1284.9158
4259.3117	11760.7765	800.0157	14472.1388	1447.2139
3402.2997	10211.3371	573.9695	15065.4669	1506.5467
3564.2597	9942.9632	594.2557	15344.5449	1534.4545
5479.5647	12995.9944	1165.4267	12593.0412	1259.3041
3687.6605	9935.0005	620.2938	15251.3172	1525.1317

A_5	B_5	C_5	E_5	P_5
4059.9513	10899.5757	727.8436	14906.7095	1490.6710
3622.2206	11476.5653	640.5502	15056.6541	1505.6654
3763.8124	11426.5269	677.1960	14789.3956	1478.9396
5145.9057	13250.4203	1084.7570	12786.3374	1278.6337
3380.5137	10803.4905	572.9844	15290.4173	1529.0417
3780.1689	10422.7105	646.9444	15373.3346	1537.3335
5181.0436	13092.4783	1096.8908	12648.9827	1264.8983
5468.7502	12828.6077	1145.8294	12900.4982	1290.0498
4077.1724	11285.3867	737.7940	14860.5637	1486.0564
4262.9398	11515.5044	805.6991	14289.0651	1428.9065
5249.5494	13483.8949	1096.1203	13148.6825	1314.8683
5283.0174	14309.8557	1138.5492	12510.9708	1251.0971
4255.0654	12187.7760	812.7915	14283.6909	1428.3691
3400.8459	9984.4669	563.8857	15274.8541	1527.4854
4410.4488	11837.9393	857.2656	13900.1608	1390.0161
4310.1149	12690.7832	836.1863	14112.0349	1411.2035
3815.5251	11229.4991	674.7253	15175.5783	1517.5578
4014.4699	10568.8790	704.1940	15180.4742	1518.0474
5215.0000	13322.1436	1075.7385	13349.8718	1334.9872
4329.4685	12379.4447	823.8823	14508.2315	1450.8232
3923.2444	11555.6020	709.2264	14929.0503	1492.9050
5190.3693	13077.7408	1076.3484	13160.3366	1316.0337
4370.3750	12339.8278	847.8276	14098.5334	1409.8533
3561.9011	10754.5736	602.4189	15538.9852	1553.8985
3236.2840	10641.5305	540.2164	15350.3767	1535.0377
5341.6020	12804.4630	1111.4256	13039.3090	1303.9309
5235.9134	13904.9821	1118.2103	12642.1937	1264.2194
4588.6275	11677.1132	890.2316	14001.0607	1400.1061
4334.3474	11861.7643	823.6201	14337.1268	1433.7127
3884.2148	10387.3048	681.9731	14941.5446	1494.1545
3334.6196	10486.2769	560.3738	15257.6572	1525.7657
4797.6952	11612.2541	927.8378	14107.8325	1410.7833
4027.3437	10761.8246	710.7390	15080.3707	1508.0371
4298.3441	11880.6748	793.3552	14965.5353	1496.5535
3416.2894	10774.8042	573.4784	15451.8916	1545.1892
4668.3381	12283.8885	909.7214	14159.8828	1415.9883
3326.7553	9881.9681	544.3311	15407.8827	1540.7883
3710.2472	10677.7002	628.7702	15527.9518	1552.7952
4721.1784	12600.9355	953.7008	13456.2568	1345.6257
5100.3718	12618.5695	1043.9501	13300.4917	1330.0492
5004.2159	13715.1680	1047.3814	12985.1877	1298.5188
3418.4875	11013.4045	579.2451	15410.3960	1541.0396
3444.3841	9834.9789	565.0077	15451.1926	1545.1193
3336.3026	10055.4457	555.4262	15171.6334	1517.1633
4125.4118	11651.3902	750.5431	15001.0903	1500.1090
3387.2042	11067.0318	574.3929	15410.3178	1541.0318
4006.2067	11306.5572	712.4526	15224.7261	1522.4726
3273.1763	10044.5778	536.9049	15373.3429	1537.3343
4495.5016	12634.5058	876.0315	14149.4111	1414.9411
3520.9980	10029.0493	579.7589	15579.9644	1557.9964

A_5	B_5	C_5	E_5	P_5
4158.4139	11809.6214	779.1337	14468.8907	1446.8891
3437.1315	9909.5404	565.3375	15427.4711	1542.7471
4473.4154	12010.9294	857.8159	14272.1633	1427.2163
5297.8386	12803.0429	1100.0992	13066.3474	1306.6347
3855.1173	11154.1482	684.7630	14984.2946	1498.4295
4616.0433	11675.6636	898.0652	13944.1255	1394.4126
3595.3813	11028.2100	615.5959	15465.8940	1546.5894

C. Modelo Empírico do Processo Williams-Otto

C.1. Modelo Empírico

Tabela C.1: Parâmetros do modelo empírico.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
$p_{1,1}$	-30.5002	$p_{4,1}$	8.0260	$p_{7,1}$	21.3937
$p_{1,2}$	-0.9944	$p_{4,2}$	-0.2916	$p_{7,2}$	4.2942
$p_{1,3}$	0.4038	$p_{4,3}$	0.1492	$p_{7,3}$	-1.4964
$p_{1,4}$	0.6097	$p_{4,4}$	-0.1414	$p_{7,4}$	-0.0423
$p_{1,5}$	-0.0880	$p_{4,5}$	0.0252	$p_{7,5}$	-0.0196
$p_{1,6}$	-1.2393	$p_{4,6}$	1.8184	$p_{7,6}$	-5.5209
$p_{1,7}$	4.6860	$p_{4,7}$	-9.2592	$p_{7,7}$	30.3872
$p_{1,8}$	56.0892	$p_{4,8}$	-12.9632	$p_{7,8}$	-49.3532
$p_{1,9}$	-25.6627	$p_{4,9}$	5.4046	$p_{7,9}$	25.4004
$p_{2,1}$	13.4378	$p_{5,1}$	-74.6632	$p_{8,1}$	-169.2347
$p_{2,2}$	-0.8146	$p_{5,2}$	1.1037	$p_{8,2}$	-5.5859
$p_{2,3}$	0.5356	$p_{5,3}$	-0.2426	$p_{8,3}$	4.0444
$p_{2,4}$	-0.4669	$p_{5,4}$	1.9975	$p_{8,4}$	4.5350
$p_{2,5}$	0.0768	$p_{5,5}$	-0.3306	$p_{8,5}$	0.8646
$p_{2,6}$	5.8398	$p_{5,6}$	-4.6120	$p_{8,6}$	-837.1297
$p_{2,7}$	-29.3730	$p_{5,7}$	21.4910	$p_{8,7}$	2534.9836
$p_{2,8}$	-18.7936	$p_{5,8}$	127.0614	$p_{8,8}$	489.1122
$p_{2,9}$	6.7727	$p_{5,9}$	-55.6883	$p_{8,9}$	-248.1005
$p_{3,1}$	35.8622	$p_{6,1}$	-7.4663		
$p_{3,2}$	-2.4894	$p_{6,2}$	0.1104		
$p_{3,3}$	0.7049	$p_{6,3}$	-0.0243		
$p_{3,4}$	0.0220	$p_{6,4}$	0.1997		
$p_{3,5}$	0.1513	$p_{6,5}$	-0.0331		
$p_{3,6}$	11.4966	$p_{6,6}$	-0.4612		
$p_{3,7}$	-56.9698	$p_{6,7}$	2.1491		
$p_{3,8}$	-56.5926	$p_{6,8}$	12.7061		
$p_{3,9}$	22.9314	$p_{6,9}$	-5.5688		

$$y_i = p_{i,1} + p_{i,2}F_0^A/10000 + p_{i,3}(F_0^A/10000)^2 + p_{i,4}F_0^B/10000 + p_{i,5}(F_0^B/10000)^2 + p_{i,6}\Phi + p_{i,7}\Phi^2 + p_{i,8}T/600 + p_{i,9}(T/600)^2 \quad (\text{C.1})$$

$$y_i = F_3^P, F_5^A, F_5^B, F_5^C, F_5^E, F_5^P, F_7^G, F_6$$