

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

MODELAGEM E DESENVOLVIMENTO DE
ESTRATÉGIA DE CONTROLE PARA O REATOR DE
SÍNTESE DE DEXTRANA

AUTOR(A): CAMILE FLORIDO

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

200168053
Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
FEVEREIRO/2001



UNIDADE U.C.
 N.º CHAMADA: UNICAMP
F663m
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 44557
 PROC. 16-392/01
 C ☐ D ☒
 PREÇO R\$ 11,00
 DATA 12/05/01
 N.º CPD

ii

CM00156298-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F663m Florido, Camile
 Modelagem e desenvolvimento de estratégia de
 controle para o reator de síntese de dextrana / Camile
 Florido. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Dextrano. 2. Bioreatores. 3. Controle preditivo.
 4. Controladores PID. 5. Modelos matemáticos. I.
 Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

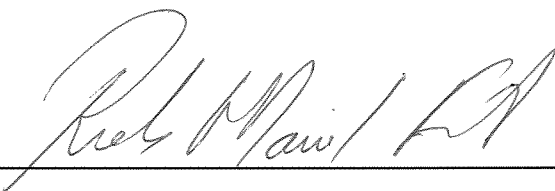
Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Camile Florido e aprovada pela Comissão Julgadora em 5 de Fevereiro de 2001.

A handwritten signature in black ink, reading "Rub Maciel Filho", is positioned above a horizontal line.

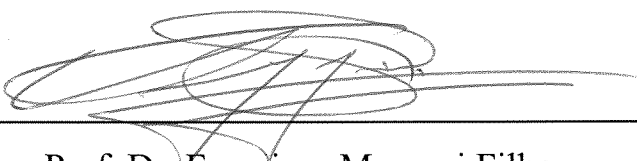
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

(Orientador)

Dissertação de Mestrado defendida por Camile Florido e aprovada em 5 de Fevereiro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)



Prof. Dr. Francisco Maugeri Filho



Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

Dedico este trabalho aos meus pais, Norberto e Rose, e meus irmãos, Carol e Luís. A eles mil beijos, com todo o carinho!

“Os homens existem uns para os outros; logo, instrua-os ou suporta-os.”

(Marco Aurélio)

“Os problemas são apenas oportunidades vestidas em roupas de trabalho.”

(Henry J. Kaiser)

“Gemas não podem ser polidas sem fricção, homens não podem ser aperfeiçoados sem provas.”

(Provérbio chinês)

“A vida é um espetáculo maravilhoso, mas nossos lugares não são bons e não entendemos a que estamos assistindo.”

(George Clémenceau)

“Esta vida é uma viagem

Pena eu estar

Só de passagem.”

(Paulo Leminski)

AGRADECIMENTOS

Toda minha gratidão:

- ao Prof. Rubens, pela orientação, amizade e otimismo, mesmo nos momentos em que tive vontade de “chutar o balde”;
- aos componentes da banca examinadora – em especial ao Eduardo Coselli (Urso) - por todas as correções e observações valiosas;
- a todos os colegas de trabalho do LOPCA, em especial ao Mattedi, pelas inúmeras informações compartilhadas e pelo companheirismo;
- à Célia, Eunir, Rosa, Cristiano e Rafael, pela ajuda com impressões dos trabalhos e documentações;
- aos amigos da turma de Mestrado, pelas farras e momentos inesquecíveis (como a “quibada” no dia do jogo BRASIL x CAMARÕES, lembram-se?): Karla, Fernando, Eduardo, Dani, Fânia, Flávio, Cíntia, André, Alexandre e Gessie;
- a outros amigos, antigos e recentes, que dividiram muitas expectativas e aflições, sempre com bom humor e palavras de otimismo: Ricardo, Rubão, Layse, Lilica, Bella, Sam, Angela, Fá, Tati, Cris, Karina, Cynthia, Cyrillo, Kátia, Max, Traudi... É muita gente, graças a Deus!
- ao pessoal “cantante” do Oficina Coral e do Gilberto Mendes, pelos momentos felizes regados a muita música (nem sempre tão boa, graças ao Leo) e cerveja (porque não só de água vive o coralista...). Beijos especiais à Dayene, à Vange, ao Rô e ao Paulo;
- a FAPESP, pelo suporte financeiro e direcionamento do trabalho;
- a toda minha família, pelo incentivo e crença constantes (e crescentes);
- a **Deus**, sem o qual nada seria possível e a quem eu agradeço todos os dias por ter voz para cantar, ouvidos para receber os conselhos de amigos, mãos para escrever este trabalho e olhos para presenciar toda a Sua obra...

RESUMO

Este trabalho tem como enfoque a modelagem e o desenvolvimento de uma estratégia de controle para um reator de síntese de dextrana. A dextrana é um biopolímero, com grande potencial de utilização em indústria cosmética e área médica; a cada faixa de peso molecular se associa uma utilidade à dextrana. Ela pode ser obtida por via enzimática, com a reação ocorrendo "in vivo" ou "in vitro". Esta é normalmente mais empregada porque é mais fácil de controlar, se comparada com a técnica "in vivo". O reator de síntese de dextrana é constituído de dois estágios, dois recipientes preenchidos com uma mistura bifásica. A reação enzimática e a dessorção da enzima ocorrem no primeiro estágio, enquanto a adsorção da enzima acontece no segundo. A enzima dextrana-sacarase e o substrato não consumido - sacarose - são reciclados continuamente. Diante destas considerações foi desenvolvido um modelo dinâmico para o processo, cujas características principais foram tomadas para tornar a representação tão real quanto possível. O modelo matemático se baseou em balanços de massa envolvendo as distribuições de enzima e de substrato entre as fases sólida e líquida; não se utilizou balanços de energia porque os efeitos térmicos foram desprezados. Os resultados obtidos através da simulação do modelo matemático, na qual se empregou o algoritmo LSODAR para a integração numérica, revelam o comportamento dinâmico natural ou "pseudo-estacionário" do sistema. Como as variáveis não atingem um valor estacionário, foi necessário desenvolver controladores capazes de manter a variável de interesse em um nível satisfatório. Tal variável - a concentração de substrato no segundo estágio - é usada para calcular a produtividade e o rendimento do processo. Foram desenvolvidos e comparados dois tipos de algoritmos de controle: um PID convencional e o algoritmo DMC para a malha SISO, utilizando o fluxo de alimentação no primeiro reator como variável manipulada. Os resultados mostram que o algoritmo DMC apresenta melhor robustez se comparado ao PID, para a maior parte dos resultados. Conclui-se, portanto, que o algoritmo de DMC convencional pode ser usado com sucesso em controle de processos com um comportamento dinâmico natural contanto que os parâmetros sejam cuidadosamente escolhidos.

Palavras-chaves: 1. Reator de síntese de dextrana. 2. Bioprodutos. 3. Controle preditivo. 4. Controlador PID. 5. Modelagem matemática.

ABSTRACT

This work is focused on modeling and development of a control strategy for a dextran reactor. Dextran is a biopolymer, with great potential of utilization in cosmetic industry and medical area. For each specific purpose, it must have suitable molecular weight. Dextran can be obtained by enzymatic path, with the reaction occurring "in vivo" or "in vitro". The latter has been chosen because it is easier to control, if compared with "in vivo" technique. The dextran reactor is constituted by two stages, two vessels filled with a two-phase mixture. Enzymatic reaction - desorption of the enzyme carries out the first stage; meanwhile, the adsorption of the enzyme takes place in the second stage. Enzyme dextran-sucrase and non-consumed substrate – sucrose - are continuously recycled. From these considerations, it was developed a dynamic model for the process, whose main characteristics were considered to make the representation as real as possible. Mathematical models were based on mass balances involving enzyme and substrate distributions between solid and liquid phases; energy balances were not considered because the thermal effects are negligible. The results obtained from the simulation of mathematical model, using LSODAR algorithm for numerical integration, revealed the natural dynamic behavior – also called pseudo stationary behavior – of the system. The variables did not reach a stationary value, so it was necessary to develop controllers which were capable to maintain the variable of interest in a suitable level. This variable was the substrate concentration on the second stage, which is used to calculate the productivity and the yield of the process. Two types of control algorithms were performed and compared: a conventional feedback PID and the DMC-SISO, utilizing the feed flow on the first reactor as manipulated variable. The results showed that DMC algorithm presents a better robustness if compared to the PID, for the most part of results. It was concluded that the conventional DMC algorithm can be used successfully in control of processes with a natural dynamic behavior as long as the parameters are chosen carefully.

Key words: 1. Dextran reactor. 2. Bioproducts. 3. Predictive control. 4. PID controller. 5. Mathematical modeling.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	<i>xi</i>
Lista de Tabelas	<i>xvi</i>
Nomenclatura	<i>xviii</i>
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II – REVISÃO DA LITERATURA	3
II.1 – Aspectos gerais	3
II.2 – A dextrana: aplicações e processos de obtenção	4
II.3 – Dextrana-sacarase: produção e propriedades	6
II.4 – Métodos de separação e purificação de bioprodutos	8
II.5 – O processo CARE e sua modelagem	11
II.6 – Parâmetros importantes no sistema reacional	14
II.7 – Controle preditivo de processos	16
CAPÍTULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR	19
III.1 – Descrição do sistema de reatores	19
III.2 – Considerações sobre o sistema	20
III.3 – Hipóteses do modelo	20
III.4 – Desenvolvimento do modelo	21
III.5 – Solução do modelo	25
III.6 – Observações sobre as constantes cinéticas	31
III.7 – Conclusões	32

CAPÍTULO IV – TEORIA DE CONTROLE	33
IV.1 – Configuração convencional <i>feedback</i>	33
IV.2 –DMC (Dynamic Matrix Control)	37
 CAPÍTULO V – SIMULAÇÃO E CONTROLE DO REATOR	
PARA SÍNTESE DE DEXTRANA	51
V.1 – Introdução	51
V.2 – Escolha das variáveis controladas: estudo do sistema em malha aberta	51
V.3 – Implementação de controle <i>feedback</i> ao reator de de síntese de dextrana	56
V.4 – O controlador DMC	63
V.5 – Desempenho do controlador DMC e comparação com PID	68
V.6 – Influência do controlador sobre as demais variáveis de processo	79
V.7 – Conclusões	82
 VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
 ANEXO I – MODELO MATEMÁTICO DO REATOR E SIMULAÇÕES	91
Modelo matemático do processo Figuras AI.1.1 a AI.8.2	
 ANEXO II – IMPLEMENTAÇÃO DE MALHA DE CONTROLE	
FEEDBACK	101
Figuras AII.1 a AII.23	

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 - Esquema do processo CARE proposto por PUNGOR et al. (1987)

Figura III.1 - Esquema do reator de síntese de dextrana

Figura III.2 - Esquema do reator de síntese de dextrana, com indicação dos fluxos

Figura III.3 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\epsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura III.4 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\epsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura III.5 - Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\epsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura III.6 - Perfil do índice de retenção para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\epsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura IV.1 - Esquema de configuração de controle *feedback*

Figura V.1 - Comportamento dinâmico da saída C_1 frente às perturbações nas variáveis operacionais

Figura V.2 - Comportamento dinâmico da saída C_2 frente às perturbações nas variáveis operacionais

Figura V.3 - Comportamento dinâmico da saída S_2 frente às perturbações nas variáveis operacionais

Figura V.4 - Curva da variável manipulada F_1 , submetida à restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=0,5$ l²/g.h, $\tau_I=0,13$ h e $\tau_D=0,06$ h)

Figura V.5 - Curvas de resposta de S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5$ l²/g.h, $\tau_I=0,13$ h e $\tau_D=0,06$ h)

Figura V.6 - Estudo do comportamento de S_2 em função do intervalo de amostragem, para sistema sem perturbação adicional

Figura V.7 - Estudo do comportamento de F_1 em função do intervalo de amostragem, para sistema sem perturbação adicional

Figura V.8 - Reator de síntese de dextrana com os controladores PID e DMC

Figura V.9 - Distúrbios provocados no valor desejado de S_2 (TESTE1, partes A e B, e TESTE2)

Figura V.10 - Distúrbios provocados em F_R (TESTE3, partes A e B, e TESTE4)

Figura V.11 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema não submetido a perturbações

Figura V.12 - Comportamento dinâmico da vazão F_1 em sistema não submetido a perturbação (controlador DMC)

Figura V.13 - Comportamento dinâmico das ações da vazão F_1 em sistema não submetido a perturbação (controlador DMC)

Figura V.14 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE1, parte A

Figura V.15 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE1, parte B

Figura V.16 - Comparação entre valores de S_2 em sistema submetido ao TESTE1, parte B

Figura V.17 - Comparação entre ações da vazão F_1 em sistema submetido ao TESTE1, parte B

Figura V.18 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE2

Figura V.19 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE3, parte A

Figura V.20 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE3, parte B

Figura V.21 - Comportamento de F_R e S_2 (malha aberta) para sistema submetido ao TESTE4

Figura V.22 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE4

Figura V.23 - Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE5

Figura V.24 - Comportamento dinâmico de C_1 , C_2 , q_1 e q_2 em sistema submetido ao TESTE3 A

Figura V.25 - Comportamento dinâmico dos índices de rendimento e produtividade em sistema submetido ao TESTE3 A

Anexo I

Figura AI.1.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$)

Figura AI.1.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$)

Figura AI.2.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$)

Figura AI.2.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$)

Figura AI.3.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$)

Figura AI.3.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 3 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$)

Figura AI.4.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura AI.4.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura AI.5.1 - Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$)

Figura AI.5.2 - Perfil do índice de retenção para a simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$)

Figura AI.6.1 - Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$)

Figura AI.6.2 - Perfil do índice de retenção para a simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$)

Figura AI.7.1 - Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 3 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$)

Figura AI.7.2 - Perfil do índice de retenção para a simulação 3 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$)

Figura AI.8.1 - Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Figura AI.8.2 - Perfil do índice de retenção para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$)

Anexo II

Figura AII.1 - Curvas de resposta de C_1 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_1 como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.2 - Curvas do comportamento de F_1 diante da ação de um controlador proporcional, tendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.3 - Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=-400$ l²/g.h, $\tau_I=0,1$ h e $\tau_D=0,05$ h)

Figura AII.4 - Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=-400$ l²/g.h, $\tau_I=0,1$ h e $\tau_D=0,05$ h)

Figura AII.5 - Curva da variável manipulada F_1 , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=-400$ l²/g.h, $\tau_I=0,1$ h e $\tau_D=0,05$ h)

Figura AII.6 - Curvas de resposta de C_1 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_R como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.7 - Curvas do comportamento de F_R diante da ação de um controlador proporcional, tendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.8 - Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,5 \text{ h}$ e $\tau_D=5*10^{-3} \text{ h}$)

Figura AII.9 - Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,5 \text{ h}$ e $\tau_D=5*10^{-3} \text{ h}$)

Figura AII.10 - Curva da variável manipulada F_R , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,5 \text{ h}$ e $\tau_D=5*10^{-3} \text{ h}$)

Figura AII.11 - Curvas de resposta de S_2 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_1 como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.12 - - Curvas do comportamento de F_1 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.13 - Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$ e $\tau_I=0,13 \text{ h}$)

Figura AII.14 - Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$ e $\tau_I=0,13 \text{ h}$)

Figura AII.15 - Curva da variável manipulada F_1 , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$ e $\tau_I=0,13 \text{ h}$)

Figura AII.16 - Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$)

Figura AII.17 - Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$)

Figura AII.18 - Curva da variável manipulada F_1 , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$)

Figura AII.19 - Curvas de resposta de S_2 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_R como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.20 - Curvas do comportamento de F_R diante da ação de um controlador proporcional, mantendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude

Figura AII.21 Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=-0,1 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,08 \text{ h}$ e $\tau_D=0,08 \text{ h}$)

Figura AII.22 - Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=-0,1 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,08 \text{ h}$ e $\tau_D=0,08 \text{ h}$)

Figura AII.23 - Curva da variável manipulada F_R , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo manipulada ($K_c=-0,1 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,08 \text{ h}$ e $\tau_D=0,08 \text{ h}$)

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela II.1 - Tipos de cromatografia e aplicabilidade

Tabela III.1 - Valores de Φ , ϵ , C_0 (g/l) e S_0 (g/l) empregados nas simulações

Tabela V.1 - Sinais de respostas das variáveis controladas frente a perturbações nas variáveis manipuladas

Quadro V.1 - Parâmetros do controlador PID segundo método de Ziegler-Nichols

Tabela V.2 - Sintonia dos controladores DMC e PID

Tabela V.3 - Índices ITAE para ensaios com malha aberta e fechada

NOMENCLATURA

Modelagem do reator

C_1	Concentração de enzima livre no estágio I (g.l^{-1})
C_2	Concentração de enzima livre no estágio II (g.l^{-1})
q_1	Concentração de enzima adsorvida no estágio I (g.l^{-1} resina)
q_2	Concentração de enzima adsorvida no estágio II (g.l^{-1} resina)
S_1	Concentração de substrato no estágio I (g.l^{-1})
S_2	Concentração de substrato no estágio II (g.l^{-1})
S_0	Concentração de substrato na alimentação do estágio I (g.l^{-1})
C_0	Concentração inicial de enzima no estágio I (g.l^{-1})
F_R	Vazão de reciclo (l.h^{-1})
F_1	Vazão de alimentação no estágio I (l.h^{-1})
F_2	Vazão de alimentação no estágio II (l.h^{-1})
V_1, V_{t1}	Volume de líquido no estágio I (l.h^{-1})
V_2, V_{t2}	Volume de líquido no estágio II (l.h^{-1})
V_t	Volume total do reator de líquido no estágio II (l.h^{-1})
V_{s1}	Volume de sólido no estágio I (l resina.h^{-1})
V_{s2}	Volume de sólido no estágio II (l resina.h^{-1})
t	Tempo (h)
k_1	Constante cinética da reação direta - adsorção ($\text{l.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
k_2	Constante cinética da reação inversa - adsorção (h^{-1})
k_3	Constante cinética - dessorção (h^{-1})
q_m	Capacidade máxima de adsorção da resina (g.l^{-1})
K_m	Constante de Michaelis-Menten (g.l^{-1})
V_{max}	Velocidade máxima da reação ($\text{g.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
$REND$	Rendimento da reação enzimática (%)
$PROD$	Produtividade do sistema ($\text{g.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
RET	Índice de retenção da enzima (adimensional)

Letras gregas

ε	Fração líquida
ψ	Correlação dada pela razão F_R/F_1 (adimensional)
γ	Correlação dada pela razão F_1/F_2 (adimensional)
τ_1	Correlação dada pela razão V_1/F_1 (h)
τ_2	Correlação dada pela razão V_2/F_1 (h)
τ_{s1}	Tempo de residência de sólidos do primeiro reator (h)
τ_{s2}	Tempo de residência de sólidos do segundo reator (h)
τ_{h1}	Tempo de residência hidráulico do primeiro reator (h)
τ_{h2}	Tempo de residência hidráulico do segundo reator (h)

Teoria de controle - controlador *feedback*

d	Distúrbio ou perturbação
e	Erro (diferença entre <i>set point</i> e valor medido)
k	Contador (iteração)
K_c	Ganho do controlador
t	Tempo
T_a	Tempo de amostragem (h)
m	Variável manipulada
x	Variável controlada

Letras gregas

τ_I	constante de tempo integral (h)
τ_D	Constante de tempo derivativo (h)

Subscritos

0	Valor da variável sem ação do controlador
sp	<i>Set point</i>

m Valor medido

Teoria de controle – DMC

a, b	Coefficientes de resposta da perturbação em degrau
$\underline{A}, \underline{B}$	Matriz dinâmica
\underline{d}	Vetor de correção para o erro da última predição em relação ao valor lido
$\underline{EL}, \underline{E}$	Vetor de erro predito
f	Fator de supressão
I	Matriz identidade
J	Critério de performance (no caso, o método dos mínimos quadrados)
$m, \Delta m$	Coefficientes dos efeitos das perturbações na variável manipulada
\underline{m}	Vetor da(s) variável(eis) manipulada(s)
\underline{M}	Matriz diagonal deslocada (matriz de translação)
\underline{Mg}	Matriz ganho
NC	Horizonte de controle
NP	Horizonte de predição
NS	Horizonte do modelo
t	Tempo
T_s	Tempo de amostragem
\bar{x}	Variável controlada calculada
x	Variável controlada medida
\underline{x}	Vetor da(s) variável(eis) controlada(s)
x_{MA}	Resposta em malha aberta
x_{MF}	Resposta em malha fechada

Letras gregas

$\underline{\Gamma}$	Matriz de ponderação
$\underline{\Lambda}$	Matriz de supressão

Sobrescritos e subscritos – caso monovariável

<i>set</i>	Set-point
<i>novo</i>	Valor futuro
<i>velho</i>	Valor passado
<i>med</i>	Valor medido real
\sim	Valor predito
0	Valor no tempo corrente
i, k	Contadores

Sobrescritos e subscritos – caso multivariável

p	Valor predito
pa	Valor passado
c	Contador (variável controlada)
m	Contador (variável manipulada)

Abreviaturas e siglas

<i>ITAE</i>	Integral ponderada do erro absoluto
CARE	Continuous Affinity Recycle Extraction

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A biotecnologia é um dos ramos de estudo com maior tendência ao crescimento na atualidade. A cada dia, novas descobertas em bioprodutos impulsionam a pesquisa nesta área, envolvendo desde a produção em larga escala até a otimização e o controle do processo.

Dentre os bioprodutos mais valorizados comercialmente, pode-se destacar as enzimas. Atuando como catalisadores com alta especificidade, as enzimas são capazes de transformar compostos orgânicos simples em substâncias com estruturas extremamente complexas e aplicações tecnológicas importantes. Como exemplo de bioproduto deste gênero tem-se a dextrana, um polímero de cadeia ramificada formado por unidades de D-glicose. O grau de ramificação e o peso molecular, características que determinam a aplicação da dextrana, dependem do microorganismo utilizado para a produção da enzima responsável - a dextrana-sacarase.

Existem atualmente dois processos distintos de obtenção industrial de dextrana:

1. a produção “in vivo”, onde o polissacarídeo é produzido diretamente no meio de cultura contendo o microorganismo e sacarose em excesso (como nutriente);
2. a produção “in vitro”, onde a dextrana-sacarase purificada sintetiza o polissacarídeo empregando sacarose como substrato.

No primeiro caso a dextrana formada normalmente apresenta alto peso molecular e, dependendo da aplicação desejada, precisa ser fracionada ou hidrolisada; além disso os rendimentos são baixos e as perdas de enzima, consideráveis. No segundo caso os rendimentos geralmente são maiores e o peso molecular é mais fácil de ser controlado, porém ainda ocorre perda de enzima.

Na tentativa de minimizar as perdas de enzima ou de atividade da mesma e, ao mesmo tempo, aumentar o rendimento na produção de dextrana sem encarecer demais o processo, vários meios alternativos vem sendo pesquisados e sugeridos nos últimos anos. Algumas alternativas de processo com reutilização da enzima são:

- imobilização em suportes sólidos porosos (LOPES, 1979);
- reator cromatográfico (BARKER et al., 1987);

- o sistema *CARE - Continuous Affinity Recycle Extraction* (PUNGOR et al., 1987).

O sistema CARE proposto originalmente consistia de um sistema contínuo duplo estágio: um de adsorção e outro de dessorção. Já foram sugeridas modificações no projeto original, como o acréscimo de um estágio para retirada de contaminantes e maior purificação da enzima (DECHECHI et al., 1997). SOUZA (1993) adaptou o CARE original ao processo de obtenção de dextrana, introduzindo a reação enzimática no estágio de dessorção.

Este trabalho se utiliza do reator proposto por SOUZA (1993) para estudar a produção de dextrana. Um dos objetivos é a modelagem e a simulação do sistema. Como o sistema CARE se mostrou extremamente eficiente na purificação de β -galactosidase (PUNGOR et al., 1987), seria interessante estender sua aplicabilidade à dextrana e verificar seu desempenho diante da ocorrência simultânea de reação. Além disso, uma vez comprovada sua eficiência, o sistema CARE se tornaria uma excelente alternativa pois seus resultados podem ser estendidos para escalas maiores.

Outro objetivo deste trabalho é examinar o comportamento deste sistema através da utilização de uma estratégia de controle avançado e comparar seu desempenho com um controlador *feedback* tradicional, como o PID. Devido ao fato de processos envolvendo produção de bioprodutos serem extremamente sensíveis a quaisquer variações de PH, temperatura e outros fatores, o emprego de um controlador para malha SISO – como o PID – seria insuficiente diante de tantas variáveis a serem controladas. O algoritmo de controle DMC - *Dynamic Matrix Control* (CUTLER e RAMAKER, 1979) foi então escolhido para este fim. O DMC é um algoritmo de controle preditivo proposto originalmente a sistemas lineares e normalmente sua ação é eficaz em sistemas multivariáveis, como vários trabalhos publicados têm demonstrado. Aqui, porém, será testada sua aplicabilidade diante de sistemas não lineares como o reator escolhido.

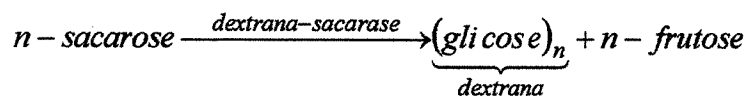
CAPÍTULO II - REVISÃO DA LITERATURA

II.1 - Aspectos gerais

O termo dextrana foi criado em 1874 por Scheibler, quando notou um estranho espessamento em xaropes de beterraba e cana-de-açúcar. Antes disso, Pasteur havia demonstrado em 1861 que tal espessamento era resultado do surgimento de substâncias viscosas oriundas de ação microbiológica; a bactéria responsável recebeu o nome de *Leuconostoc mesenteroides*. Mais tarde, as pesquisas apontaram para o fato de que dextrana, de uma forma geral, pode ser produzida por muitos microorganismos e algumas de suas características estruturais - como tamanho, grau de ramificação e peso molecular - variam significativamente em cada espécie ou até mesmo linhagem dos mesmos. As principais bactérias sintetizadoras de dextrana pertencem ao gênero *Leuconostoc*, espécie *mesenteroides* e *dextranicum*; grupo Streptococceae e família Lactobacillaceae. Em todas as espécies, entretanto, os estudos apontam a sacarose como a fonte de carboidrato mais aceitável para a produção de dextrana. A maioria dos trabalhos nesta área utiliza a bactéria *Leuconostoc mesenteroides*, em especial a linhagem NRRL B-512F, para a produção do polissacarídeo (SANDFORD, 1979; LEE et al., 1992).

Segundo ASPINALL (1983), a dextrana é um homopolissacarídeo de origem bacteriana, formada por uma cadeia principal linear com ligações α -(1,6). Atualmente o termo dextrana é reconhecido como uma classe de polissacarídeos formados por unidades α -D-glucopiranosil, contendo ligações α -(1,6), α -(1,2), α -(1,3) e α -(1,4) em diversas proporções e ramificações com graus variados.

A síntese de dextrana é promovida pela ação da enzima extracelular dextrana-sacarase ou α (1,6)-D-glucan-D-frutose-2-D-glucosiltransferase (E.C. 2.4.1.5) de acordo com a reação



As características da dextrana dependem fortemente da espécie do microorganismo produtor e do meio de reação. No momento toda a dextrana comercial é produzida por via enzimática, na presença ou ausência do microorganismo sintetizador da enzima, e utilizando a sacarose como substrato. Uma característica interessante é que tanto a dextrana quanto a dextrana-sacarase são exocelulares, facilitando o processo de extração no meio de cultura (SANDFORD e BAIRD, 1983).

II.2 - A dextrana: aplicações e processos de obtenção

A dextrana tem sido pesquisada extensivamente, por ser um polissacarídeo com ampla possibilidade de aplicação industrial. A cada dia, mais estudos sugerem sua aplicabilidade em várias áreas. As suas aplicações variam com o peso molecular, segundo a divisão:

- peso molecular alto (superior a 25 milhões de daltons) - como componente da lama de perfuração e também na recuperação secundária de petróleo.
- peso molecular médio (até 85.000 daltons aproximadamente) - como agente gelificante em geléias e chicletes, como espessante em pudins e xaropes, como estabilizante em composição de coberturas e como inibidora da cristalização em sorvetes; usada na produção de redes moleculares e géis para preenchimento de colunas cromatográficas; agente de sedimentação na produção de alumínio. Entretanto, devido ao seu alto preço, ainda não pode competir com outras substâncias empregadas com o mesmo fim, como a xantana;
- peso molecular baixo (inferior a 80.000 daltons) - muito utilizada na indústria farmacêutica como substituta do plasma sanguíneo (por volta de 70.000 daltons) e como reguladora do fluxo de sangue (peso molecular em torno de 40.000 daltons); a dextrana de baixo peso molecular é atóxica e pode ser metabolizada completamente pelo organismo (LEE et al., 1992; SANDFORD e BAIRD, 1983).

Existem também os derivados de dextrana úteis na medicina, como o complexo dextrana-sulfato - com propriedades anticoagulantes - e a dextrana-ferro, utilizada com sucesso no tratamento de anemias em animais e humanos (ALSOP, 1983). Infelizmente várias destas aplicações ainda são apenas objeto de estudo pois a dextrana, em comparação a outros açúcares com propriedades semelhantes, é cara e difícil de ser produzida.

Como já foi exposto, existem várias linhagens de microorganismos produtores de dextrana. Contudo, a mais empregada dentre todas é a de *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F. Segundo ALSOP (1983), a produção de dextrana usando esta linhagem segue atualmente os seguintes passos: a fermentação (com crescimento celular, produção da enzima e produção de dextrana), hidrólise, fracionamento e secagem. O processo pode seguir dois caminhos: o convencional ou o de produção “in vitro”.

O processo convencional se caracteriza pela produção de dextrana durante o crescimento do microorganismo em meio de cultura contendo sacarose e demais nutrientes da célula. O processo é simples, sendo que a temperatura deve ficar em torno de 25 a 30°C e a concentração de sacarose ideal é de 17%. O produto final é a dextrana nativa. Várias modificações foram propostas nos últimos anos, porém a maior parte da dextrana produzida hoje em dia provém deste processo.

No processo de produção “in vitro”, o caminho é bastante diferente: a enzima é primeiramente produzida pela cultura de bactéria e, após uma fase de separação, dá-se a síntese da dextrana. Esta via de produção apresenta a vantagem de proporcionar maior rigor no controle da fermentação, tornando-se mais rentável e racional que o método convencional, mesmo porque as condições ótimas de produção de enzima não são as mesmas da de dextrana (LEE et al., 1992). Além disso há a produção simultânea de frutose, açúcar com valor comercial que pode ser posteriormente recuperado. Um detalhe é que, mesmo na ausência de células durante a reação enzimática, a dextrana produzida por esta via acaba apresentando alto peso molecular e normalmente precisa passar pelas etapas de hidrólise e fracionamento quando voltada ao uso clínico.

Alguns pesquisadores têm buscado alternativas ao processo de produção “in vitro” a fim de controlar o peso molecular do produto. Vários fatores precisam ser monitorados nestes casos, tais como a concentração do substrato, o tempo de reação, a força iônica, o tipo e a concentração dos receptores, a atividade enzimática, a temperatura e o pH. LEE et al. (1992) propuseram a adição de dextranas com peso molecular bem baixo ao meio reacional, onde atuariam como “gatilhos” da reação de produção de dextrana clínica e reduziriam a concentração de dextranas com alto peso molecular.

A concentração de sacarose no meio reacional é um fator importante a ser levado em consideração. Estudos efetuados por MARTINEZ-ESPINDOLA e LOPEZ-MUNGUIA

(1985) indicam que o modelo de Michaelis-Menten, normalmente aplicado à representação da síntese de dextrana pela dextrana-sacarase, deve ser aplicado nas situações onde o teor de sacarose no meio esteja em 15% no máximo. Acima deste valor, surge o efeito de inibição da reação pelo substrato.

II.3 - Dextrana-sacarase: produção e propriedades

A dextrana-sacarase sintetizada por *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F é uma enzima indutiva e a sacarose é o único indutor conhecido (NEELY, 1962). A utilização de outros açúcares no meio de cultura - como glicose, frutose, manose e lactose - promovem o crescimento vegetativo normal das células porém sem a produção da enzima (LOPES, 1979). Vários fatores influenciam a produção de dextrana-sacarase, como a concentração de sacarose e de outros nutrientes essenciais (nitrogênio, sulfatos e cloretos), a adição de cálcio, o pH, a temperatura, o grau de agitação e a aeração. A adição de cálcio promoveria maior estabilidade à enzima purificada, segundo LOPES (1979).

A produção de dextrana-sacarase é extremamente sensível ao pH. O ponto ótimo fica em torno de 6,7; durante a fermentação a acidez cresce no meio e, para que o pH seja mantido neste valor, é preciso acrescentar solução de hidróxido de sódio. Algumas pesquisas sugerem a adição de fosfato (1-2%) ao meio de cultura, pois ele atua como tamponante e evita quedas bruscas no pH. A temperatura também é um fator crucial e deve ser mantida em torno de 23-27°C.

A agitação deve ser suficiente para evitar a sedimentação das células (de 100 a 200 rpm). Quanto a aeração, deve ser feita com muita cautela. A bactéria *Leuconostoc mesenteroides* é aeróbica facultativa, portanto pode se desenvolver bem em ambientes sem oxigênio. Sem aeração, a produção de enzima é bem baixa. A injeção de oxigênio puro ou dióxido de carbono inibe o crescimento. Por outro lado, a injeção de pequenas quantidades de ar estimula a produção de dextrana (ALSOP, 1983).

Os primeiros trabalhos com produção de dextrana-sacarase por fermentação contínua foram desanimadores. A maior atividade obtida com a linhagem *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F foi de 70 UDS/ml a uma taxa de diluição de 0,4 h⁻¹ (PAUL et al., 1984).

Dentre as enzimas que catalisam a síntese de polissacarídeos, a dextrana-sacarase é uma das raras exceções onde não se exige a presença de cofatores e intermediários fosforilados de alta energia. A energia necessária à ligação das unidades glicosídicas vem da hidrólise da sacarose. A maior atividade da enzima foi obtida à temperatura de 30°C, com pH em 5,2 (mencionado por RODRIGUES, 1989). A energia de ativação da reação de produção da dextrana varia de 5,0 a 11,0 Kcal/mol, para temperaturas de 15 a 30°C (KABOLI e REILLY, 1980).

A dextrana-sacarase apresenta boa estabilidade quando liofilizada e mantida a temperaturas abaixo de 5°C (CHEN e KABOLI, 1976). Já em solução, ROBYT e WALSETH (1978) mostraram que mesmo entre -4 e 15°C a enzima pode perder 50% de sua atividade em apenas 2 dias. Abaixo de 4°C, alguns pesquisadores conseguiram manter a estabilidade da enzima, mesmo em solução (LOPES, 1979). Segundo AJONGWEN et al. (1993), a dextrana-sacarase já ultrafiltrada e centrifugada mantida a 20°C perde quase 40% de sua atividade após 24 horas. Já a enzima em estado bruto submetida às mesmas condições perde somente 14,3% de sua atividade, sugerindo que a presença de células e de dextrana residuais - provenientes do meio fermentativo - tenham um efeito estabilizador sobre ela. Os mesmos autores ainda atentam para o fato da dextrana-sacarase ser dificilmente imobilizada e, portanto, reaja melhor na fase móvel.

Várias pesquisas indicam que a enzima é uma glicoproteína, porém sua composição química bem como seu peso molecular ainda não são plenamente conhecidos. O mecanismo de ação da dextrana-sacarase também é alvo de muitas discussões; no entanto se sabe que a sua atividade catalítica é uma combinação de reações envolvendo os sítios ativos da enzima, o substrato e o “acceptor”. Duas atividades distintas surgem na síntese de dextrana a partir de sacarose: a hidrolítica, responsável pela quebra da ligação entre a frutose e a glicose e pela criação do grupo D-glicosil, e a glicosiltransferase, correspondente à transferência do grupo glicosil para a cadeia em formação (SOUZA, 1993).

Estudos realizados por KOEPEL et al. (1952) e mais tarde por LEE et al. (1992) mostram que a adição de alguns açúcares ao meio reacional modifica a característica do produto; tais substâncias são denominadas receptores. A adição de maltose ou isomaltose favorece a produção de oligossacarídeos de cadeia curta no lugar de dextrana de alto peso

molecular. Isto ocorre porque os receptores desfazem a ligação enzima-cadeia em formação, impedindo que se refaça. Da mesma forma, a adição de dextrana de baixo peso molecular (aproximadamente 10.000 daltons) potencializa a produção de dextrana clínica. Neste caso o que ocorre é uma competição entre o substrato e a cadeia de polissacarídeo já existente.

II.4 - Métodos de separação e purificação de bioprodutos

Um dos grandes desafios da indústria biotecnológica é reduzir os gastos com separação e purificação das substâncias produzidas, para que seu produto possua um preço competitivo no mercado.

Quase todos os bioprodutos normalmente surgem de um caldo de fermentação contendo sólidos insolúveis (células) e solúveis (produtos exocelulares ou intracelulares, traços de substrato não convertido e subprodutos). Para se obter o produto final a partir desta caldo, as etapas que se seguem são: remoção de insolúveis, separação primária, purificação e separação final do produto. As técnicas de separação dependem das propriedades físicas do caldo fermentativo, da localização do produto, das suas propriedades físicas (como tamanho, carga e solubilidade), da concentração, forma de apresentação e valor do produto final e por fim da escala do processo (BAYLEY e OLLIS, 1986).

As primeiras etapas de separação envolvem geralmente operações unitárias baseadas em princípios mecânicos, pois é nestas fases que se retiram os sólidos insolúveis. Já as etapas de remoção de insolúveis são bem mais complexas e exigem métodos por vezes sofisticados. E quando se fala em métodos de separação desta ordem, normalmente se pensa em cromatografia.

A cromatografia - do grego *chroma* (cor) e *graphein* (escrever) - foi utilizada pela primeira vez na separação de substâncias coloridas em plantas e hoje empresta seu nome a uma família de técnicas de separação eficazes, envolvendo compostos coloridos ou não, gases ou líquidos.

A cromatografia é tradicionalmente descrita como um método empregado na separação dos componentes de uma amostra, distribuídos entre duas fases:

- a fase estacionária, constituída geralmente de um sólido ou um líquido sustentado em um gel ou outro sólido. Pode ser difundida em um leito, distribuída como um filme ou empacotada em uma coluna;
- a fase móvel, formada por um líquido ou um gás que percorre (ou atravessa) a fase estacionária.

Existem diversos tipos de cromatografia. Os métodos podem ser classificados de acordo com a natureza da fase móvel e da fase estacionária, ou de acordo com o mecanismo de separação. Os métodos cromatográficos mais difundidos atualmente são: em camada delgada e em papel (mais antigos), por troca iônica, por adsorção, por permeação a gel, por exclusão molecular, cromatografia gasosa e finalmente a líquida de alta eficiência. Dentro de cada um destes grupos existem diversas subdivisões. É claro que alguns métodos apresentam uma eficiência muito maior que outros e que a opção por um deles depende exclusivamente do tipo de sistema em análise. A tabela II.1 apresenta alguns dos principais tipos de cromatografia e em que casos são usados.

A cromatografia por troca iônica é bastante empregada em qualquer etapa do processo, porém é dada ênfase nas etapas iniciais por causa de sua grande capacidade de retenção de proteínas. O método também funciona em grande escala, além de ser flexível, barato, facilmente controlado e de extensa aplicabilidade. A cromatografia por troca iônica só não é aplicável em processos que exijam alta especificidade.

A filtração em gel já é indicada em estágios finais de purificação por ser altamente específica, mas só em casos onde poucos contaminantes estiverem presentes e se o volume do processo for relativamente pequeno.

Não há dúvidas de que a cromatografia por afinidade seja a mais difundida dentre todas as outras. Ela pode ser empregada em qualquer estágio, sendo em particular eficiente quando o produto estiver presente em solução diluída contendo diversos contaminantes. A purificação é obtida devido à interação específica entre um agente ligante (fase estacionária) e uma substância na fase móvel. O adsorvente normalmente consiste de duas partes: um suporte e um ligante. O suporte não interage com o soluto de interesse, mas está unido ao ligante covalentemente ou ionicamente. Há vários tipos de interação biológica usados na cromatografia por afinidade. Por exemplo: para recuperar um determinado

anticorpo se emprega o seu respectivo antígeno e para recuperar uma enzima, usa-se um substrato adequado ou um inibidor ou uma coenzima.

Tabela II.1 - Tipos de cromatografia e aplicabilidade (Mattedi, 1999)

Propriedades físico-químicas	Operação	Característica	Aplicação
Interações intramoleculares e intermoleculares (Van der Waals, pontes de H, momento dipolar)	Adsorção	Boa para alta resolução e velocidade; boa capacidade	Sorção a partir do caldo fermentativo bruto, fracionamento
Carga	Troca iônica	Alta resolução, alta velocidade, alta capacidade	Sorção a partir do caldo fermentativo bruto, fracionamento
Hidrofobicidade na superfície	Interação hidrofóbica	Boa resolução; velocidade e capacidade podem ser altas	Fracionamento parcial
Afinidade biológica	Cromatografia por afinidade	Excelente resolução, alta velocidade, alta capacidade	Fracionamento, adsorção a partir do caldo fermentativo bruto
Ponto isoelétrico	Cromatografia de focalização	Altíssima resolução, alta velocidade, altíssima capacidade (com limitação do tamanho)	Fracionamento, adsorção a partir do caldo fermentativo bruto
Peso molecular	Filtração por gel	Resolução moderada, baixa capacidade; muito indicada para dessalinização	Dessalinização, polimento final, remoção de solvente
Interações hidrofóbicas e hidrofílicas	Cromatografia líquida de fase reversa	Excelente resolução, capacidade intermediária	Fracionamento

Como qualquer outro método de separação, a cromatografia por afinidade também apresenta limitações. A maior delas reside na dificuldade de operação contínua (JANSON, 1984), levando ao aparecimento de técnicas alternativas. Há várias outras tecnologias cromatográficas baseadas na afinidade biológica: cromatografia por afinidade hiperdifusional, cromatografia por afinidade de alta eficiência, por repulsão-afinidade, por afinidade centrífuga, “affinity tails” e outras (LABROU e CLONIS, 1994).

Existem também os métodos de separação que empregam o princípio de afinidade biológica como força motriz porém não apresentam a estrutura de uma cromatografia. Embora recentes, alguns têm sido alvo de estudos aprofundados pois se mostram eficientes em casos onde existem limitações difusionais e de aumento de escala. As tecnologias não cromatográficas de separação por afinidade mais difundidas são (LABROU e CLONIS, 1994):

- extração contínua com reciclo, conhecida por CARE;
- partição bifásica aquosa;
- filtração por membrana;
- polímeros solúveis reversíveis;
- precipitação por afinidade.

II.5 - O processo CARE e sua modelagem

O processo *CARE* - Continuous Affinity Recycle Extraction - foi proposto originalmente por PUNGOR et al. em 1987. Trata-se de um método que utiliza o princípio de separação por afinidade biológica e foi sugerido como uma alternativa inteligente à recuperação de proteínas. O sistema proposto inicialmente se compunha de dois estágios idênticos; cada estágio era um tanque formado por dois cilindros concêntricos. A região anular comportava a mistura contendo o adsorvente e parte do líquido. A separação física entre a fase líquida pura e a mistura era realizada por uma membrana suportada por peneiras de aço inoxidável; a membrana era seletiva, isto é, deixava passar a fase líquida mas não o adsorvente. O sistema foi construído de forma que as regiões anulares dos dois reatores estivessem unidas e o material circulasse livremente. A figura II.1 ilustra o sistema original.

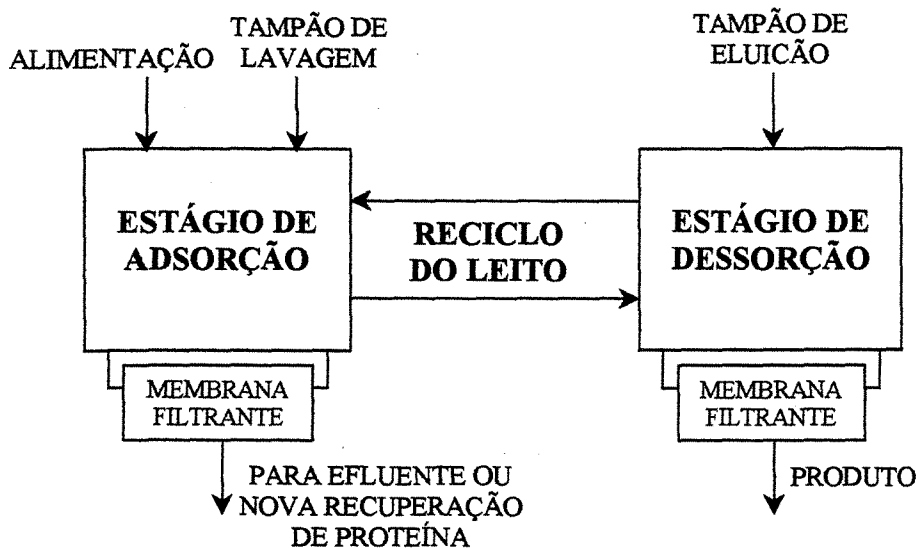


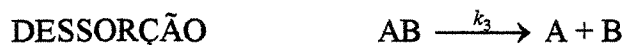
Figura II.1 - Esquema do processo CARE proposto por Pungor et al. (1987).

O primeiro reator comporta o estágio de adsorção e o segundo reator, o de dessorção. A amostra é alimentada ao estágio de adsorção, onde entra em contato com o adsorvente; o produto desejado é então adsorvido seletivamente enquanto os contaminantes são diluídos pela adição do tampão de lavagem. O adsorvente contendo o produto então passa ao estágio de dessorção, onde o tampão de eluição altera as condições do sistema desfazendo o complexo enzima-adsorvente. Este é reciclado de volta ao primeiro reator e a enzima passa pela membrana, saindo do sistema ainda diluída mas em concentração bem superior àquela do início. Ambos os tanques são bem agitados.

Segundo PUNGOR et al. (1987), a presença de células inteiras, esqueletos celulares ou macromoléculas, mesmo aumentando drasticamente a viscosidade do meio, não afetam a operação do sistema. Além disso, o controle da operação pode ser executado com relativa facilidade e o aumento de escala do processo é direto.

O Sistema CARE é descrito matematicamente por um processo simultâneo de adsorção e dessorção com balanço de massa. Os parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção são estimados em experimentos batelada, independente do sistema de purificação pelo processo CARE (AFEYAN et al., 1989). O modelo matemático assume, como primeira hipótese, que a mistura seja perfeita. Considera-se a adsorção como sendo uma

reação reversível de segunda ordem e a dessorção é modelada como reação irreversível de primeira ordem (CHASE, 1984b):



onde A, B e AB são a enzima a ser adsorvida, o adsorvente e o complexo enzima-adsorvente, respectivamente. As constantes cinéticas k_1 , k_2 e k_3 não representam somente as cinéticas de adsorção e dessorção intrínsecas mas incluem também as contribuições das resistências de transferência de massa dentro dos poros do suporte sólido, próximo à superfície das partículas de adsorvente e no seio do líquido. Todos estes efeitos se unem em um único grupo de coeficientes passíveis de serem determinados experimentalmente (CHASE, 1984a). Esta aproximação torna a formulação matemática mais adequada em vista de uma descrição física menos rigorosa; testes experimentais tem demonstrado que em tal sistema as limitações de transferência de massa externa podem ser desprezadas (PUNGOR et al., 1987). No caso de proteínas com alto peso molecular, estas são adsorvidas primeiramente nos sítios ativos localizados perto da superfície do gel e assim bloqueiam a difusão para dentro dos poros (HARSA et al., 1990).

Todos os efeitos térmicos associados a adsorção e dessorção são desprezados e a operação é conduzida sob condições isotérmicas. A taxa de transferência de massa para a fase imobilizada - ou seja, a adsorção - é dada por

$$\frac{dq}{dt} = k_1 c (q_m - q) - k_2 q \quad (\text{II.1})$$

onde c é a concentração do material em solução a ser adsorvido, q é a concentração na fase sólida de material adsorvido por unidade de volume de adsorvente e q_m é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente. Em equilíbrio, a taxa de adsorção é nula:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 c^* (q_m - q^*) - k_2 q^* = 0 \quad (\text{II.2})$$

sendo que o $*$ é utilizado para representar as concentrações no equilíbrio. Assim, a variação da concentração de material adsorvido na fase sólida em relação à concentração de material ainda em solução é descrita, no equilíbrio, por

$$q^* = \frac{q_m c^*}{k_d + c^*} \quad (\text{II.3})$$

onde k_d é a razão k_2/k_1 e descreve a relação de equilíbrio entre proteína e adsorvente. AFEYAN et al. (1989) verificaram que a dessorção de proteína é muito mais rápida que a adsorção, chegando a ser instantânea e completa. Isto ocorre porque a força de deslocamento inicial da proteína durante a dessorção é proporcional à concentração de material adsorvido, a qual é normalmente alta.

Os testes realizados por PUNGOR et al. (1987) utilizaram β -galactosidase produzida por *E. coli* e gel PABTG-agarose com adsorvente. Os resultados foram extremamente satisfatórios: partindo de uma solução com atividade de 87,9 U/mg proteína, obteve-se o produto final com atividade de 778 U/mg proteína. Já RODRIQUES et al. (1992) estudaram o comportamento dinâmico do sistema CARE, utilizando lisozima como produto de interesse e gel Sepharose como adsorvente.

II.6 – Parâmetros importantes no sistema reacional

CURRALERO et al. (1998), em trabalho publicado nos anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), falam da otimização dos parâmetros relacionados à produção de dextrana. Os autores estudaram um sistema bifásico duplo estágio, buscando a otimização do processo através da análise de superfícies de resposta. Para tal se utilizaram das seguintes equações:

- tempo de residência de sólidos, que é idêntica para os dois reatores pois possuem mesmo volume:

$$\tau_{s1} = \tau_{s2} = \frac{V_l}{F_R \epsilon (1 - \epsilon)} \quad (\text{II.4})$$

- tempo de residência do primeiro reator (estágio 1):

$$\tau_{h1} = \frac{V_{l1}}{F_1 + F_R \epsilon} = \frac{V_t \epsilon}{F_1 + F_R \epsilon} \quad (\text{II.5})$$

- tempo de residência do segundo reator (estágio 2):

$$\tau_{h2} = \frac{V_{l2}}{F_1 + F_2 + F_R \epsilon} = \frac{V_t \epsilon}{F_1 + F_2 + F_R \epsilon} \quad (\text{II.6})$$

Um detalhe: V_t e V_l são os volumes total e de líquido em cada reator, respectivamente.

Para comparação dos resultados foram usados três diferentes parâmetros: o rendimento da reação (*REND*), dado em porcentagem; a produtividade (*PROD*), em g/l.h; e a retenção de enzima no sistema (*RET*). As equações a seguir expressam tais parâmetros:

$$REND = \frac{(S_0 - S_2)}{S_0} \cdot 100 \quad (\text{II.7})$$

$$PROD = (S_0 - S_2) \cdot \frac{(F_1 + F_2)}{(V_{l1} + V_{l2})} \cdot \epsilon \quad (\text{II.8})$$

$$RET = \frac{(C_1 + C_2)}{C_0} + \frac{(q_1 + q_2) \cdot (1 - \epsilon)}{C_0 \epsilon} \quad (\text{II.9})$$

Através da metodologia aplicada pelos autores e desenvolvida por PLACKETT e BURMAN (1946) se chegou à conclusão de que a produtividade é maximizada quando τ_{h1} possui valores entre 2,5 e 3,0 h e a concentração de substrato na alimentação (S_0), entre 120 e 125 g/l. Nessa faixa de concentração de sacarose a otimização da produtividade ocorre

para τ_{h2} abaixo de 0,2 h. Para a otimização da retenção enzimática, contudo, τ_{h2} deve estar entre 0,5 e 0,6 h, demonstrando que não é possível otimizar os dois parâmetros ao mesmo tempo. Nesta faixa, foi possível obter um índice de retenção de 65%. O tempo de residência de sólidos deve ser de, no mínimo, 50 h e para que se possa manter um máximo de enzima retida no reator, a fração líquida deve ser a maior possível - em torno de 0,81.

Os autores também estudaram a influência da concentração de cloreto de sódio na entrada do primeiro reator e verificaram que, quanto maior esta, menor é a retenção de enzima pois k_d aumenta e q_m diminui. O cloreto de sódio é o responsável pela eluição da enzima no estágio de dessorção.

II.7 - Controle preditivo de processos

Desde a década de 70, a preocupação com a redução nos custos energéticos em processos químicos tem impulsionado o desenvolvimento de técnicas de controle avançado aplicadas a esta área. Como os gastos com energia são normalmente muito altos, qualquer implementação na qualidade do controle do sistema já proporciona grande economia (LUYBEN, 1990). Aliado a este fato, o desenvolvimento dos sistemas digitais na década de 80 auxiliou ainda mais no surgimento de estratégias de controle mais elaboradas, com maior capacidade de processamento e de armazenamento. Outros motivos que incentivaram o desenvolvimento de sistemas de controle mais elaborados foram a busca de maior eficiência a custos reduzidos e a melhoria na qualidade do produto.

Já na década de 60, KALMAN estudou os conceitos em otimização de sistemas de controle e desenvolveu o controlador linear quadrático - LQR, em inglês. Na década de 70 surgiram métodos heurísticos que inovaram nas técnicas de controle preditivo. Alguns exemplos são o *MAC - Model Algorithmic Control* - criado por RICHLET et al. (1978) e o *DMC - Dynamic Matrix Control* - desenvolvido por CUTLER e RAMAKER (1979) para a Shell Oil Company nos EUA. Tais algoritmos diferem completamente dos métodos normais de representação do sistema: enquanto estes utilizam sistemas de equações de estado espaciais e funções de transferência, aqueles usam modelos internos baseados em respostas a perturbações impulso (no MAC) ou degrau (no DMC). Por utilizarem um

modelo identificado interno, os algoritmos de controle MAC e DMC pertencem a classe *MPC*, ou *Model Predictive Control* (PRETT e GARCIA, 1987).

Os processos químicos são tema contínuo em estudo e desenvolvimento de trabalhos sobre implementação de controle MPC por geralmente serem multivariáveis e não lineares, apresentando várias restrições. PRETT e GILLETTE (1979) apresentaram um tratamento nas restrições das variáveis manipuladas, através de equações que minimizam o afastamento da variável em relação à restrição. GARCIA e MORARI (1982) desenvolveram, através de matemática, análises comparativas de estabilidade, qualidade de controle, robustez e extensões para não linearidade para os algoritmos MAC e DMC; em 1985, GARCIA e MORARI estenderam a análise ao caso multivariável e à escolha dos parâmetros do controlador. LEE e RICKER (1994) propuseram estrutura de controle preditiva linear utilizando filtro de Kalman estendido. RICKER (1985) utilizou a programação quadrática para tratar o problema de restrições. MORSHEDI et al. (1985) desenvolveram o LDMC, uma extensão do DMC onde usam programação linear para solução do algoritmo com restrições.

ECONOMOU e MORARI (1986) analisaram o caso multimalha e a extensão do IMC para sistemas não lineares. LI e BIEGLER (1988) apresentaram uma estrutura de controle baseado neste IMC mas incluindo o tratamento de restrições; eles trabalharam com uma generalização do algoritmo de controle tipo Newton e utilizaram uma técnica de programação quadrática sucessiva (SQP) que implementava restrições nas variáveis manipuladas e de estado. MCDONALD e MCAVOY (1987), estudando processos fortemente não lineares, sugeriram modificações simples sobre o algoritmo do DMC, entre elas uma atualização do ganho do processo.

GEORGIU et al. (1988) propuseram o uso de transformações não lineares nas saídas pois, segundo eles, o desempenho do controlador utilizando modelos lineares pode ser pior que a do tradicional PI. PETERSON et al. (1992) sugeriram uma extensão ao algoritmo tradicional do DMC para implementação de processos não lineares; o resultado é um algoritmo onde as não linearidades, estimadas por um modelo igualmente não linear, entram como perturbações no DMC e as ações de controle são calculadas de forma a compensá-las. Finalmente, MORARI e ZAFIRIOU (1989) analisaram a robustez para sistemas lineares, desenvolvendo uma abordagem do projeto de controladores robustos

onde as incertezas da planta química podem ser representadas por um grupo de modelos lineares.

Existem ainda muitos outros trabalhos sobre aplicações de controle preditivo. Alguns exemplos:

- PRETT e GILLETTE (1979) aplicaram o DMC a uma unidade de craqueamento catalítico para otimização em linha;
- MEHRA et al. (1982) e ROUHANI e MEHRA (1978) apresentaram a aplicação do MAC a vários processos, fazendo uma análise teórica do caso monovariável;
- CUTLER e HAWKINS (1987) utilizaram o DMC no controle de um reator de hidrocrackeamento de correntes intermediárias em refinarias;
- CUTLER e HAWKINS (1988) empregaram o DMC no controle de um reator de hidrocrackeamento;
- algoritmo DMC foi usado no controle de uma torre de pré-flash em uma unidade de hidrocrackeamento por CUTLER e FINLAYSON (1988a) e também no de um separador C3/C4, pelos mesmos autores (1988b);
- PINTO (1990) aplicou o algoritmo DMC a colunas fracionadoras.
- RODRIGUES (1996) empregou o DMC no controle da malha de oxigênio dissolvido para um reator de produção de penicilina em regime de batelada alimentada.

CAPÍTULO III - MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR

III.1 - Descrição do sistema de reatores

O reator de síntese de dextrana estudado neste trabalho foi proposto por SOUZA em seu trabalho de mestrado em 1993. Consiste de dois tanques de mesmo volume, semelhantes aos do sistema CARE original proposto por PUNGOR et al. (1987). A diferença reside justamente no fato do CARE não trabalhar com reação ocorrendo simultaneamente, como no caso estudado aqui. No estágio de dessorção do sistema estudado também não há retirada de material como no CARE original. A figura III.1 mostra o esquema do sistema em estudo.

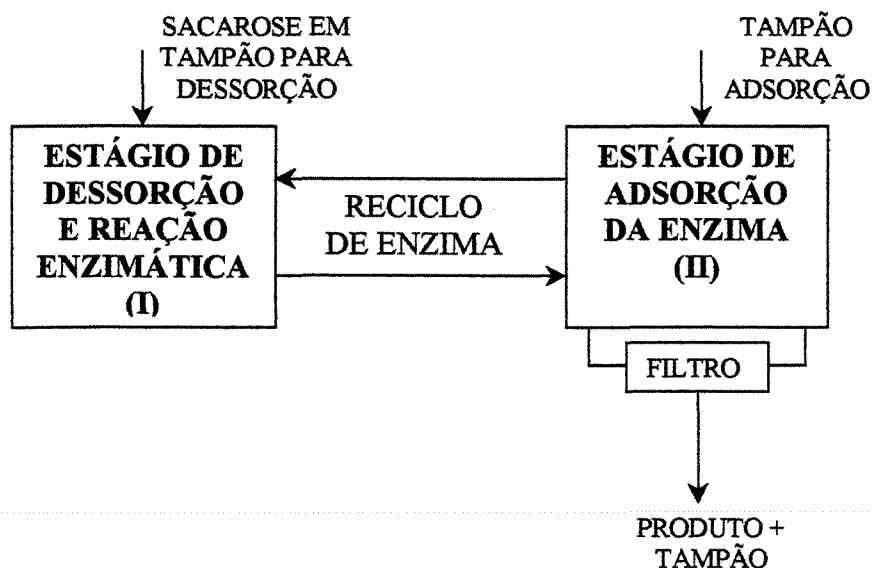


Figura III.1 - Esquema do reator de síntese de dextrana.

De acordo com o esquema mostrado na figura III.1, a enzima é fornecida ao sistema no início do processo. A alimentação de substrato em solução tamponada ocorre no estágio (I) onde ocorre dessorção da enzima ligada à resina, pelo uso do tampão adequado, e reação enzimática com produção de dextrana. Todos os compostos presentes no estágio (I) são reciclados continuamente ao estágio (II), onde a enzima é adsorvida pela resina sob

condições favoráveis. Desta forma a enzima não é eliminada, retornando ao estágio (I) junto a outros compostos. Enquanto isso o produto, já isento de enzima, deixa o reator após passar através do filtro presente no estágio (II).

III.2 - Considerações sobre o sistema

O sistema foi descrito matematicamente por um processo simultâneo de adsorção, dessorção e reação enzimática com um balanço de massa. Os parâmetros cinéticos foram estimados em experimentos batelada por SOUZA (1993). O processo de adsorção foi considerado uma reação reversível de segunda ordem e o de dessorção, como reação irreversível de primeira ordem (CHASE, 1984b).

O esquema do reator proposto contendo indicação dos fluxos é mostrado na figura III.2.

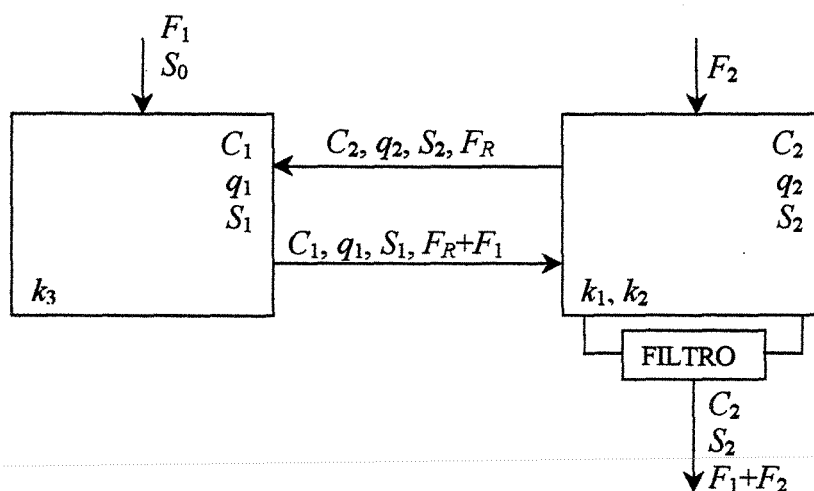


Figura III.2 - Esquema do reator de síntese de dextrana, com indicação dos fluxos.

III.3 - Hipóteses do modelo

No desenvolvimento do modelo matemático que descreve o processo mostrado esquematicamente na Figura III.2, as seguintes hipóteses serão utilizadas:

- i) Ambos os tanques são perfeitamente agitados;

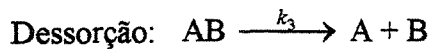
- ii) Os efeitos térmicos são desprezíveis;
- iii) Os fluxos de entrada, F_1 e F_2 , não contém sólidos (isto é, todo o adsorvente presente no sistema circula continuamente);
- iv) A dessorção ocorre somente no estágio (I);
- v) A adsorção ocorre somente no estágio (II);
- vi) A reação enzimática ocorre nos dois estágios, principalmente no (I);
- vii) Os dois tanques apresentam mesmo volume.

Para simplificação das equações, serão utilizadas as seguintes correlações:

$$\tau_1 = \frac{V_1}{F_1} \quad \tau_2 = \frac{V_2}{F_1} \quad \psi = \frac{F_R}{F_1} \quad \gamma = \frac{F_1}{F_2}$$

III.4 - Desenvolvimento do modelo

Estágio I - Reação Enzimática e Dessorção



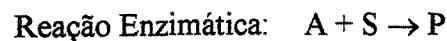
$AB \equiv$ enzima adsorvida (enzima + adsorvente)

$A \equiv$ enzima livre

$B \equiv$ adsorvente

A dessorção é tida como uma reação irreversível de 1ª ordem:

$$r_{C_1} = -r_{q_1} = k_3 q_1 \quad (\text{III.1})$$



$S \equiv$ substrato

$P \equiv$ produto

A reação enzimática geralmente é descrita pela cinética de Michaelis-Menten:

$$\left. \frac{dS}{dt} \right)_{\text{reação}} = -V_{\max} \frac{S}{K_m + S} \quad (\text{III.2})$$

onde $V_{\max} = K [C]$

Balanço de massa da enzima na fase líquida

$$\begin{aligned} V_1 \frac{dC_1}{dt} &= \varepsilon F_R C_2 - \varepsilon F_R C_1 - F_1 C_1 + r_{C_1} V_1 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dC_1}{dt} &= \frac{\varepsilon F_R C_2}{V_1} - \frac{\varepsilon F_R C_1}{V_1} - \frac{F_1 C_1}{V_1} + r_{C_1} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Após o rearranjo dos termos e a substituição da equação (III.1) em (III.3), e utilizando as correlações sugeridas, tem-se:

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{\psi \varepsilon}{\tau_1} (C_2 - C_1) - \frac{C_1}{\tau_1} + k_3 q_1 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (\text{III.4})$$

Balanço de massa da enzima na fase sólida

$$\begin{aligned} V_{s1} \frac{dq_1}{dt} &= (1-\varepsilon) F_R q_2 - (1-\varepsilon) F_R q_1 - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) F_1 q_1 + r_{q_1} V_{s1} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dq_1}{dt} &= \frac{(1-\varepsilon) F_R q_2}{V_{s1}} - \frac{(1-\varepsilon) F_R q_1}{V_{s1}} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{F_1 q_1}{V_{s1}} + r_{q_1} \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

A fração líquida ε é dada por

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_1 + V_{s1}} = \frac{V_2}{V_2 + V_{s2}} \quad (\text{III.6})$$

pois o volume de sólido é idêntico nos dois tanques (assim como o de líquido). Isolando os termos referentes aos volumes de sólido nos dois estágios, chega-se a

$$V_{s1} = V_1 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (\text{III.7a})$$

$$V_{s2} = V_2 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (\text{III.7b})$$

Substituindo a equação (III.7b) em (III.5) e rearranjando os termos:

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_1} (q_2 - q_1) - \frac{F_1 q_1}{V_1} + r_{q_1} \quad (\text{III.8})$$

Após a substituição da equação (III.1) em (III.8), e utilizando as correlações sugeridas, tem-se:

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{\psi \varepsilon}{\tau_1} (q_2 - q_1) - \frac{q_1}{\tau_1} - k_3 q_1 \quad (\text{III.9})$$

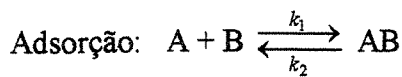
Balanço de massa do substrato

$$V_1 \frac{dS_1}{dt} = F_1 S_0 + \varepsilon F_R S_2 - \varepsilon F_R S_1 - F_1 S_1 - \left(V_{max} \frac{S_1}{K_m + S_1} \right) V_1 \quad (\text{III.10})$$

Utilizando as correlações dadas no início e agrupando os termos:

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{\psi \varepsilon}{\tau_1} (S_2 - S_1) + \frac{S_0 - S_1}{\tau_1} - V_{max} \frac{S_1}{K_m + S_1} \quad (\text{III.11})$$

Estágio II - Adsorção



A adsorção é tida como uma reação reversível de 2ª ordem:

$$r_{C_2} = -r_{q_2} = k_2 q_2 - k_1 C_2 (q_m - q_2) \quad (\text{III.12})$$

Balanço de massa da enzima na fase líquida

$$\begin{aligned} V_2 \frac{dC_2}{dt} &= \varepsilon F_R C_1 - \varepsilon F_R C_2 + F_1 C_1 - (F_1 + F_2) C_2 + r_{C_2} V_2 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dC_2}{dt} &= \frac{\varepsilon F_R C_1}{V_2} - \frac{\varepsilon F_R C_2}{V_2} + \frac{F_1 C_1}{V_2} - \frac{(F_1 + F_2) C_2}{V_2} + r_{C_2} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

Após o rearranjo dos termos e a substituição da equação (III.12) em (III.13) e utilizando as correlações sugeridas, tem-se:

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{\psi \varepsilon}{\tau_2} (C_1 - C_2) + \frac{C_1 - C_2}{\tau_2} - \frac{C_2}{\gamma \tau_2} + [k_2 q_2 - k_1 C_2 (q_m - q_2)] \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (\text{III.14})$$

Balanço de massa da enzima na fase sólida

$$\begin{aligned} V_{s2} \frac{dq_2}{dt} &= (1-\varepsilon) F_R q_1 - (1-\varepsilon) F_R q_2 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) F_1 q_1 + r_{q_2} V_{s2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{dq_2}{dt} &= \frac{(1-\varepsilon) F_R q_1}{V_{s2}} - \frac{(1-\varepsilon) F_R q_2}{V_{s2}} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{F_1 q_1}{V_{s2}} + r_{q_2} \end{aligned} \quad (\text{III.15})$$

Substituindo a equação (III.7b) em (III.15) e rearranjando os termos:

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_2} (q_1 - q_2) + \frac{F_1 q_1}{V_2} + r_{q_2} \quad (\text{III.16})$$

Após a substituição da equação (III.12) em (III.16), e utilizando as correlações sugeridas, tem-se:

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{\psi \varepsilon}{\tau_2} (q_1 - q_2) + \frac{q_1}{\tau_2} + k_1 C_2 (q_m - q_2) - k_2 q_2 \quad (\text{III.17})$$

Balanço de massa do substrato

$$V_2 \frac{dS_2}{dt} = \varepsilon F_R S_1 - \varepsilon F_R S_2 + F_1 S_1 - (F_1 + F_2) S_2 - \left(V_{max} \frac{S_2}{K_m + S_2} \right) V_2 \quad (\text{III.18})$$

Utilizando as correlações dadas no início e agrupando os termos:

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{\psi \varepsilon}{\tau_2} (S_1 - S_2) + \frac{S_1 - S_2}{\tau_2} - \frac{S_2}{\gamma \tau_2} - V_{max} \frac{S_2}{K_m + S_2} \quad (\text{III.19})$$

Desta forma se obtém então 6 equações para a modelagem do sistema: 2 para a enzima na fase líquida (equações III.4 e III.14), 2 para a enzima na fase sólida (equações III.9 e III.17) e 2 para o substrato (equações III.11 e III.19).

III.5 - Solução do modelo

O modelo do reator de síntese de dextrana é composto por seis equações - das quais duas não são lineares - que fornecem informações dinâmicas das saídas no tempo. Alguns dos parâmetros cinéticos empregados – como k_1 , k_2 , q_m e V_{max} – foram retirados do trabalho de mestrado de SOUZA (1993), obtidos a partir do tratamento de dados gerados em laboratório. Outros parâmetros cinéticos, como o K_m , foram tirados de MARTINEZ-ESPÍNDOLA e LOPES-MUNGUÍA (1985). Vale salientar que SOUZA (1993) desprezou a influência da presença do eluente sobre as constantes e considerou que a taxa de dessorção é muito mais rápida que a adsorção. Já CURRALERO et al. (1998) consideraram a presença do eluente, o que pode ser observado tanto pelo acréscimo do mesmo ao balanço de massa quanto pelos valores obtidos para os parâmetros cinéticos; tal enfoque não foi empregado aqui.

As condições iniciais escolhidas para a resolução do sistema de equações foram: $C_1 = C_0$; $q_1 = 0$; $S_1 = S_0$; $C_2 = 0$; $q_2 = 0$; $S_2 = 0$ (para $t = 0$). De acordo com os resultados obtidos por SOUZA (1993) em seu trabalho de Mestrado e em trabalho publicado por RODRIGUES et al. (1992), as variáveis operacionais do processo são: concentração inicial de enzima (C_0),

concentração de substrato na alimentação do estágio I (S_0), vazão de alimentação no estágio I (F_1), vazão de tampão no estágio II (F_2), vazão de reciclo (F_R) e fração líquida do leito (ϵ). Sendo assim, a cada simulação se selecionou valores para tais variáveis dentro dos limites operacionais. Nesta fase, alguns parâmetros importantes tiveram de ser arbitrados. Isto foi feito de acordo com os valores de tempos de residência encontrados por CURRALERO et al. (1998), em seu trabalho sobre a otimização dos parâmetros e variáveis operacionais do reator de síntese de dextrana.

Os valores dos parâmetros são dados a seguir:

- *Volume dos reatores*: especificou-se que ambos os reatores têm mesmo volume, com valor fixo em 50 l.
- *Tempo de residência de sólidos*: 50 h (idêntico para os dois reatores).
- *Vazões de reciclo*: como se fixou o volume e a fração líquida em cada simulação, o valor da vazão de reciclo foi calculado através da equação do tempo de residência de sólidos:

$$\tau_s = \frac{V_t}{F_R(1-\epsilon)} \quad (\text{III.20})$$

onde V_t é o volume total de cada reator.

- *Vazões de alimentação*: fixou-se o valor do tempo de residência hidráulico do primeiro reator (τ_{h1}) em 2,5 h e calculou-se F_1 através da equação , usando os valores de F_R já obtidos:

$$\tau_{h1} = \frac{V_{t1}}{F_1 + F_R\epsilon} = \frac{V_t\epsilon}{F_1 + F_R\epsilon} \quad (\text{V.21})$$

Como as vazões F_1 , F_2 e F_R são englobadas em um único parâmetro Φ , dado por

$$\Phi = \frac{F_R}{F_1 + F_2}, \quad (\text{III.22})$$

e partindo de valores pré estabelecidos para tal parâmetro, chega-se ao valor de F_2 . Através da equação (V.4) se calcula o tempo de residência hidráulico do segundo reator (estágio 2):

$$\tau_{h2} = \frac{V_{l2}}{F_1 + F_2 + F_R \epsilon} = \frac{V_t \epsilon}{F_1 + F_2 + F_R \epsilon} \quad (\text{III.23})$$

ou seja, τ_{h2} não foi mantido fixo.

- *Parâmetros cinéticos*: são dependentes de pH, temperatura e concentração de sais e portanto considerados constantes em primeira instância. Os valores empregados foram:

a. *capacidade máxima de adsorção*: $q_m = 519,751 \text{ g.l}^{-1}$

b. *constantes cinéticas das reações de adsorção e dessorção*:

$$k_1 = 426,6 \text{ l.g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}, k_2 = 212,22 \text{ h}^{-1}, k_3 = 10^3 \text{ h}^{-1}$$

c. *constante de Michaelis-Menten*: $K_m = 5,12 \text{ g.l}^{-1}$

d. *velocidade máxima da reação enzimática*: $V_{max} = K \cdot C = 186,98 \cdot C \text{ (em g.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$

O sistema de equações que representa o sistema constitui um problema do tipo *stiff* (rígido), sendo o uso do método de Runge-Kutta de 4ª ordem convencional inadequado para a sua resolução. Sendo assim foram testados outros métodos para a resolução do sistema de equações diferenciais:

- resolução por meio de integração, utilizando a rotina *LSODAR – Livermore Solver for Ordinary Differential Equation and Root-Finding*. Esta rotina é uma das mais recomendadas neste tipo de problema pois emprega passo de integração variável, de acordo com a necessidade;
- método para cálculo das raízes das equações algébricas. Como o objetivo é encontrar os valores das variáveis no estado estacionário, e sabendo que a equação diferencial assume a forma

$$\left. \frac{dy_i}{dt} \right)_{i=1, \dots, n} = f(y_1, \dots, y_n) = 0 \quad (\text{V.5})$$

neste estado, seria possível tomar o sistema de equações algébricas (lado direito da equação) e resolvê-lo através de um método adequado. Para tanto foi escolhida a rotina *NEQNF* dada pela *IMSL Library* (banco de rotinas do *Microsoft Developer Studio*), indicada para sistemas de equações algébricas não lineares.

Foram estudadas quatro condições de operação do processo, como consta da tabela III.1. Um detalhe importante: a resina DEAE Celulose, utilizada por SOUZA (1993) e cujos parâmetros cinéticos são igualmente empregados aqui, é extremamente difícil de ser manipulada. Se empregada em grande quantidade em relação à fase líquida ela causa entupimento das vias de fluxo e aumenta drasticamente a viscosidade do meio. Não se recomenda mais do que 20% de sólidos no meio reacional. Sendo assim, optou-se por realizar todas as simulações com o valor de fração líquida em 0,8.

Tabela V.1 – Valores de Φ , ε , C_0 (g/l) e S_0 (g/l) empregados nas simulações.

SIMULAÇÃO	Φ	ε	C_0 (g/l)	S_0 (g/l)
1	0,05	0,8	2,0	25
2	0,10	0,8	2,0	50
3	0,15	0,8	2,0	100
4	0,20	0,8	2,0	150

As simulações foram realizadas em Fortran e os resultados mostram que o sistema não apresenta estado estacionário, ou seja, todas as variáveis representativas das concentrações de enzima se esgotam após um tempo razoavelmente grande. Tentou-se também uma outra opção: como as equações diferenciais que descrevem a variação das concentrações de enzima nos dois estágios são independentes de S_1 e S_2 o sistema pode ser dividido; assim foram resolvidas somente as quatro primeiras (equações III.4, III.9, III.14 e III.17). Mais uma vez se chegou à conclusão de que a única solução do sistema seria a trivial: a derivada da equação se anula quando todas as variáveis se igualam a zero (exceto quando há termos não nulos e independentes das variáveis em questão dentro da equação). Os resultados estão expostos, na forma de gráficos, pelas figuras A.1.1 a A.4.2 do Anexo I e as figuras III.3 e III.4 mostram as curvas resultantes da simulação 4. As figuras AI.1.1 e AI.1.1 mostram os resultados da simulação executada para um tempo mais longo (5000 h).

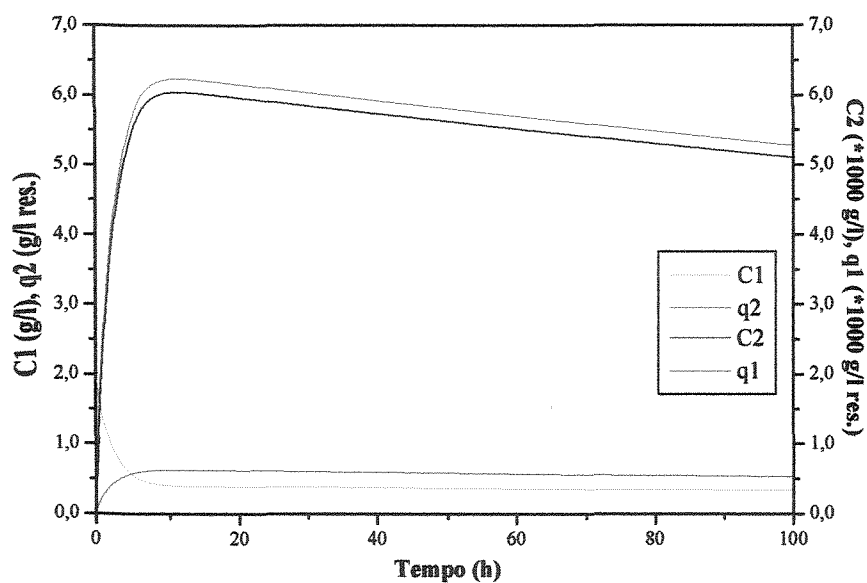


Figura III.3 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

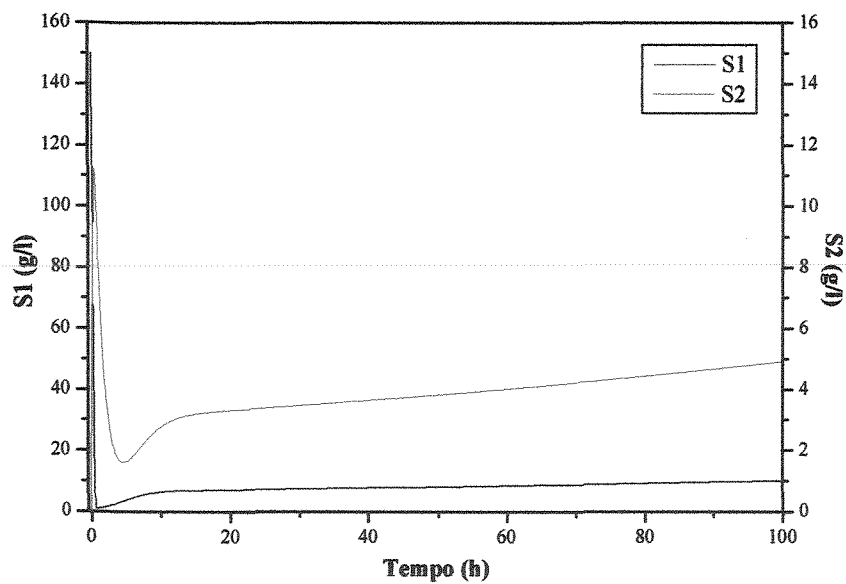


Figura III.4 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

As figuras acima ilustram bem o caráter dinâmico do processo: qualquer uma das variáveis permanece em queda ou em ascensão, vindo a estabilizar somente em um tempo muito grande. Isto explica o fato de SOUZA (1993) citar o termo “comportamento pseudo estacionário” diante da queda de concentração de enzima no processo. A análise das figuras do Anexo I mostra que, quanto menor o parâmetro Φ , mais acentuadas se tornam as quedas das curvas de concentração de enzima, isto é, a soma das vazões F_1 e F_2 é maior em proporção à vazão de refluxo (a qual se mantém fixa em todas as simulações). Por outro lado o aumento de Φ implica em aumento de F_2 , fugindo das condições ótimas sugeridas por CURRALERO (1998). De qualquer forma, a simulação 4 foi escolhida como referência para os estudos de comportamento diante de perturbações em malha aberta.

Finalmente, as figuras III.5 e III.6 expõem o comportamento dos parâmetros de análise do processo para a simulação 4 – rendimento, produtividade e retenção. Os gráficos referentes às quatro condições de simulação se encontram no Anexo I (figuras AI.5.1 a AI.8.2). As figuras AI.4.1 e AI.4.2 mostram os resultados da simulação 1 executada para um tempo de 5000 h, a fim de mostrar o comportamento das variáveis com maior clareza.

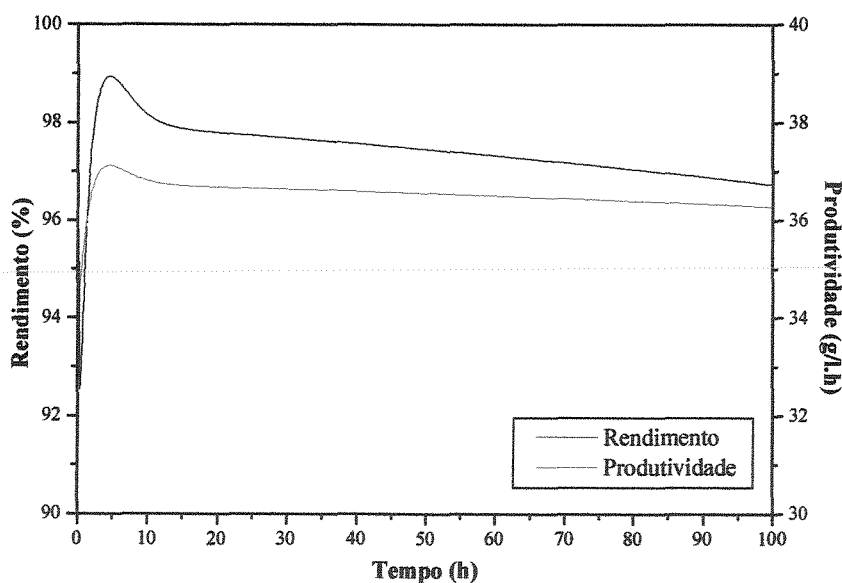


Figura III.5 – Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

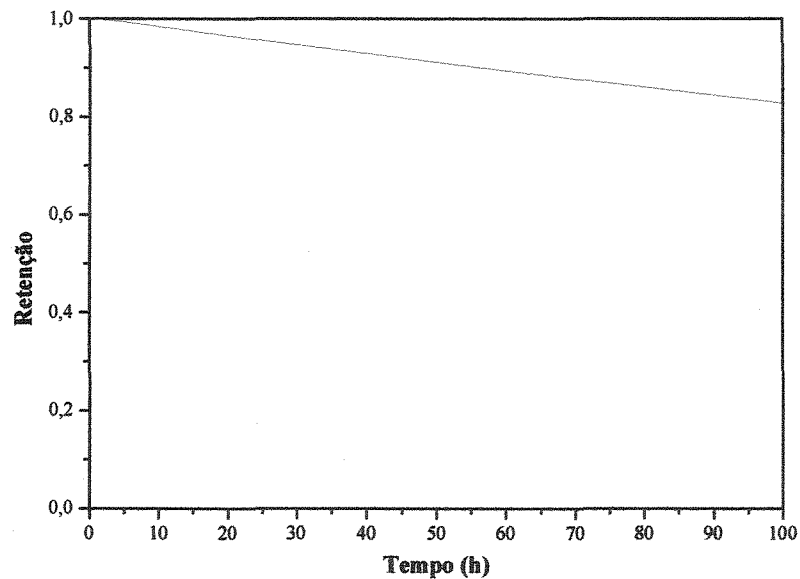


Figura III.6 – Perfil do índice de retenção para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

É de se esperar que, diante do comportamento dinâmico das variáveis, os parâmetros do processo também sofram uma queda acentuada. Nota-se, entretanto, que a queda no índice de retenção é tanto menor quanto maior se torna Φ . Em contrapartida a produtividade e o rendimento diminuem, mostrando que a escolha do parâmetro de interesse é importante na fixação das condições operacionais.

III.6 – Observações sobre a constantes cinéticas

- Os parâmetros cinéticos devem sofrer algumas alterações com o tempo. Por isso o adsorvente deve passar por um processo de regeneração após a etapa de dessorção, a fim de retornar às condições físico-químicas iniciais.
- A reação de dessorção deve apresentar reversibilidade considerável, o que pode ser considerado em uma modelagem mais rigorosa.
- A presença de eluente e sua influência sobre os parâmetros cinéticos da reação enzimática não são considerados aqui.

- Na realidade a atividade enzimática é uma função do tempo, isto é, a enzima perde a capacidade de atuação ao longo da reação. Entretanto a perda de atividade enzimática não foi considerada aqui pois tornaria a representação do sistema ainda mais complexa.

III.7 – Conclusões

Este capítulo apresentou a modelagem e as condições de simulação do reator para síntese de dextrana, bem como os resultados obtidos. Uma análise primária revelou grande dificuldade na integração das equações do modelo através do método de Runge-Kutta de 4ª ordem com passo de integração constante; dependendo dos valores escolhidos para os parâmetros operacionais e da ordem de grandeza do passo de integração, as simulações apresentam erros grosseiros ou nem chegam a ser concluídas. Tal fato mostra que o sistema é rígido (ou “stiff”, como costuma ser designado). Desta forma se optou pela utilização de um método adequado ao problema, como o algoritmo LSODAR, bem como de valores de parâmetros norteados pela otimização realizada por CURRALERO et al. (1998).

Os resultados apontaram para o caráter pseudo estacionário do processo, em que todas as variáveis referentes a concentração de enzima se esgotam com o tempo, sendo que a queda nas curvas é maior quando se aumenta qualquer uma das vazões de alimentação. Para a continuidade dos estudos de controle, foram escolhidas as condições da simulação 4. Por fim, as curvas representativas dos parâmetros de análise do processo mostram que a otimização de rendimento e produtividade leva à perda de retenção e vice versa.

CAPÍTULO IV - TEORIA DE CONTROLE

IV.1 – Configuração convencional *feedback*

Neste item será descrita a estrutura de controle por realimentação ou *feedback*, cuja configuração típica está representada pelo diagrama da figura IV.1.

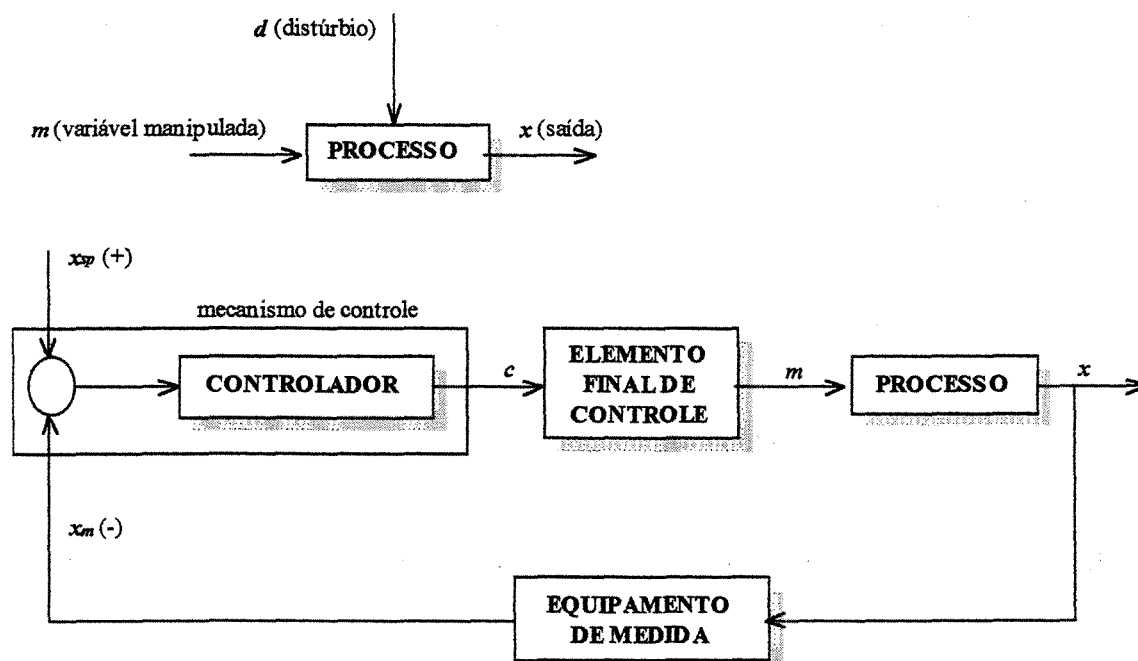


Figura IV.1. Esquema de configuração de controle *feedback* (Stephanopoulos, 1984).

Pela observação da figura se nota que o sistema é SISO, ou seja, possui apenas uma variável manipulada (m) e uma saída (x) submetida a um distúrbio (d). O objetivo do controle é manter o valor da saída dentro de níveis desejados, mesmo que o comportamento do distúrbio seja imprevisível. A ação de controle *feedback* consiste em, primeiramente, medir o valor da saída (x_m) utilizando um equipamento adequado. Em seguida o valor medido é comparado ao desejado (x_{sp}) e daí se calcula o desvio, que é a diferença entre o valor desejado e o medido. Finalmente o valor do desvio é fornecido ao controlador, o qual modifica o valor da variável manipulada a fim de reduzi-lo. Normalmente o controlador não

age diretamente sobre a variável manipulada e sim sobre outro equipamento responsável pela tarefa, denominado elemento final de controle.

Há vários tipos de controladores *feedback*, os quais diferem entre si pela forma como relacionam o desvio ao sinal produzido pelo controlador. Os três tipos básicos de controladores *feedback* para sistemas discretos são o proporcional, o integral e o derivativo. Eles podem se associar, dando origem a outros tipos mais robustos e com maior aplicabilidade.

Serão apresentados aqui os três tipos de controlador *feedback* mais empregados em processos: o proporcional simples, o proporcional-integral (PI) e o proporcional-integral-derivativo (PID).

IV.1.1. – Controlador proporcional

A equação do controlador proporcional é dada por:

$$m(t) = m_0 + K_c e(t) \quad (\text{IV.1})$$

sendo $e(t) = x_{sp} - x_m(t)$. Na forma velocidade (mais indicada em cálculos computacionais):

$$m(k) = m(k-1) + K_c e(k) \quad (\text{IV.2})$$

sendo k o contador dos tempos de amostragem.

O principal problema do controlador proporcional é a presença de *offset*, ou seja, uma diferença entre o valor obtido para a variável controlada e o valor desejado (também chamado *set point*). Quanto maior o ganho do controlador (K_c) menor é o *offset*, porém o sistema pode se tornar oscilatório.

IV.1.2. – Controlador proporcional-integral (PI)

A equação do controlador PI é dada por:

$$m(t) = m_0 + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt \right] \quad (\text{IV.3})$$

Para pequenos tempos de amostragem (T_a), esta equação pode ser discretizada em uma equação de diferenças; para tanto basta aproximar o termo integral por integração trapezoidal:

$$m(k) = K_c \left\{ e(k) + \frac{T_a}{\tau_I} \left[\frac{e(0) + e(k)}{2} + \sum_{i=1}^{k-1} e(i) \right] \right\} \quad (\text{IV.4})$$

A equação (IV.4) é um algoritmo de posição, não recursivo. Para torná-lo adequado ao uso em programação é necessário transformá-lo em um algoritmo recursivo, em que o cálculo da variável manipulada no tempo corrente é feito com base no valor passado. Assim, subtrai-se a seguinte equação da (IV.4):

$$m(k-1) = K_c \left\{ e(k-1) + \frac{T_a}{\tau_I} \left[\frac{e(0) + e(k-1)}{2} + \sum_{i=1}^{k-2} e(i) \right] \right\} \quad (\text{IV.5})$$

dando origem à forma velocidade:

$$m(k) = m(k-1) + K_c \left\{ \left[1 + \frac{T_a}{2\tau_I} \right] e(k) - \left[1 - \frac{T_a}{2\tau_I} \right] e(k-1) \right\} \quad (\text{IV.6})$$

O acréscimo do termo integral ao controlador proporcional elimina o problema de *offset*, quanto menor τ_I , mais rápido ele é reduzido. Entretanto, se τ_I for muito pequeno, o sistema pode se tornar subamortecido e até instável. Este controlador é o mais empregado quando se deseja controlar fluxo (LUYBEN, 1990).

IV.1.3 – Controlador proporcional-integral-derivativo (PID)

A equação do controlador PID é dada pela equação do PI (IV.3) mais a contribuição do termo derivativo:

$$m(t) = m_0 + K_c \left[e(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t e(t) dt + \tau_D \frac{de(t)}{dt} \right] \quad (\text{IV.7})$$

Empregando o mesmo método de transformação apresentado para o controlador PI, chega-se ao algoritmo recursivo (ou forma velocidade) do controlador PID:

$$m(k) = m(k-1) + K_c \left\{ \left[1 + \frac{T_a}{2\tau_I} + \frac{\tau_D}{T_a} \right] e(k) - \left[1 - \frac{T_a}{2\tau_I} + \frac{2\tau_D}{T_a} \right] e(k-1) + \frac{\tau_D}{T_a} e(k-2) \right\} \quad (\text{IV.8})$$

O controlador PID é muito usado em malhas em que não haja ruído nos sinais e seja necessário respostas rápidas. É bastante indicado para controle de temperatura em reatores.

Existem dois tipos de técnicas para ajuste dos parâmetros do controlador escolhido (LUYBEN, 1990):

- *técnicas empíricas*, em que se destacam o método baseado na curva de resposta do sistema em malha aberta (também chamado método de Cohen-Coon) e o método baseado na análise da resposta do sistema em malha fechada (método de Ziegler-Nichols);

- *técnicas baseadas em critérios de performance*, com métodos discretos simples – como o de *offset* zero em regime permanente e o de $\frac{1}{4}$ da razão de declínio em regime transiente – e com métodos discretos tempo integral – como a somatória mínima dos erros absolutos (IAE) e a somatória mínima dos desvios ao quadrado (ISE).

Os parâmetros do controlador são dependentes do critério de ajuste escolhido, do tipo e da magnitude das perturbações ao qual o sistema é submetido, do período de amostragem e da presença de tempo morto. Mas tais métodos de ajuste são indicados apenas a sistemas SISO.

IV.2 – DMC (Dynamic Matrix Control)

IV.2.1 - O controlador DMC para malhas simples

Nesta parte será apresentado o algoritmo de controle preditivo DMC convencional, restrito a sistema lineares. A formulação convencional do controlador DMC, proposta por Cutler (1983), utiliza um modelo do processo com resposta em degrau para calcular as modificações futuras na variável manipulada que minimizariam um determinado critério de performance.

O algoritmo DMC usa basicamente o método padrão dos mínimos quadrados para determinar os melhores valores dos parâmetros de uma equação que se adequem ao conjunto de dados desejado. Na abordagem DMC, o objetivo é otimizar a trajetória de NP respostas de saída futuras por meio do cálculo dos melhores valores das NC mudanças futuras nas variáveis manipuladas. Em linguagem matemática, trata-se de um problema de mínimos quadrados onde se busca a adequação de NP pontos por meio de uma equação com NC coeficientes.

Suponha a existência de NP pontos que forneçam valores de uma variável medida x a partir de valores conhecidos de duas outras variáveis a_1 e a_2 . Suponha também que se deseja encontrar os valores dos dois parâmetros (m_1 e m_2) na equação

$$\bar{x}_{(a_1, a_2)} = (m_1)a_1 + (m_2)a_2 \quad (\text{IV.9})$$

que melhor se adequem aos pontos. O valor de x calculado pela equação é \bar{x} .

O critério de performance é a soma dos quadrados das diferenças entre os NP pontos reais (x_i) e os valores calculados através da equação (\bar{x}_i).

$$\bar{x}_i = m_1 a_{i1} + m_2 a_{i2} \quad (\text{IV.10})$$

O critério é

$$J = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - \bar{x}_i)^2 \quad (\text{IV.11})$$

Como se sabe, o procedimento para a resolução do problema consiste em substituir a equação (IV.10) em (IV.11):

$$J = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - \bar{x}_i)^2 = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - m_1 a_{i1} - m_2 a_{i2})^2 \quad (\text{IV.12})$$

e derivar a equação resultante com respeito aos dois parâmetros desconhecidos m_1 e m_2 . A seguir, as duas equações derivadas parciais são igualadas a zero e rearranjadas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial m_1} &= 2 \sum_{i=1}^{NP} (x_i - m_1 a_{i1} - m_2 a_{i2})(-a_{i1}) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow m_1 \sum_{i=1}^{NP} (a_{i1})^2 + m_2 \sum_{i=1}^{NP} (a_{i1} a_{i2}) = \sum_{i=1}^{NP} (x_i a_{i1}) \end{aligned} \quad (\text{IV.13})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial m_2} &= 2 \sum_{i=1}^{NP} (x_i - m_1 a_{i1} - m_2 a_{i2})(-a_{i2}) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow m_1 \sum_{i=1}^{NP} (a_{i1} a_{i2}) + m_2 \sum_{i=1}^{NP} (a_{i2})^2 = \sum_{i=1}^{NP} (x_i a_{i2}) \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

As equações finais (IV.13) e (IV.14) podem ser escritas na forma matricial

$$\underline{A}^T \underline{A} \underline{m} = \underline{A}^T \underline{x} \quad (\text{IV.15})$$

onde \underline{A} é a matriz dos coeficientes a_{i1} e a_{i2} , \underline{m} é o vetor dos parâmetros desconhecidos e \underline{x} é o vetor dos NP pontos. Resolvendo a equação (IV.15) para os dois parâmetros m_1 e m_2 :

$$\underline{m} = [\underline{A}^T \underline{A}]^{-1} \underline{A}^T \underline{x} \quad (\text{IV.16})$$

Estendendo o problema a um caso contendo NC valores de parâmetros desconhecidos e NC variáveis, a equação (IV.2) se transforma em:

$$\bar{x}_i = m_1 a_{i1} + m_2 a_{i2} + m_3 a_{i3} + \dots + m_{NC} a_{i,NC} = \sum_{k=1}^{NC} m_k a_{ik} \quad (\text{IV.17})$$

As equações (IV.15) e (IV.16) continuam sendo aplicáveis; só as matrizes e os vetores se modificam.

O critério de performance pode ser modificado sem perda de validade. Como será visto mais adiante, o problema com DMC exige a inserção de novos termos a ele. Se a magnitude dos parâmetros m_i for incluída no critério de performance J :

$$J = \sum_{i=1}^{NP} (x_i - \bar{x}_i)^2 + f^2 \sum_{k=1}^{NC} (m_k)^2 \quad (\text{IV.18})$$

onde f é o fator de supressão aplicado aos valores dos parâmetros.

$$J = \sum_{i=1}^{NP} \left[x_i - \sum_{k=1}^{NC} m_k a_{ik} \right]^2 + f^2 \sum_{k=1}^{NC} (m_k)^2 \quad (\text{IV.19})$$

A derivada parcial de J com respeito a m_k é:

$$\frac{\partial J}{\partial m_k} = 2 \sum_{i=1}^{NP} \left[\left(x_i - \sum_{k=1}^{NC} m_k a_{ik} \right) (-a_{ik}) \right] + 2f^2 m_k = 0 \quad (\text{IV.20})$$

Existem k equações como esta; a primeira é:

$$m_1 \left[\sum_{i=1}^{NP} (a_{i1})^2 + f^2 \right] + m_2 \sum_{i=1}^{NP} (a_{i1} a_{i2}) + \dots + m_{NC} \sum_{i=1}^{NP} (a_{i1} a_{i,NC}) = \sum_{i=1}^{NP} (x_i a_{i1}) \quad (\text{IV.21})$$

Estas k equações podem ser representadas na forma matricial:

$$\left[\underline{A}^T \underline{A} + f^2 \underline{I} \right] \underline{m} = \underline{A}^T \underline{x} \quad (\text{IV.22})$$

onde \underline{I} é a matriz identidade. Resolvendo para o vetor \underline{m} :

$$\underline{m} = \left[\underline{A}^T \underline{A} + f^2 \underline{I} \right]^{-1} \underline{A}^T \underline{x} \quad (\text{IV.23})$$

O controle por matriz dinâmica (DMC) utiliza modelos de resposta em degrau no domínio do tempo, ou modelos de convolução. Suponha que a resposta de um processo a uma perturbação na forma de degrau unitário, executada no tempo zero, possa ser descrita pelos valores de x em pontos discretos do tempo. A resposta completa seria então descrita por um número finito (NP) de valores de coeficientes (representados aqui por b_i); o NP é escolhido de forma que a resposta tenha atingido 90 a 95% de seu valor final.

Agora suponha que há duas perturbações em degrau na entrada: Δm_1 ocorrendo em $t = 0$ e Δm_2 ocorrendo em $t = T_s$. Usando o princípio da superposição, isto é, a saída total é a soma dos efeitos das saídas individuais, pode-se calcular x a cada ponto discreto no tempo:

$$\text{Em } t = 0: \quad x_0 = 0$$

$$\text{Em } t = T_s: \quad x_1 = b_1 \Delta m_1$$

$$\text{Em } t = 2T_s: \quad x_2 = b_2\Delta m_1 + b_1\Delta m_2$$

$$\text{Em } t = 3T_s: \quad x_3 = b_3\Delta m_1 + b_2\Delta m_2$$

Se as perturbações ocorressem não em dois mas em quatro degraus no tempo, a saída para os próximos seis passos seriam:

$$x_1 = b_1\Delta m_1$$

$$x_2 = b_2\Delta m_1 + b_1\Delta m_2$$

$$x_3 = b_3\Delta m_1 + b_2\Delta m_2 + b_1\Delta m_3$$

$$x_4 = b_4\Delta m_1 + b_3\Delta m_2 + b_2\Delta m_3 + b_1\Delta m_4$$

$$x_5 = b_5\Delta m_1 + b_4\Delta m_2 + b_3\Delta m_3 + b_2\Delta m_4$$

$$x_6 = b_6\Delta m_1 + b_5\Delta m_2 + b_4\Delta m_3 + b_3\Delta m_4$$

Pode-se generalizar as equações acima, com NP valores de saída para NC perturbações nas entradas, utilizando notação matricial:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ \dots \\ x_{NP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 & 0 & \dots & 0 \\ b_2 & b_1 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{NP} & b_{NP-1} & \dots & b_{NP+1-NC} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta m_1 \\ \Delta m_2 \\ \Delta m_3 \\ \dots \\ \Delta m_{NC} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.24})$$

$$\underline{x} = \underline{B}\Delta m \quad (\text{IV.25})$$

onde a matriz \underline{B} , definida pela equação (IV.17), possui NP linhas e NC colunas. Definindo uma nova matriz \underline{A} de dimensão $NP \times NC$, esta substituirá a matriz \underline{B} :

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1,NC} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{NP,1} & a_{NP,2} & \dots & a_{NP,NC} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.26})$$

de maneira que os elementos de ambas estejam relacionados da seguinte forma:

$$a_{ik} = b_{i+1-k} \quad (\text{IV.27})$$

Assim o i -ésimo valor da saída será:

$$x_i = \sum_{k=1}^{NC} b_{i+1-k} \Delta m_k = \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} \Delta m_k \quad (\text{IV.28})$$

A equação (IV.28) descreve como Δm_k afeta a i -ésima saída x_i utilizando o coeficiente de resposta em degrau b_{i+1-k} .

Do ponto de vista do controle, seria melhor distinguir entre as perturbações na variável manipulada no passado e no futuro. Se houvesse NP perturbações durante os NP passos prévios e se mais nenhuma outra fosse feita, a saída mudaria no futuro devido às perturbações “velhas” na entrada. Será utilizada então a convenção de chamar estas perturbações velhas de $(\Delta m)^{\text{velho}}$ e as respostas a elas, de x_{MA} - a resposta em malha aberta. Usando o modelo de resposta em degrau para prever esta resposta em malha aberta, o valor predito da saída ao i -ésimo passo no futuro, $\tilde{x}_{MA,i}$, será:

$$\tilde{x}_{MA,i} = \sum_{k=0}^{-NP+1} b_{i+1-k} (\Delta m_k)^{\text{velho}} \quad (\text{IV.29})$$

Entretanto se pode medir as saídas reais do processo no instante corrente da amostra, denominado x_0^{med} . Se o modelo escolhido fosse perfeito e, mais ainda, se não ocorresse distúrbios de carga, os valores predito e medido seriam iguais. Como isto não ocorre normalmente, emprega-se a diferença entre os dois para prever melhor o futuro. O valor predito no tempo corrente da amostra, $\tilde{x}_{MA,0}$, é dado pela equação:

$$\tilde{x}_{MA,0} = \sum_{k=0}^{-NP+1} b_{1-k} (\Delta m_k)^{\text{velho}} \quad (\text{IV.30})$$

A diferença entre o valor presente medido real x_0^{med} e o valor presente medido $\tilde{x}_{MA,0}$ é acrescentado ao valor predito no i -ésimo período de amostragem para fornecer uma estimativa melhor da resposta em malha aberta:

$$\begin{aligned}
 x_{MA,i} &= \sum_{k=0}^{-NP+1} b_{i+1-k} (\Delta m_k)^{velho} + x_0^{med} - \tilde{x}_{MA,0} \\
 &= \sum_{k=0}^{-NP+1} b_{i+1-k} (\Delta m_k)^{velho} + x_0^{med} - \sum_{k=0}^{-NP+1} b_{1-k} (\Delta m_k)^{velho} \\
 x_{MA,i} &= x_0^{med} + \sum_{k=0}^{-NP+1} [b_{i+1-k} - b_{1-k}] (\Delta m_k)^{velho} \quad (IV.31)
 \end{aligned}$$

A equação (IV.31) apresenta a estimativa da resposta em malha aberta empregada no cálculo DMC.

Finalmente, a resposta real será a resposta em malha aberta mais os efeitos das perturbações futuras nas variáveis manipuladas, $(\Delta m)^{novo}$. Esta será identificada como resposta em malha fechada e a notação $\tilde{x}_{MF,i}$ a representará para o valor do i -ésimo passo no futuro:

$$x_{MF,i} = x_{MA,i} + \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} (\Delta m_k)^{novo} \quad (IV.32)$$

A equação (IV.32) também pode ser usada para prever a saída quando NC perturbações nas variáveis manipuladas tiverem sido feitas no futuro.

A idéia central do DMC é encontrar os melhores valores das mudanças futuras nas variáveis manipuladas, de forma que o critério de performance J seja minimizado. O critério de performance é a soma de dois termos:

- 1) os quadrados dos erros somados ao longo de NP intervalos de tempo, cobrindo 90 a 95% da resposta do sistema.

2) os quadrados das variáveis manipuladas somadas ao longo de NC intervalos. A razão para o acréscimo das variáveis manipuladas ao critério de performance está na prevenção de oscilações nas entradas manipuladas. Aumentando o fator de supressão f , aumenta também o coeficiente de amortecimento do sistema em malha fechada.

O critério de performance J pode ser representado por:

$$J = \sum_{i=1}^{NP} [x^{set} - x_{MF,i}]^2 + f^2 \sum_{i=1}^{NC} [\Delta m_k]^{novo}{}^2 \quad (IV.33)$$

ou por:

$$J = \sum_{i=1}^{NP} \left[x^{set} - x_{MA,i} - \sum_{k=1}^{NC} a_{ik} (\Delta m_k)^{novo} \right]^2 + f^2 \sum_{i=1}^{NC} [\Delta m_k]^{novo}{}^2 \quad (IV.34)$$

Por comparação, nota-se que as equações (IV.19) e (IV.34) são idênticas se $x_i = x^{set} - x_{MA,i}$ e $\underline{m} = (\Delta m)^{novo}$. Desta forma a solução será:

$$(\Delta m)^{novo} = \left[\underline{A}^T \underline{A} + f^2 \underline{I} \right]^{-1} \underline{A}^T \underline{x} \quad (IV.35)$$

onde o vetor $(\Delta m)^{novo}$ é o agrupamento dos NC valores das mudanças futuras nas variáveis manipuladas que minimizam o critério de performance.

O algoritmo DMC segue os seguintes passos a cada ponto no tempo:

1. Calcula os NP valores de $x_{MA,i}$ pela equação (IV.31). Eles dependem apenas dos valores passados das variáveis manipuladas e do valor medido atual da variável controlada x^{med} .
2. Calcula os NC valores das mudanças futuras nas variáveis manipuladas através da equação (IV.35), utilizando a “matriz dinâmica” \underline{A} dada na equação (IV.26).
3. Incrementa a primeira perturbação $(\Delta m)^{novo}$.

4. No mesmo período de amostragem, mede a variável controlada para obter um novo valor de x^{med} e repete os passos anteriores.

Um fato interessante de se perceber é que o termo multiplicador de \underline{x} no lado direito da equação (IV.35) é uma matriz de elementos constantes e portanto só precisa ser calculada uma vez.. O fator f é um parâmetro de detonação que evita perturbações muito grandes nas variáveis manipuladas; quanto maior f , mais robusto se torna o sistema em malha fechada (Luyben, 1990).

IV.2.1 - O controlador DMC multivariável

No item anterior foi apresentado o algoritmo de controle preditivo DMC convencional restrito a sistema lineares. Sem dúvida nenhuma o controlador multivariável mais popular é o DMC adaptado a esses casos.

O procedimento apresentado para o DMC em malhas simples pode ser estendido ao caso multivariável com um pouco de esforço conceitual. Simplesmente se expande a matriz \underline{A} original para uma que inclua todas as matrizes \underline{A} individuais relacionando todas as saídas a todas as entradas. O critério de performance é expandido de forma a incluir os erros em todas as variáveis controladas mais a ponderação das mudanças em todas as variáveis manipuladas.

Como se sabe, o algoritmo DMC usa basicamente o método padrão dos mínimos quadrados para determinar os melhores valores dos parâmetros de uma equação que se adequem ao conjunto de dados desejado. Na abordagem DMC, o objetivo é otimizar a trajetória de NP respostas de saída futuras por meio do cálculo dos melhores valores das NC mudanças futuras nas variáveis manipuladas. Em linguagem matemática, trata-se de um problema de mínimos quadrados onde se busca a adequação de NP pontos por meio de uma equação com NC coeficientes. O DMC multivariável, da mesma forma que aquele para malha SISO, também emprega o procedimento de cálculo com mínimos quadrados para encontrar os valores futuros das variáveis manipuladas de forma a minimizar determinado critério de performance.

A equação (IV.31), na forma matricial, fica:

$$\underline{x} = \underline{x}^{pa} + \underline{A}\Delta m \quad (IV.36)$$

Desta forma, a solução do problema para malha SISO será:

$$(\Delta m)^{novo} = [\underline{A}^T \underline{A} + f^2 \underline{I}]^{-1} \underline{A}^T \underline{x} \quad (IV.37)$$

onde o vetor $(\Delta m)^{novo}$ é o agrupamento dos NC valores das mudanças futuras nas variáveis manipuladas que minimizam o critério de performance, \underline{A} é a matriz dos coeficientes a_{ij} (com dimensão $NP \times NC$) e \underline{I} é a matriz identidade. NC é o horizonte de controle.

A equação (IV.33), se expressa na forma matricial, torna-se:

$$J = (\underline{E}^T \underline{E}) + (\underline{A}\Delta m)^T (\underline{A}\Delta m) \quad (IV.38)$$

Para uma malha MIMO, a equação (IV.36) fica:

$$\begin{bmatrix} x_{1,k+1} \\ \vdots \\ x_{c,k+1} \\ \vdots \\ x_{1,k+NP} \\ \vdots \\ x_{c,k+NP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1,1}^1 & \dots & a_{m,1}^1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots \\ a_{1,c}^1 & \dots & a_{m,c}^1 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots \\ a_{1,1}^{NP} & \dots & a_{m,1}^{NP} & a_{1,1}^{NP-1} & \dots & a_{m,1}^{NP-1} & \dots & a_{1,1}^{NP-NC+1} & \dots & a_{m,1}^{NP-NC+1} \\ \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{1,c}^{NP} & \dots & a_{m,c}^{NP} & a_{1,c}^{NP-1} & \dots & a_{m,c}^{NP-1} & \dots & a_{1,c}^{NP-NC+1} & \dots & a_{m,c}^{NP-NC+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta m_{1,k} \\ \vdots \\ \Delta m_{m,k} \\ \vdots \\ \Delta m_{1,k+NC-1} \\ \vdots \\ \Delta m_{m,k+NC-1} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_{1,k+1}^{pa} \\ \vdots \\ x_{c,k+1}^{pa} \\ \vdots \\ x_{1,k+NP}^{pa} \\ \vdots \\ x_{c,k+NP}^{pa} \end{bmatrix} \quad (IV.39)$$

Na equação (IV.39), $x_{i,k+n}$ é o valor predito da variável controlada i ($i=1, 2, \dots, c$) no tempo discreto $k+n$, onde k é o instante de amostragem presente e n varia de 1 até NP (horizonte de predição). O elemento da matriz a_{ij}^k corresponde ao k -ésimo coeficiente da resposta degrau da j -ésima variável controlada a i -ésima variável manipulada; $\Delta m_{i,k+n}$ é a mudança da i -ésima variável manipulada no instante de amostragem $k+n$.

Os subíndices c e m representam o número de variáveis controladas e manipuladas, respectivamente. Os vetores \underline{x} e \underline{x}^{pa} contêm $c \cdot NP$ linha, enquanto o vetor $\underline{\Delta m}$ contém $m \cdot NC$ linhas.

As ações das variáveis futuras que minimizem o critério J dado pela equação (IV.38) são calculadas através da equação (IV.40):

$$\underline{\Delta m} = \underline{Mg} \cdot \underline{E1} \quad (\text{IV.40})$$

onde \underline{Mg} é a matriz ganho dada por:

$$\underline{Mg} = \left(\underline{A}^T \underline{\Gamma}^T \underline{\Gamma} \underline{A} + \underline{\Lambda}^T \underline{\Lambda} \right)^{-1} \cdot \underline{A}^T \underline{\Gamma}^T \underline{\Gamma} \quad (\text{IV.41})$$

em que $\underline{\Gamma}$ e $\underline{\Lambda}$ são as matrizes de ponderação e de supressão respectivamente (normalmente são diagonais); $\underline{E1}$ é o vetor de erro predito dado por:

$$\underline{E1} = \begin{bmatrix} x_1^{set} - x_{1,k+1}^{pa} & \dots & x_c^{set} - x_{c,k+1}^{pa} & \dots & x_1^{set} - x_{1,k+NP}^{pa} & \dots & x_c^{set} - x_{c,k+NP}^{pa} \end{bmatrix}^T \quad (\text{IV.42})$$

ou, na forma vetorial,

$$\underline{E1} = \underline{x}^{set} - \underline{x}^{pa} \quad (\text{IV.43})$$

que é similar ao primeiro termo do lado direito da equação (IV.33).

O vetor das variáveis controladas passadas \underline{x}^{pa} deve ser determinado a cada intervalo de amostragem, da seguinte forma:

1. considera-se o efeito da última ação de controle aplicada à planta; para tanto deve ser adicionado o termo

$$\begin{bmatrix} \underline{A}^1 \\ \underline{A}^2 \\ \vdots \\ \underline{A}^n \end{bmatrix} \cdot \underline{\Delta m}_k \quad (\text{IV.44})$$

à predição disponível.

2. também se soma uma correção para o erro da última predição em relação aos valores lidos na planta:

$$\begin{bmatrix} \underline{d}_{k+1} \\ \underline{d}_{k+2} \\ \vdots \\ \underline{d}_{k+n} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.45})$$

No DMC esta correção é a mesma em todos os instantes:

$$\underline{d}_{k+j} = \left[\underline{x}_{k+1} \right] - \left[\underline{x}_{k+1}^p \right] \quad (\text{IV.46})$$

em que \underline{x}_{k+1} é o vetor de medidas das saídas do sistema.

3. aplica-se então uma translação do período de amostragem a todos os elementos do vetor de predições. Admite-se que o horizonte de modelo NS é grande o suficiente para que o sistema atinja o estado estacionário, isto é,

$$\left[\underline{x}_{NS+1}^p \right]_k = \left[\underline{x}_{NS}^p \right]_k \quad (\text{IV.47})$$

O resumo destas operações é dado pela equação (IV.40):

$$\begin{bmatrix} \underline{x}_{k+1}^p \\ \underline{x}_{k+2}^p \\ \vdots \\ \underline{x}_{k+n}^p \end{bmatrix} = \left[\underline{M} \right] \begin{bmatrix} \underline{A}^1 \\ \underline{A}^2 \\ \vdots \\ \underline{A}^n \end{bmatrix} \cdot \underline{\Delta m}_k + \begin{bmatrix} \underline{x}_{k+1}^p \\ \underline{x}_{k+2}^p \\ \vdots \\ \underline{x}_{k+n}^p \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \underline{d}_{k+1} \\ \underline{d}_{k+2} \\ \vdots \\ \underline{d}_{k+n} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.48})$$

onde

$$\underline{M} = \begin{bmatrix} \underline{0} & \underline{I}_c & \underline{0} & \underline{0} & \cdots & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{I}_c & \underline{0} & \cdots & \underline{0} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} & \cdots & \underline{0} & \underline{I}_c \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} & \cdots & \underline{0} & \underline{I}_c \end{bmatrix}_{c \cdot NS \times c \cdot NS} \quad (IV.49)$$

O algoritmo de controle DMC MIMO segue os seguintes passos:

1. Inicializar ou montar as matrizes dinâmica (\underline{A}), de fatores de supressão ($\underline{\Lambda}$), de ponderação ($\underline{\Gamma}$), de ações passadas (\underline{x}^{pa}), dos set-points (\underline{x}^{set}), dinâmica deslocada e matriz para atualização do vetor \underline{x}^{pa} (\underline{M}).
2. Calcular a matriz ganho pela equação (IV.41);
3. Resolver o modelo numericamente em um passo de integração;
4. Tomar os valores das variáveis controladas calculados;
5. Calcular as variáveis controladas previstas para o próximo intervalo:

$$\begin{aligned} x_{1,k+1}^p &= a_{1,1}^1 \cdot \Delta m_{1,k} + a_{2,1}^1 \cdot \Delta m_{2,k} + x_{1,k+1}^{pa} \\ x_{2,k+1}^p &= a_{1,2}^1 \cdot \Delta m_{1,k} + a_{2,2}^1 \cdot \Delta m_{2,k} + x_{2,k+1}^{pa} \end{aligned} \quad (IV.50)$$

6. Calcular o vetor de correção pela equação (IV.46);
7. Atualizar o vetor \underline{x}^{pa} ;
8. Calcular $E1$ pela equação (IV.42);
9. Calcular as ações futuras da variável manipulada pela equação (IV.40);
10. Aplicar os primeiros valores do vetor $\underline{\Delta m}$ ($\Delta m_{1,k}$ e $\Delta m_{2,k}$);
11. Voltar ao passo 3 se não for o fim da execução;
12. Fim da simulação.

CAPÍTULO V – SIMULAÇÃO E CONTROLE DO REATOR PARA SÍNTESE DE DEXTRANA

V.1 – Introdução

Este capítulo trata da metodologia para desenvolvimento do sistema de controle do reator de síntese de dextrana, cujos resultados são dados na forma de tabelas e gráficos. O item V.2 apresenta o estudo do sistema em malha aberta, relacionando-o à escolha das variáveis controladas e do tempo de intervenção do controlador. No item V.3 são apresentadas as possíveis malhas de controle a serem analisadas e os resultados da implantação de um controlador PID tradicional. O item V.4 mostra a escolha dos parâmetros dos controlador DMC para malha SISO, enquanto o item V.5 apresenta os resultados oriundos da comparação entre este e o PID; todas as análises foram realizadas com base em possíveis perturbações no sistema. Finalmente o item V.6 traz uma análise da influência da ação de controle sobre as demais variáveis, incluindo os parâmetros de análise do sistema: rendimento, produtividade e retenção.

V.2 – Escolha das variáveis controladas: estudo do sistema em malha aberta

Ao estudo do comportamento dinâmico das variáveis de saída frente a perturbações das entradas sem ação de um controlador dá-se o nome de estudo em *malha aberta*. Este estudo auxilia no maior conhecimento das malhas de controle, para que se possa desenvolver uma estratégia de controle adequado ao sistema.

O projeto de controle do reator de síntese de dextrana não dispõe de uma planta piloto e portanto utiliza um modelo matemático dinâmico da simulação. Este modelo se baseou na planta “real” do sistema.

O projeto de controle visa o desenvolvimento de um controlador DMC para o reator duplo estágio de produção de dextrana. Para tanto é necessário primeiramente escolher as variáveis controladas adequadas, a determinação do tempo de intervenção do controlador e a escolha da configuração de controle.

V.2.1 - A escolha das variáveis controladas

A escolha das variáveis controladas depende de vários fatores. A facilidade em medi-las é um deles, pois torna mais eficiente a ação do controlador. O comportamento dinâmico da variável e a sua capacidade de representação do sistema também são fatores a serem levados em conta.

Diante disso foram indicadas três possíveis variáveis para serem controladas: a concentração de enzima livre no primeiro estágio, C_1 , a concentração de enzima livre no segundo estágio, C_2 , e a concentração do substrato no segundo estágio, S_2 . O objetivo, entretanto, é trabalhar com duas variáveis no máximo. A escolha de S_2 vem do fato desta ser usada no cálculo da produtividade e do rendimento, parâmetros de análise importantes. Resta saber quem seria a segunda variável escolhida, C_1 ou C_2 . Através do controle de C_1 é possível se conhecer a quantidade de enzima que de fato está disponível para a reação, a qual ocorre preferencialmente no primeiro estágio e é o fenômeno de interesse. Já C_2 indicaria quanto da enzima pode deixar o processo junto com o produto, visto que se refere à sua forma livre.

Diante deste impasse – a importância das variáveis – se usa outros métodos para a escolha final: a resposta de cada uma às perturbações impostas ao sistema. Deve-se tomar o cuidado de escolher sempre aquelas que não apresentem respostas inversas (o que pode complicar muito o controle) e nem conflitantes entre si.

Algumas variáveis interessantes de serem alteradas ao longo do processo:

- variáveis manipuladas - vazões de alimentação de substrato (F_1), vazão de alimentação de eluente (F_2) e vazão de reciclo (F_R);
- variável sujeita a mudança - concentração de substrato na alimentação (S_0);
- variável de projeto - fração líquida (ϵ);
- parâmetros cinéticos de adsorção e dessorção - constantes cinéticas das reações de adsorção (k_1 e k_2), de dessorção (k_3) e enzimática (K_m), velocidade máxima da reação (V_{max}) e capacidade máxima de adsorção (q_m). Neste trabalho, porém, não se está considerando a variação das condições de operação (temperatura, pH, força iônica) nem o efeito do tempo sobre os parâmetros cinéticos, sendo estes considerados constantes.

As figuras V.1, V.2 e V.3 mostram as respostas de C_1 , C_2 e S_2 , respectivamente, diante de perturbações em degrau de 10% (positivo e negativo) sobre as variáveis operacionais F_1 , F_2 e F_R . O comportamento das curvas no tempo inicial foi omitido nas figuras V.1 e V.2 devido à dificuldade de visualização do comportamento das variáveis caso fosse considerado. A tabela V.1 resume a comportamento da resposta de cada variável às perturbações. A curva tida como inalterada corresponde à simulação sem perturbação. A figura V.2 mostra as curvas somente até o tempo de 200 h para facilitar a visualização.

Tabela V.1 – Sinais de respostas das variáveis controladas frente a perturbações nas variáveis manipuladas.

VARIÁVEL	F_1		F_2		F_R	
	-10%	+10%	-10%	+10%	-10%	+10%
C_1	+	-	≈ 0	≈ 0	-	+
C_2	- (*)	+	+	-	+	-
S_2	-	+	≈ 0	≈ 0	+	-

* Influência grande no início, tornando-se nula em pouco mais de 100 h

** Influência quase nula no início, tornando-se grande dentro de 100 h.

Da análise da tabela se nota que as respostas de C_1 e S_2 às perturbações levam a crer que as duas não poderiam ser controladas simultaneamente através da manipulação de uma das variáveis operacionais, pelo fato de apresentarem comportamentos contrários diante das perturbações (exceto por F_2). Entretanto as duas variáveis se opõem mesmo quando o sistema não é submetido a qualquer tipo de perturbação: enquanto C_1 decresce ao longo do tempo, S_2 aumenta (ver Capítulo 3, item V). Sendo assim, uma variável que fosse capaz de causar um incremento positivo em C_1 e ao mesmo tempo um decréscimo em S_2 estaria controlando ambas. Este comportamento é constatado em F_1 e F_R , mostrando que a manipulação de ambas, a princípio, poderia levar ao controle de C_1 e S_2 . Uma análise semelhante mostra que C_2 não seria indicada neste caso, ainda mais porque apresenta resposta inversa em relação a F_1 .

Desta forma, as variáveis enfocadas no estudo de controle são C_1 e S_2 .

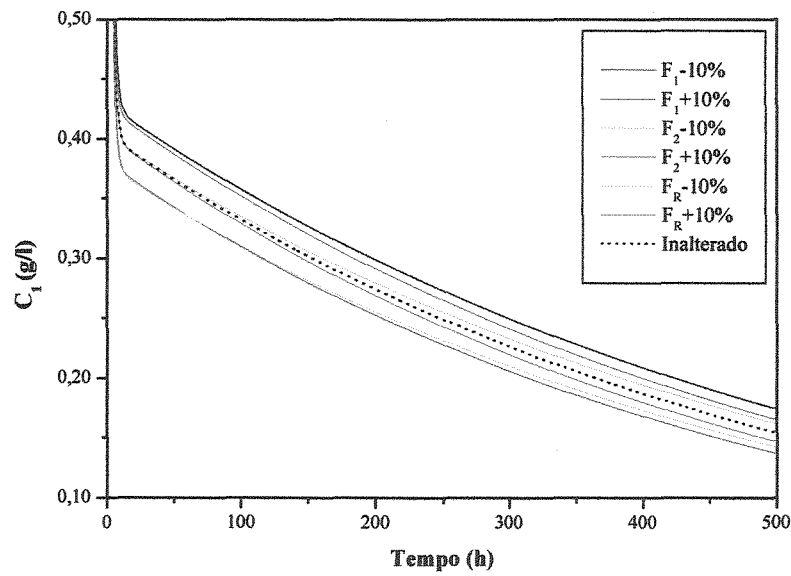


Figura V.1 – Comportamento dinâmico da saída C_1 frente às perturbações nas variáveis operacionais.

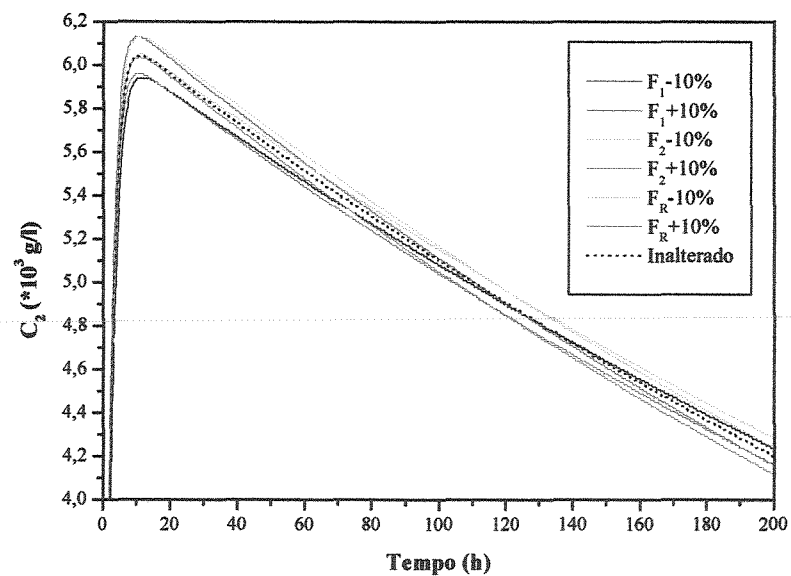


Figura V.2 – Comportamento dinâmico da saída C_2 frente às perturbações nas variáveis operacionais.

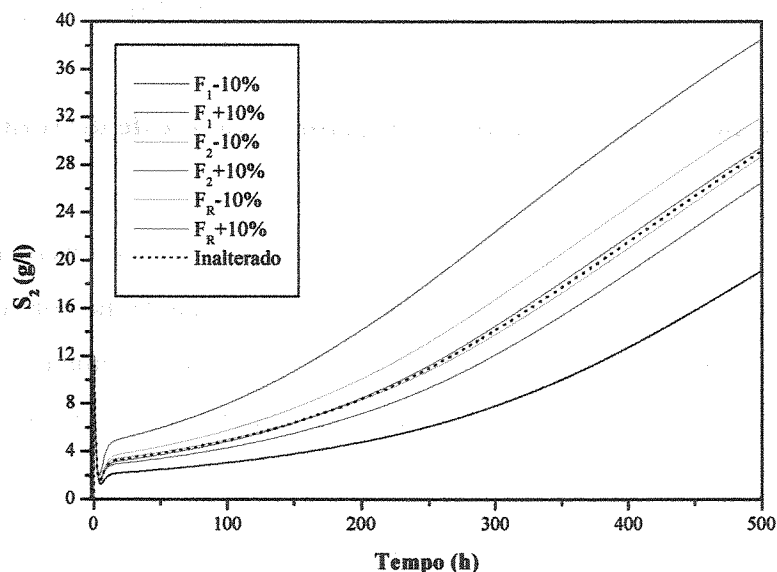


Figura V.3 – Comportamento dinâmico da saída S_2 frente às perturbações nas variáveis operacionais.

V.2.2 - A determinação do tempo de intervenção do controlador

O tempo de intervenção do controlador é normalmente escolhido como sendo igual a um décimo da constante de tempo da resposta de uma saída em malha aberta. O tempo de intervenção não deve ser muito pequeno pois existem as limitações dos dispositivos de medida e do processamento de CPU do algoritmo de controle empregado.

Como as curvas geradas nas simulações sem perturbação, as curvas de resposta das saídas diante de perturbações nas variáveis manipuladas em malha aberta (figuras V.2, V.3 e V.4) também apresentam comportamento dinâmico. Desta forma a escolha do tempo de intervenção do controlador – o qual será igual ao intervalo de amostragem – não poderia ser feita de acordo com a regra acima. Assim optou-se por escolher um valor limitado pelo tempo de leitura de um cromatógrafo, que fica entre 12 e 25 minutos. Como tempos de amostragem muito longos prejudicam a ação de controle, fixou-se primeiramente o valor do tempo de intervenção como sendo de 12 minutos ou 0,2 h para a implementação da malha

de controle *feedback*. Mais adiante, na implementação da malha SISO com o controlador DMC, será realizado o estudo da influência do intervalo de amostragem.

V.3 – Implementação de controle *feedback* ao reator de síntese de dextrana

De posse das variáveis a serem controladas, C_1 e S_2 , e das variáveis passíveis de serem manipuladas (F_1 , F_2 e F_R), foi possível dar início à escolha da melhor configuração de controle no processo. O estudo então teve início pela tentativa de implementação de um controlador *feedback*, mais simples que o DMC e que poderia servir de comparação após a implantação do último.

Testou-se quatro configurações de controle:

1. Controle de C_1 , tendo F_1 como variável manipulada;
2. Controle de C_1 , tendo F_R como variável manipulada;
3. Controle de S_2 , tendo F_1 como variável manipulada;
4. Controle de S_2 , tendo F_R como variável manipulada.

Os valores de *set point* escolhidos foram os referentes ao tempo de 15 h, onde as curvas das variáveis de processo sofrem inflexão:

- $C_{1,set}=0.392332$ g/l
- $S_{2,set}=3,23114$ g/l

Todos os testes tiveram como objetivo o controle das variáveis até o tempo de 500 h e manteve-se o intervalo de amostragem em 0,2 h. Utilizou-se a seguinte metodologia para escolha dos parâmetros dos controladores:

i. Testes para ajuste de parâmetros pelo método de Ziegler-Nichols

O ajuste pelo método de Ziegler-Nichols se baseia no seguinte procedimento: escolhe-se um valor para o ganho proporcional (K_c) e verifica-se o comportamento do controlador. Este valor deve então ser dobrado a cada simulação, sempre tomando o cuidado de verificar o desempenho do controle. A partir de um determinado ponto, o valor da

variável começa a apresentar movimento oscilatório de amplitude e período constante. O valor de K_c neste ponto recebe o nome de ganho crítico (K_u) e o período de oscilação, P_u . O ajuste segue então o quadro V.1.

Quadro V.1 – Parâmetros do controlador PID segundo método de Ziegler-Nichols (LUYBEN, 1990)

Ações de controle	Parâmetros do controlador		
	K_c (*)	τ_I (tempo)	τ_D (tempo)
P	$K_u/2$	-	-
PI	$K_u/2,2$	$P_u/1,2$	-
PID	$K_u/1,7$	$P_u/2$	$P_u/8$

(*) A unidade de K_c depende da malha de controle

ii. Teste para ajuste dos parâmetros por tentativa e erro

Em muitos casos não é possível encontrar o ganho crítico do processo; as oscilações podem não aparecer ou surgir de forma não uniforme, às vezes descontrolada. Também há situações em que os parâmetros ajustados pelo método de Ziegler-Nichols não se aplicam à malha de controle. Em tais casos se escolhe outro método de ajuste ou se chega a valores de K_c , τ_I e τ_D através de tentativa e erro. Para tanto é preciso escolher um valor do ganho do controlador proporcional que seja grande o suficiente – para que se minimize o *offset* – sem provocar oscilações. A partir daí se reduz a constante de tempo integral até que o *offset* seja suprimido e a variável controlada permaneça estável. Acrescenta-se então a constante de tempo derivativo para ganhar robustez na resposta.

Todas as configurações de controle testadas tiveram como parâmetro de comparação de performance o índice *ITAE* (*Integral on the Time-weighted Absolut Error*), dado por:

$$ITAE = \int_0^t e(t) \cdot t \cdot dt \quad (V.6)$$

onde $e(t)$ é o valor absoluto do erro, ou seja, a diferença entre o valor da variável medido e o desejado. Portanto todas as escolhas dos parâmetros foram norteadas pela minimização de *ITAE*.

iii. *Uso de restrição na variável manipulada*

O ajuste dos parâmetros do controlador para cada uma das malhas levou em consideração o uso de restrições aos valores mínimos e máximos das variáveis manipuladas. As restrições foram realizadas com base no parâmetro Φ , que é a razão entre a vazão de reciclo e a soma das vazões de entrada nos dois estágios. Valores muito altos de Φ aumentam a turbulência e diminuem o tempo de residência de sólidos; sendo assim é aconselhável o emprego de valores moderados para tal parâmetro, no máximo de 0,30.

Para manter o valor de Φ abaixo de 0,30 se restringiu, portanto, o valor mínimo de F_1 a 3,5 l/h e o valor máximo de F_R a 7,5 l/h. O valor mínimo de F_R foi fixado em 0,5 l/h para o caso de ocorrer ações de controle muito bruscas, levando a variável a assumir valores negativos. Um detalhe: o uso de restrições foi utilizado para os controladores PI e PID somente.

A seguir, os tópicos mostrando os resultados relativos a cada uma das configurações estudadas.

V.3.1 – Configuração C_1/F_1

Primeiramente se testou diversos valores de K_c (sem o emprego de restrições em F_1), os quais foram analisados através do *ITAE* correspondente. Os gráficos comparativos das respostas de C_1 e do desempenho de F_1 em relação ao ganho estão no Anexo II, figuras AII.1 e AII.2. Com a varredura realizada foi possível encontrar um valor de K_c correspondente ao ganho crítico, que é de 2000 l²/g.h aproximadamente. Pelo método de Ziegler-Nichols se calculou os seguintes valores para os parâmetros dos controladores:

- controlador proporcional: $K_c = -1000$ l²/g.h (*ITAE*=737,095, com restrição);
- controlador proporcional-integral: $K_c = -909,1$ l²/g.h e $\tau_I = 0,33$ h (*ITAE*=943,789);

- controlador proporcional-integral-derivativo: $K_c = -1176,51 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I = 0,20 \text{ h}$ e $\tau_D = 0,05 \text{ h}$ ($ITAE = 1266,83$).

Pelos resultados se nota que o desempenho dos controladores piora à medida que se acrescenta os parâmetros de tempo integral e derivativo. Outra observação importante: a ação do controlador não consegue manter o valor da variável de leitura próximo ao desejado após um tempo de 420 h, aproximadamente. Com a restrição, F_1 se estabiliza em 3,5 l/h e, sob esta condição, C_1 não se aproxima do valor do *set point* e começa a cair novamente.

Como o ajuste por Ziegler-Nichols nem sempre dá origem a bons resultados, foi realizado também o ajuste por tentativa e erro orientado pelo $ITAE$. Os resultados obtidos foram:

- controlador proporcional: idêntico ao resultante do ajuste pelo método de Ziegler-Nichols;
- controlador proporcional-integral: $K_c = -1000 \text{ l}^2/\text{g.h}$ e $\tau_I = 10 \text{ h}$ ($ITAE = 755,561$);
- controlador proporcional-integral-derivativo: $K_c = -400 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I = 0,1 \text{ h}$ e $\tau_D = 0,05 \text{ h}$ ($ITAE = 737,187$).

Os resultados indicam que os controladores ajustados através de tentativa e erro são melhores que aqueles encontrados pelo método de Ziegler-Nichols, principalmente o PID. O controlador PI, por apresentar um valor de τ_I razoavelmente grande, se aproxima do controlador proporcional e isso contribui para um $ITAE$ menor. O desempenho do controlador PID ajustado por tentativa e erro é ilustrado pelas figuras AII.3 a AII.5 do Anexo II. Nota-se que foi impossível controlar novamente C_1 após um determinado tempo, mostrando que diante das restrições impostas a aplicação do PID a esta malha não é uma boa opção.

V.3.2 – Configuração C_1/F_R

A configuração C_1/F_R passou pelos mesmos testes descritos no item anterior e apresentou resultados semelhantes:

- dos testes com K_c , com o sistema não submetido a restrição, (Anexo II, figuras AII.6 e AII.7) se chegou ao valor de $300 \text{ l}^2/\text{g.h}$ como escolhido. Neste caso não foi possível encontrar uma curva correspondente ao ganho crítico, impossibilitando o ajuste dos parâmetros por Ziegler-Nichols;
- com $K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, testou-se valores de τ_I entre 0,1 h e 1 h, sem grande variação no índice $ITAE$. O valor escolhido para τ_I , tanto no controlador no controlador PI quanto no PID foi de 0,5 h; τ_D , por sua vez, variou de $5 \cdot 10^{-3} \text{ h}$ a 0,1 h, sendo o primeiro valor ($\tau_D = 5 \cdot 10^{-3} \text{ h}$) o escolhido. Novamente C_1 foi controlado durante um tempo limitado, desta vez bem inferior em relação àquele obtido através do emprego de F_1 como variável manipulada (figuras AII.8 a AII.10). O parâmetro $ITAE$ atingiu o valor de 14354,5.

É importante ressaltar a diferença entre o desempenho dos controladores submetidos a restrições e aqueles concebidos sem restrição. No segundo caso os índices $ITAE$ são muito menores, resultado do controle quase perfeito da variável desejada. Por exemplo: o controlador proporcional mencionado acima ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$), diante de restrição à magnitude de F_R , apresentou $ITAE$ igual a 14354,2. Sem a restrição, o índice cai para 9,2985. Já no controlador PID, $ITAE$ cai de 14354,5 para 37,4149 no caso sem restrição. Evidentemente, para manter o valor de C_1 próximo ao desejado, F_R cresce assustadoramente e chega a 300 l/h , reduzindo Φ a um valor quase nulo. Isto faz com que as variáveis de processo referentes a concentração de enzima no estágio II sofram queda muito acentuada, o que não é desejável.

Novamente se chega à conclusão de que, na circunstância apresentada aqui – o uso de restrição em F_R – não se recomenda o emprego de um controlador *feedback* convencional para o controle da malha.

V.3.3 – Configuração S_2/F_1

Novamente foram aplicados à configuração S_2/F_1 os testes já aplicados às anteriores. Observou-se que:

- dos valores testados em K_c (sem restrição), o que apresentou melhor resultado foi 0,5 $\text{l}^2/\text{g.h}$ ($ITAE=422,277$); abaixo dele não há controle e acima dele já começam a surgir

oscilações sem contudo se chegar ao ganho crítico. Novamente foi empregado o ajuste por tentativa e erro. Para mais detalhes consultar figuras AII.11 e AII.12;

- com $K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, escolheu-se τ_I após uma batelada de testes dentro da faixa 0,1-0,5 h. O valor de τ_I que minimizou $ITAE$ foi de 0,13 h. Acima de 0,5 h e abaixo de 0,1 h o índice de desempenho cresce rapidamente. A variável controlada S_2 foi controlada embora C_1 , C_2 , q_1 e q_2 continuassem decrescendo, exceto por C_1 . A variável controlada F_1 decresce porém sem atingir valores negativos. Para o controlador PI testado, $ITAE$ ficou em torno de 274,598 (figuras AII.13 a AIII.15, Anexo II).
- Concluiu-se a bateria de testes com a escolha de τ_D . O controlador PID final controlou perfeitamente o sistema, com $ITAE=274,878$. Parâmetros empregados: $K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$.

As figuras AII.16 a AII.18 ilustram a simulação do processo submetido ao controlador PID descrito acima, da mesma forma como as figuras V.4 e V.5 a seguir.

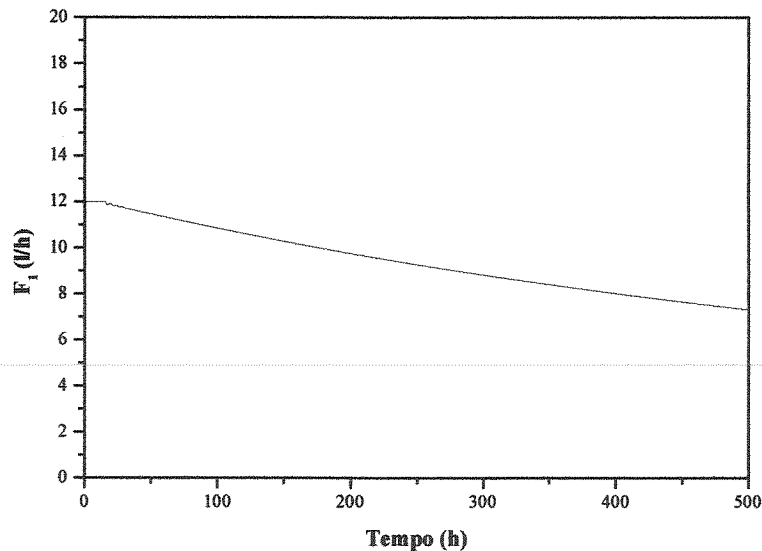


Figura V.4 – Curva da variável manipulada F_1 , submetida à restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$).

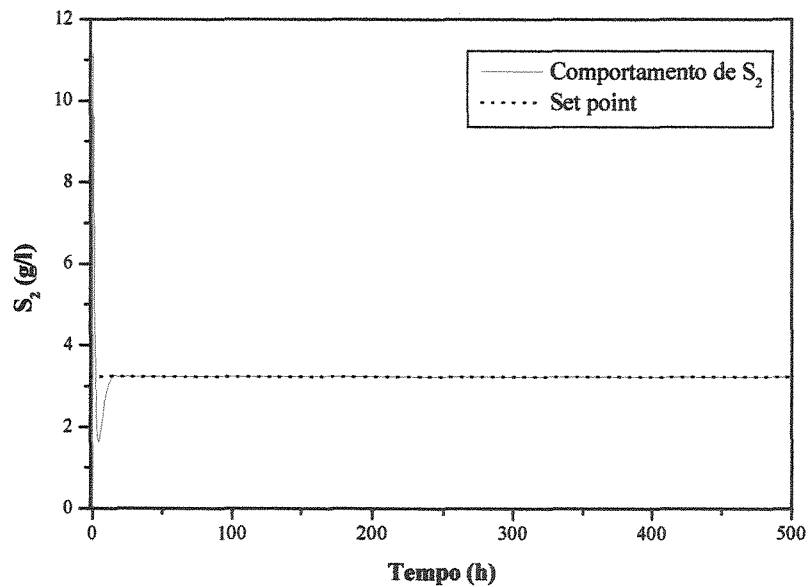


Figura V.5 – Curvas de resposta de S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$).

As figuras V.4 e V.5 mostram que, assim como é fisicamente aplicável o controle através de um controlador simples a esta malha, a implementação do DMC pode sê-lo também – e com resultados melhores. Um detalhe: o *ITAE* calculado para esta malha não se altera quando se retira a restrição porque F_1 não precisa chegar ao valor mínimo para conseguir controlar S_2 . O índice é grande para esta malha porque a ordem de grandeza da variável controlada também o é.

V.3.4 – Configuração S_2/F_R

A última configuração testada seguiu os mesmos passos das demais e, como também não foi possível encontrar o valor do ganho crítico do controlador, não pôde ser empregado o método de Ziegler-Nichols. Apesar de não ter sido diretamente responsável pelo ajuste, o método norteou a escolha dos valores de τ_I e τ_D para todas as configurações analisadas.

Os resultados para esta última configuração foram:

- $K_c = -0,1 \text{ l}^2/\text{g.h}$ como melhor valor para o ganho do controlador proporcional, com $ITAE = 83.266,8$ (caso sem restrição). As figuras AII.19 e AII.20 mostram as comparações entre curvas para S_2 e F_R , respectivamente. Nota-se o surgimento de oscilações cada vez maiores à medida que o ganho diminui, além de um crescimento no valor de S_2 após o tempo transcorrido de 300 h. Se a restrição é considerada, $ITAE$ aumenta para 865.389;
- testes para escolha do τ_I e τ_D sugeriram o valor de 0,08 h para ambos e o $ITAE$ calculado para o controlador PID foi de 861.346. Se a restrição não fosse considerada, o valor de $ITAE$ cairia para 69, 646 porém o problema maior estaria no crescimento acentuado de F_R , na tentativa de manter o valor de S_2 próximo ao *set point*. Outro problema seria o aumento súbito de q_1 pois o estágio I favorece a reação enzimática, a qual ocorre essencialmente em fase líquida (ver figuras AII.21 a AII.23). Mantendo a restrição, S_2 já não pode ser controlado a partir de 120 h pois F_R cresce rapidamente e logo atinge o seu limite máximo.

O emprego do controlador convencional *feedback* com restrição se mostrou adequado somente à malha S_2/F_1 , sobre a qual se estendeu o uso do controlador DMC. Se as restrições fossem menos rigorosas o controlador PID certamente forneceria melhores resultados no controle de C_1 ou S_2 porém as outras variáveis ficariam comprometidas.

V.4 – O controlador DMC

O controlador DMC MIMO – entradas múltiplas e saídas múltiplas – poderia ser aplicado ao sistema, com o controle de C_1 e S_2 através da manipulação de F_1 e F_R . Entretanto, devido ao fato da malha S_2/F_1 ser a única passível de controle *feedback* diante do sistema sob restrição, optou-se pelo emprego do controlador DMC SISO para fins de comparação com o PID convencional. O momento de ação do DMC é similar ao do PID: o controle começa a ocorrer a partir de 15 h de corrida, sendo o *set point* o valor que S_2 assume nesse instante. A escolha dos parâmetros do controlador, o uso de restrições e a escolha do intervalo de amostragem são analisados a seguir.

V.4.1 – As restrições das variáveis do sistema

A variável manipulada F_1 sofre decréscimo para manter S_2 no valor desejado. Sendo assim foi empregada uma restrição ao valor mínimo da variável manipulada: o valor da mesma não deveria ser menor do que aquele que tornaria o parâmetro Φ maior do que 0,30. O parâmetro Φ é a razão entre a vazão de reciclo e a soma das vazões de entrada no dois estágios. Valores muito altos aumentam a turbulência e diminuem o tempo de residência de sólidos; aconselha-se, assim, o emprego de valores moderados de Φ . O valor mínimo de F_1 ficou então restrito a 3,5 l/h. Já a ordem de magnitude das ações da variável manipulada ficou estipulada como sendo de 5% do seu valor inicial, no máximo. Tal medida foi tomada para não permitir a ocorrência de ações bruscas ao controlador.

V.4.2 – A sintonia dos parâmetros do controlador

A sintonia dos parâmetros do controlador tem como principal objetivo tornar seu desempenho eficiente diante de qualquer possível mudança do sistema. Desta forma a sintonia do controlador DMC foi realizada por tentativa e erro, procurando sempre estudar todas as possibilidades de distúrbio.

Os parâmetros do controlador DMC para malha SISO são:

- i. *Horizonte de modelo (NS)* – o horizonte de modelo está diretamente associado ao tempo de estabilização e ao intervalo de amostragem (MATTEDI, 1999). O horizonte de modelo normalmente apresenta valor entre 30 e 100;
- ii. *Horizonte de predição (NP)* – está relacionado com a estabilidade do sistema; quanto maior aquele, mais estável este se torna. O valor do horizonte de predição é usualmente adotado como sendo metade de *NS*.
- iii. *Horizonte de controle (NC)* – ligado à robustez e estabilidade do sistema; valores muito pequenos trazem instabilidade e muito grandes aumentam sobremaneira o esforço computacional.
- iv. *Fator de supressão* – este parâmetro permite o ajuste das ações das variáveis manipuladas do controlador. À medida que se aumenta o fator de supressão o controle se

torna mais suave, contornando o problema de ações bruscas que podem se tornar impraticáveis.

A sintonia dos três primeiros parâmetros foi realizada da seguinte forma: para cada um deles se atribuiu um valor e, gradativamente, foram sendo reduzidos até valores menores que proporcionassem uma ação de controle eficiente. Já o fator de supressão foi inicializado com um valor pequeno – em torno de 0,00001 – para dar maior liberdade de ação à variável manipulada, e aumentado posteriormente a fim de se verificar seu efeito. Vale salientar que o desempenho do DMC foi analisado de acordo com o *ITAE*, da mesma forma que o PID (ver item V.3).

Os valores finais para *NS*, *NP* e *NC* foram 60, 30 e 4, respectivamente. Observou-se que um horizonte de controle igual a 2 apresenta desempenho levemente superior em relação ao controlador com *NC* igual a 4, quando o sistema é submetido à perturbações degrau menores de 20% nas variáveis operacionais; como isto só ocorre neste caso, foi mantido o valor 4 para todos os testes (ver item V.5). Já no estudo do fator de supressão foi notado que um aumento de dez vezes em sua ordem de grandeza não alterou o desempenho do controlador para este sistema.

Um outro fator analisado foi a influência do intervalo de amostragem (denominado *IA*) sobre a ação do controlador. Como se optou pela utilização do valor de 0,2 h na implementação do controle *feedback*, este foi também o valor escolhido para dar início aos testes com o DMC. Entretanto os mesmos testes, quando realizados sob o valor de *IA* em 0,3 h, apresentaram um desempenho muito superior aos testes com *IA*=0,2 h. Aumentando o intervalo de amostragem ainda mais – de 0,3 h para 0,4 h – se notou um fato interessante: o desempenho do controlador piorou muito e os valores de *ITAE* dispararam. Em parte isto pode ser explicado da seguinte forma: a ação do controlador é simultânea ao intervalo de amostragem que, por sua vez, é igual ao intervalo de integração. Como o controlador estava programado para agir a partir de 15 h, os intervalos de amostragem cujos múltiplos coincidiram com o início da ação de controle apresentaram boa resposta pois não há atraso na atuação de F_1 . Já o valor de 0,4 h não é submúltiplo de 15 h mas de 15,2 h e, na tentativa de compensar o atraso acaba “exagerando” na ação de controle. A resposta do sistema se torna oscilatória e não consegue conter o crescimento de S_2 . As figuras V.6 e V.7 mostram

os resultados referentes ao controle do sistema sem acréscimo de perturbação, sob as três condições de intervalo de amostragem mencionadas.

Em decorrência do fato explicado acima, o valor do intervalo de amostragem foi alterado de 0,2 h para 0,3 h em todos os testes com o controlador DMC. A fim de que houvesse uma comparação adequada entre este e o PID, foram repetidos os testes com o mesmo porém desta vez utilizando o novo valor de IA . Os resultados se mostraram muito próximos aos anteriores, tanto que os parâmetros do controlador foram mantidos iguais.

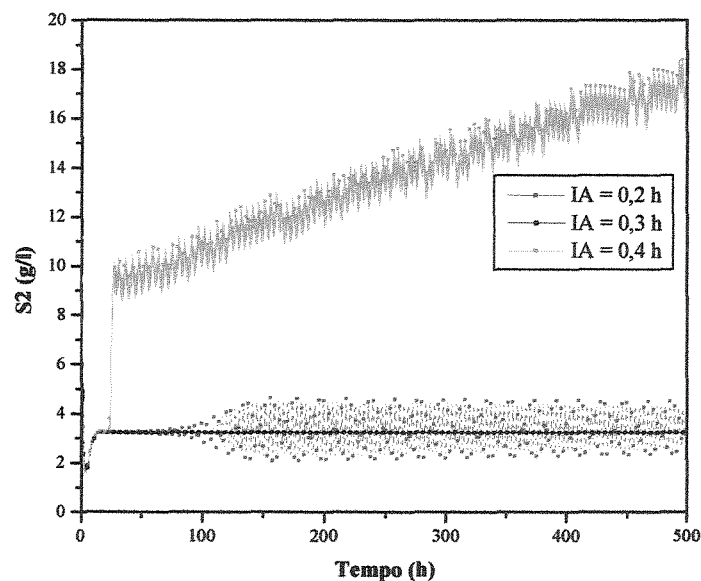


Figura V.6 – Estudo do comportamento de S_2 em função do intervalo de amostragem, para sistema sem perturbação adicional.

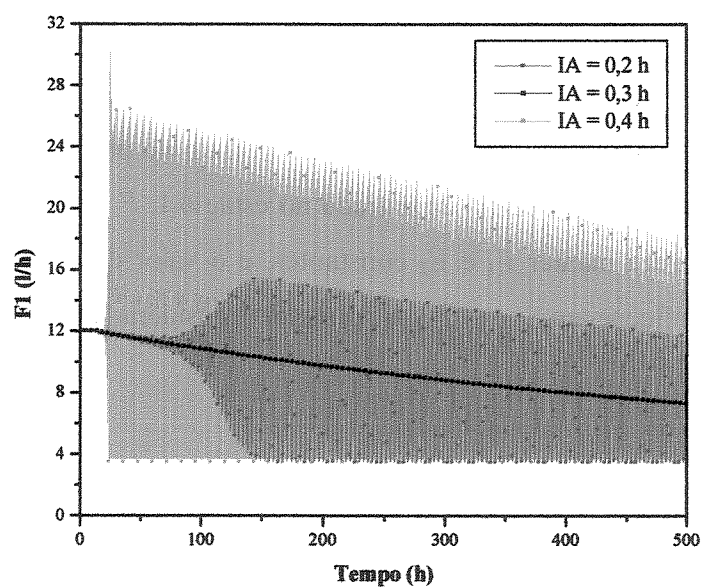


Figura V.7 – Estudo do comportamento de F_1 em função do intervalo de amostragem, para sistema sem perturbação adicional.

V.5 – Desempenho do controlador DMC e comparação com PID

A figura V.8 descreve o sistema em estudo, inclusive com a configuração de controle. A variável controlada é a concentração de substrato no produto que deixa o estágio II, S_2 . A variável manipulada é a vazão de entrada no estágio I, F_1 . As variáveis passíveis de modificações são F_R , para manter V_1 e V_2 constantes, e o valor desejado de S_2 (*set point*); mudanças em F_2 não influenciam S_2 e por isso não serão consideradas.

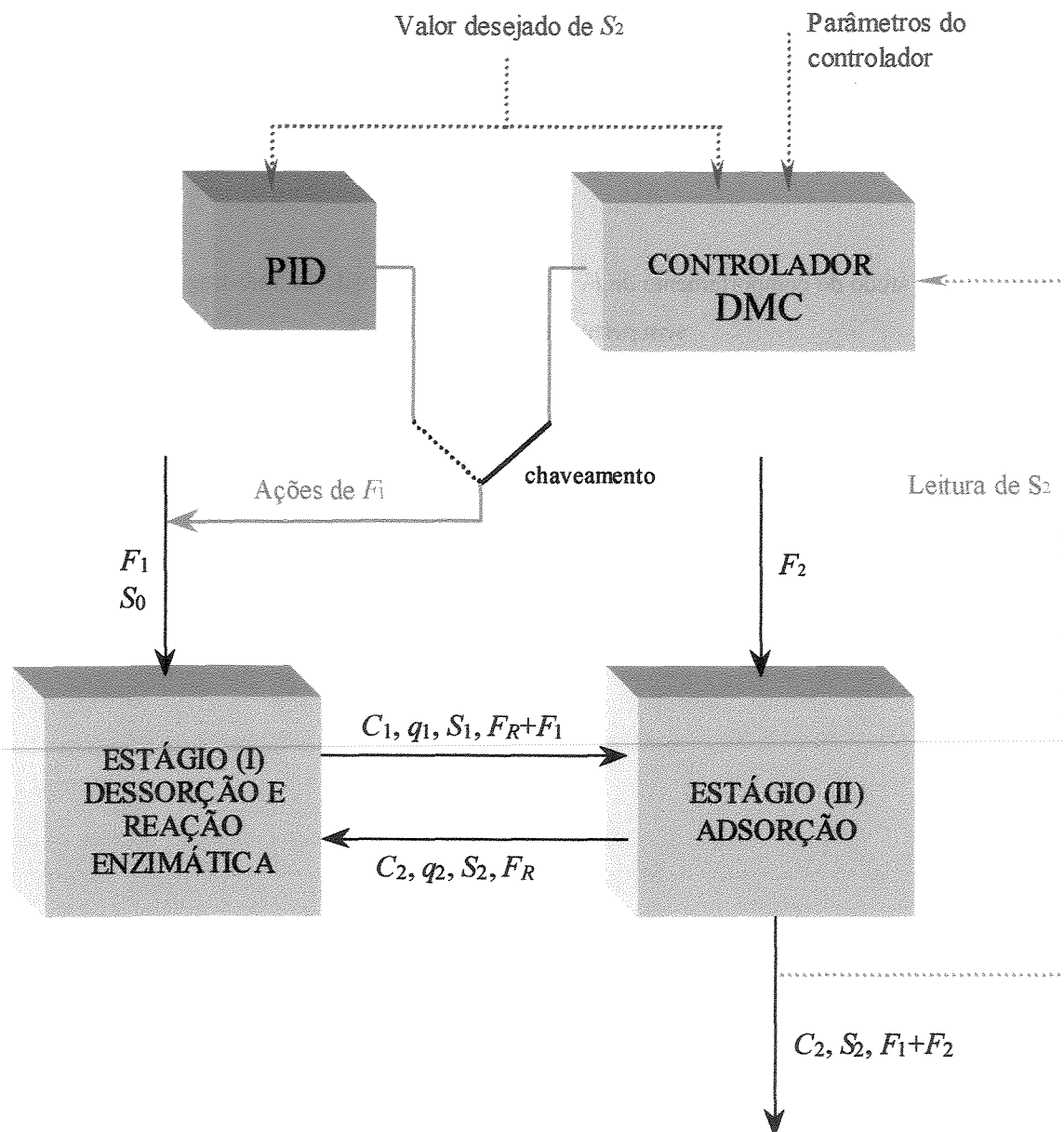


Figura V.8 – Reator de síntese de dextrana com os controladores PID e DMC.

O sistema em malha fechada deve ser insensível às mudanças que possam ocorrer, mantendo a variável controlada em seu valor desejado. Os principais tipos de mudanças que podem ocorrer são:

- mudanças dos valores desejados (tanto do *set point* quanto das variáveis operacionais, como vazões). As mudanças nos valores do *set point* são empregadas quando se deseja conduzir o sistema a um ponto de operação superior ao anterior;
- presença de ruído branco nas variáveis de leitura mediante o controle.

A seguir são apresentados os testes aos quais se submeteu o sistema, procurando representar essas mudanças:

TESTE1, partes A e B – O valor desejado de S_2 sofre incremento de 10% no instante 50 h (parte A) e de 20%, também no instante 50 h (parte B). Este teste procura avaliar a resposta do sistema frente a modificações bruscas (figura V.9).

TESTE2 – A partir de instante 30 h, o valor desejado de S_2 sofre incrementos gradativos a cada 10 horas até atingir um valor 20% maior que o inicial, em um período de 75 horas (figura V.9). Este teste propõe uma mudança da mesma magnitude que a do TESTE1, parte B, só que de forma mais suave.

O TESTE1 e o TESTE2 dizem respeito ao **controle supervisor**io.

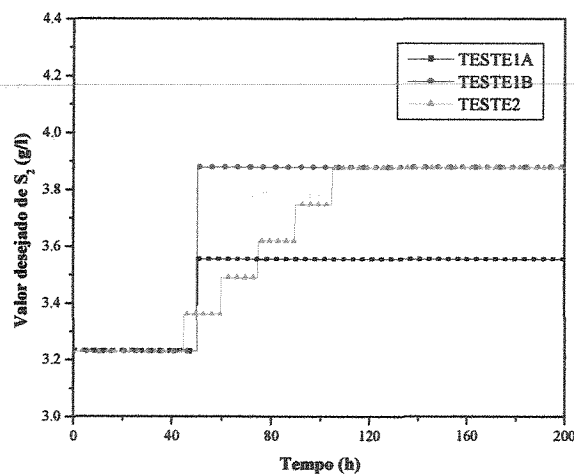


Figura V.9 - Distúrbios provocados no valor desejado de S_2 (TESTE1, partes A e B, e TESTE2).

TESTE3, partes A e B – O valor de F_R sofre incremento de 10% no instante 50 h (parte A) e de 20%, também no instante 50 h (parte B), como mostra a figura V.10.

TESTE4 – A cada 30 horas o valor de F_R é submetido a um degrau de sentido e módulo aleatório com amplitude máxima de 5%, como consta da figura V.10.

O TESTE3 e o TESTE4 dizem respeito ao **controle regulatório**.

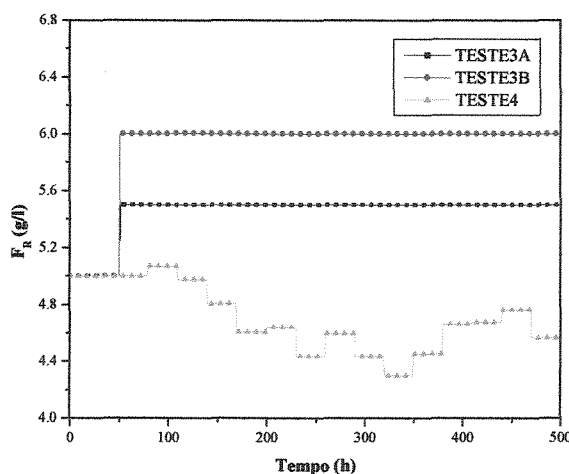


Figura V.10 - Distúrbios provocados em F_R (TESTE3, partes A e B, e TESTE4).

TESTE5 – Ruído branco com amplitude máxima de 5% sobre a variável de leitura, ou seja, S_2 . A realidade industrial mostra que os instrumentos de leitura estão frequentemente sujeitos a interferências elétricas e eletromagnéticas, as quais provocam ruídos sobre o valor medido. Sendo assim é importante estudar o comportamento do sistema frente a tais distúrbios. O TESTE5 diz respeito ao **controle estocástico**.

Como já mencionado anteriormente, as sintonias de ambos os controladores foram realizadas por meio de tentativa e erro. A tabela V.2 mostra os parâmetros empregados nos controladores DMC e PID.

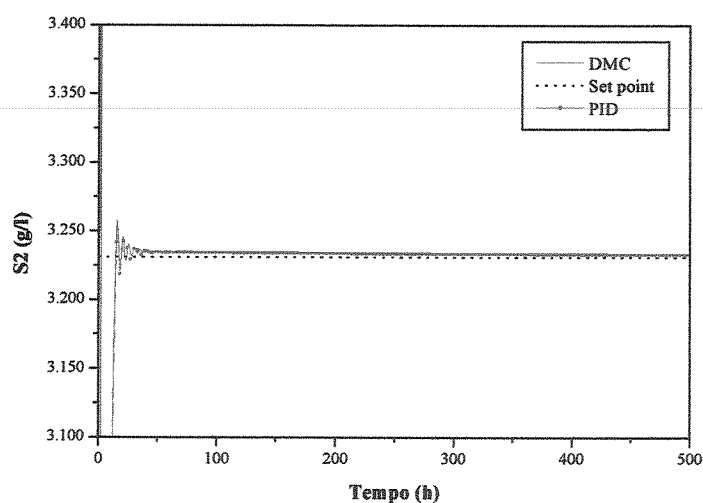
Tabela V.2 – Sintonia dos controladores DMC e PID.

	NS	NP	NC	$FATOR$	K_c (l ² /g.h)	τ_I (h)	τ_D (h)
DMC	60	30	4	0,00001	-	-	-
PID	-	-	-	-	0,5	0,13	0,06

V.5.1 - Controle do sistema não submetido a perturbação

Os resultados provenientes do controle do sistema não submetido a perturbação são mostrados nas figuras V.11, V.12 e V.13. Observa-se que a dinâmica do processo é bastante rápida pois a resposta da variável à atuação do controlador é imediata. Nota-se também a grande semelhança do comportamento do sistema sob influência dos dois controladores: pequena oscilação no instante inicial de ação de controle e presença de *offset*, ainda que mínimo. Um detalhe importante: F_1 está submetido à restrição de magnitude também no PID.

A figura V.13 exemplifica a ação de controle de F_1 no DMC. Nota-se que a ação não chega a atingir valores próximos ao limite; na verdade os índices de desempenho *ITAE* nos casos com e sem a restrição são idênticos, para esta condição do sistema.

Figura V.11 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema não submetido a perturbações.

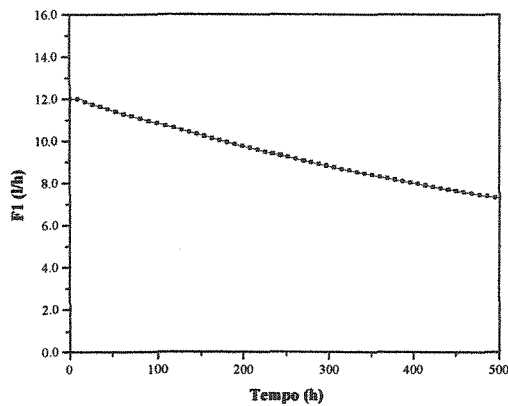


Figura V.12 – Comportamento dinâmico da vazão F_1 em sistema não submetido a perturbação (controlador DMC).

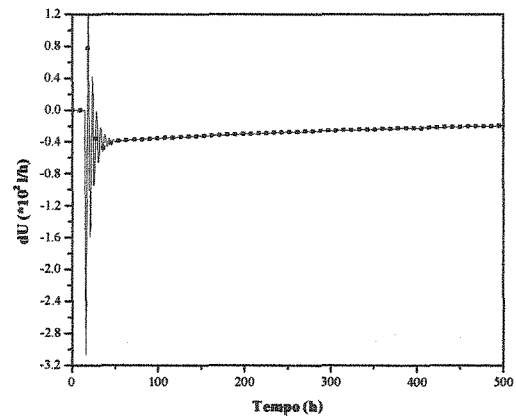


Figura V.13 – Comportamento dinâmico das ações da vazão F_1 em sistema não submetido a perturbação (controlador DMC).

V.5.2 - Controle do sistema submetido ao TESTE1

O TESTE1 apresenta duas etapas. Os resultados referentes à etapa A - perturbação degrau de 10% sobre o valor desejado de S_2 - são expressos pela figura V.14.

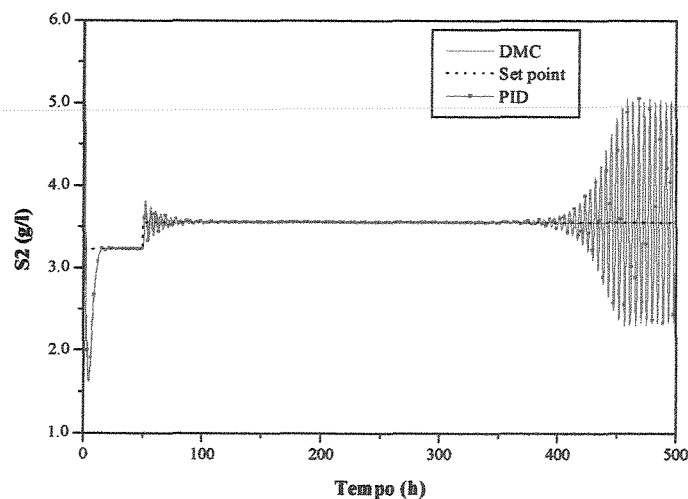


Figura V.14 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE1, parte A.

A etapa B - perturbação degrau de 20% sobre o valor desejado de S_2 . – apresenta seus resultados através da figura V.15.

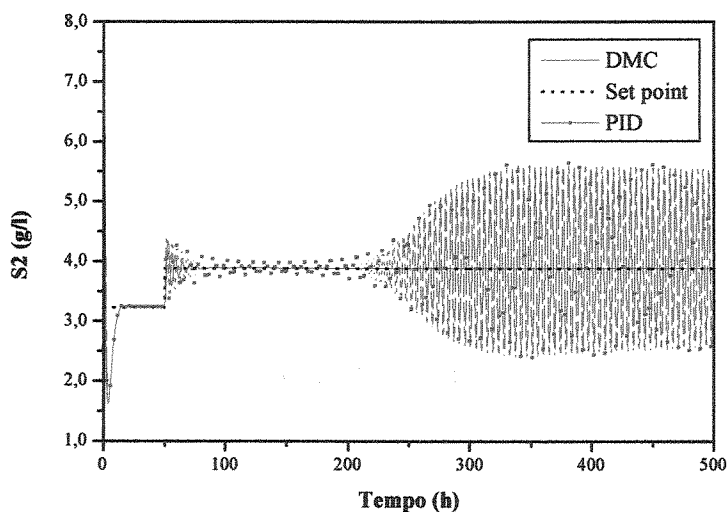


Figura V.15 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE1, parte B.

Das figuras V.14 e V.15 se pode extrair algumas observações:

- quando se dobra a amplitude do degrau, a ação do controlado PID se torna muito mais instável. No TESTE1A o valor da variável S_2 sofre uma oscilação inicial, que logo é amortecida, e chega a permanecer próximo do valor desejado durante um grande intervalo de tempo antes de voltar a oscilar. No TESTE1B, porém, a ação do controlador não consegue manter a variável no valor desejado, ocorrendo oscilação durante todo o tempo e vindo a saturar muito mais rapidamente;
- o aumento da amplitude da perturbação não afetou drasticamente os resultados provenientes do controlador DMC. Ao contrário, a variável controlada se manteve no valor desejado. Isto provém da existência de restrição na ação de controle, reduzindo substancialmente as chances de mudanças bruscas na variável manipulada e por conseguinte em S_2 . As figuras V.16 e V.17 ilustram claramente as vantagens do emprego de restrição nas ações de controle, pois é notória a diferença da performance do mesmo controlador nos dois casos.

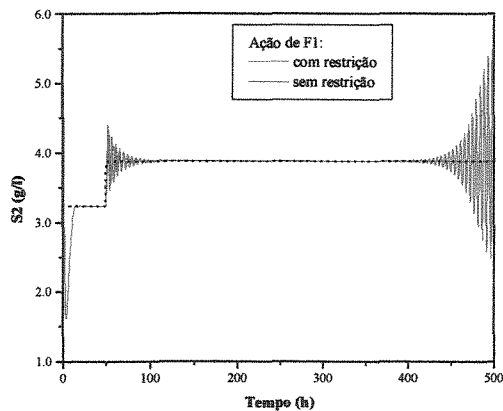


Figura V.16 – Comparação entre valores de S_2 em sistema submetido ao TESTE1, parte B.

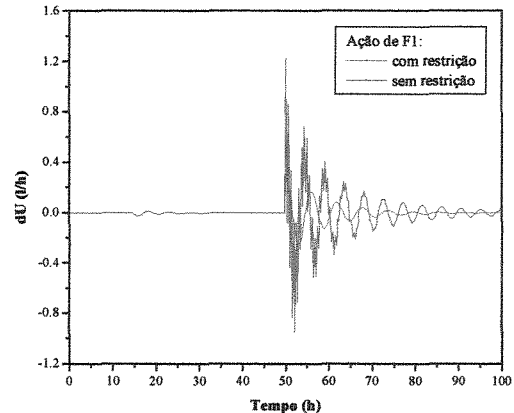


Figura V.17 – Comparação entre ações da vazão F_1 em sistema submetido ao TESTE1, parte B.

V.5.3 - Controle do sistema submetido ao TESTE2

A realização do TESTE2 tem como intuito gerar resultados que, quando comparados aos do TESTE1B, forneçam informações sobre a melhor forma de se realizar a mudança no valor desejado. Aqui os incrementos são gradativos, como na figura V.18.

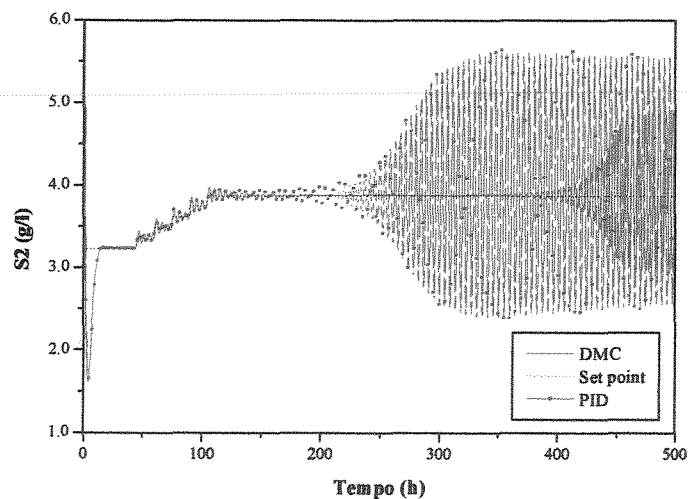


Figura V.18 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE2.

Os resultados indicam que o emprego de incrementos menores não ameniza a questão da saturação da ação dos controladores e ainda chega a prejudicar no caso do DMC. O índice *ITAE* sofre um aumento considerável nos dois casos pois contabiliza as oscilações a cada degrau, o que ocorre de forma reduzida no TESTE1B.

V.5.4 - Controle do sistema submetido ao TESTE3

O TESTE3 propõe a perturbação da vazão de reciclo, F_R , para estudo do comportamento do sistema. Novamente se utiliza a subdivisão do teste: a parte A trata de perturbação degrau de 10% e a parte B, de 20%. As figuras V.19 e V.20 representam os resultados obtidos das etapas A e B, respectivamente.

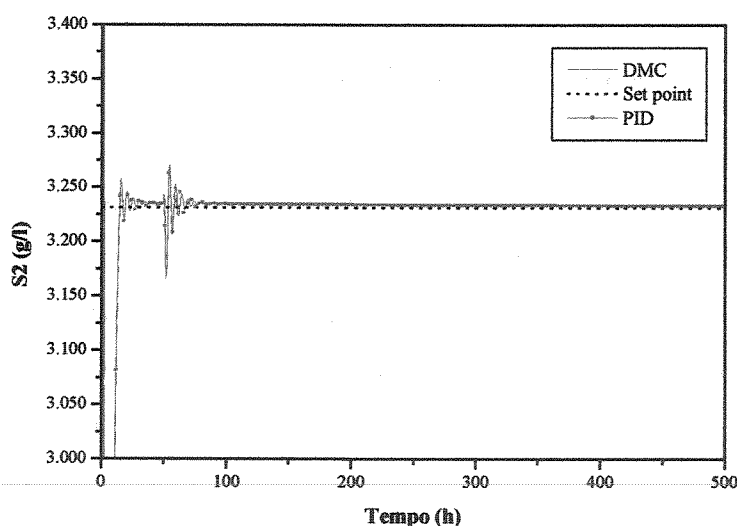


Figura V.19 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE3, parte A.

Através das figuras se nota que tanto o controle do DMC quanto o do PID dão origem a resultados satisfatórios na presença da perturbação. Há somente uma breve oscilação, assinalando o instante de aplicação da perturbação.

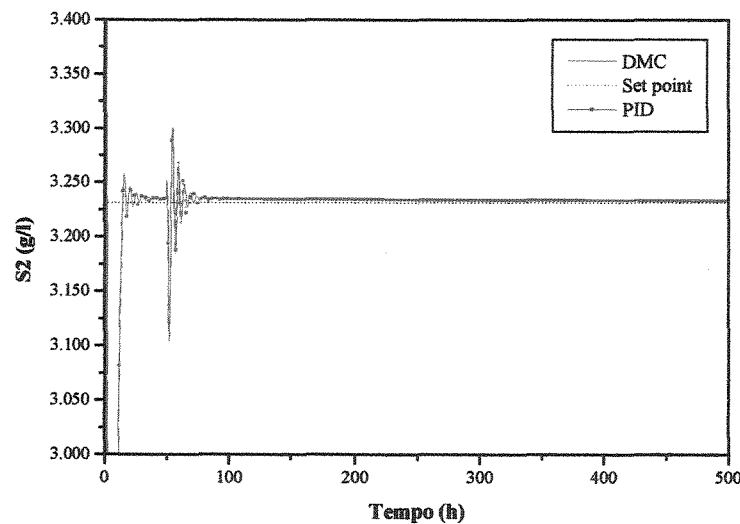


Figura V.20 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE3, parte B.

V.5.5 - Controle do sistema submetido ao TESTE4

Como já exposto anteriormente, o TESTE 4 consiste em provocar perturbações degrau com módulo e sentido aleatórios e 5% de amplitude máxima (em relação ao valor inicial da variável, no caso F_R). A figura V.21 indica o comportamento da variável perturbada e o da variável de leitura, S_2 , ainda sem a atuação do controlador. Nota-se o crescimento acentuado desta e o seu distanciamento do valor desejado (ou *set point*).

A aplicação do controle ao processo gera os resultados reproduzidos pela figura V.22. O controlador DMC consegue manter o valor da variável controlada muito próximo do *set point*, ainda que haja leve oscilação. Já o controlador PID novamente se mostrou ineficiente após um intervalo de tempo de 300 h, a contar do início da simulação; suas ações tendem à instabilidade quando o sistema é perturbado continuamente.

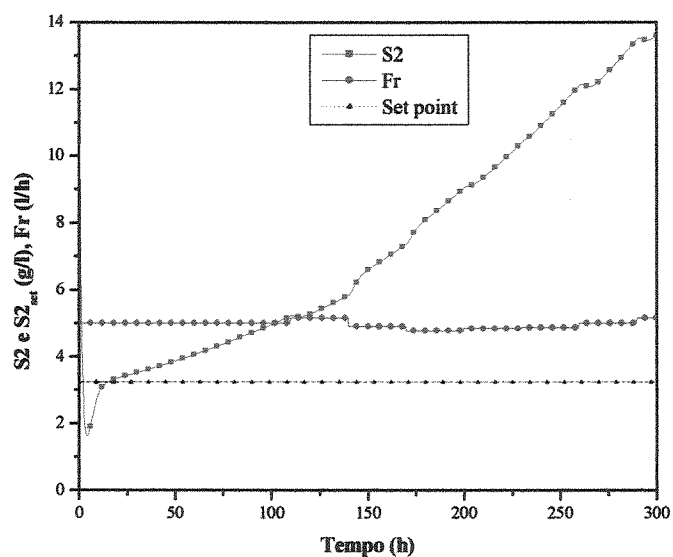


Figura V.21 – Comportamento de F_R e S_2 (malha aberta) para sistema submetido ao TESTE4.

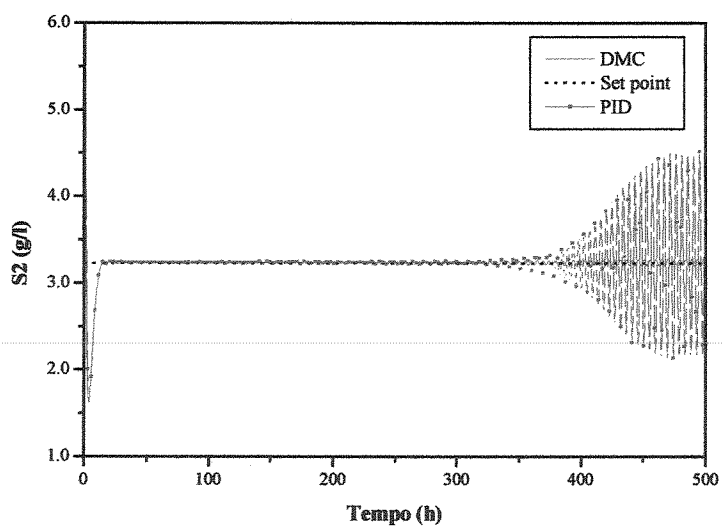


Figura V.22 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE4.

V.5.6 - Controle do sistema submetido ao TESTE5

Finalmente o TESTE5 trata da aplicação de ruído branco, com amplitude máxima de 2%, sobre a variável de leitura. O ruído é inserido diretamente na variável controlada, provocando pequenas oscilações porém constantes, como ilustra a figura V.23.

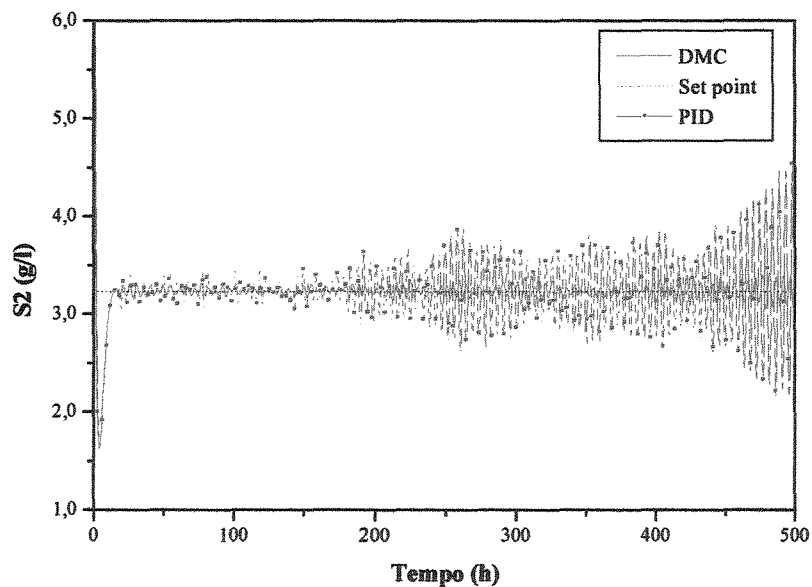


Figura V.23 – Comportamento dinâmico de S_2 em sistema submetido ao TESTE5.

Apesar dos limites das ações de controle do DMC serem obedecidos, essas oscilações contínuas são indesejáveis na aplicação dessas ações à variável manipulada. O controlador PID novamente apresentou resultados insatisfatórios, decorrentes de ações de controle muito bruscas.

A fim de tornar mais fácil a comparação entre o desempenho dos dois controladores, todos os índices *ITAE* gerados durante as simulações foram reunidos na tabela V.3. A tabela também contém os índices atribuídos à malha aberta em cada situação de mudança.

Tabela V.3 – Índices *ITAE* para ensaios com malha aberta e fechada.

Ensaio	$(ITAE)_{DMC}$	$(ITAE)_{PID}$	$(ITAE)_{MA}$
Sem perturbação	319,88	274,72	1768592
TESTE1A	433,33	27389	1726583
TESTE1B	776,15	93903	1686606
TESTE2	19225	90330	1687740
TESTE3A	285,02	297,85	1513190
TESTE3B	366,51	320,39	1301737
TESTE4	1704,9	30086	1556591
TESTE5	6349,7	39375	-

Os resultados indicam claramente a superioridade do controlador DMC em relação ao PID, para quase todas as condições estudadas. O uso do PID é recomendado somente quando o sistema é exposto a pequenas perturbações.

Os valores de *ITAE* encontrados para o sistema em malha fechada, apesar de grandes, são incomparavelmente menores àqueles obtidos para o mesmo em malha aberta.

V.6 – Influência do controlador sobre as demais variáveis de processo

Este item trata da resposta das demais variáveis do processo diante da ação do controlador DMC. De ensaios realizados previamente se sabe que mudanças na vazão F_1 afetam C_2 de maneira inversa à S_2 ; sendo assim, a tentativa de manter esta variável em um nível constante deve reduzir o valor daquela.

Isto de fato ocorre, como se pode notar pela figura V.24. O gráfico se refere às respostas das concentrações de enzima livre e adsorvida nos dois estágios, diante da aplicação do TESTE3 parte A. Nota-se ainda que C_2 sofre uma ligeira queda devido à

perturbação provocada em F_R , e o impacto desta perturbação é perceptível no topo das curvas referentes a C_2 e q_2 .

O comportamento de C_1 também condiz com os estudos realizados anteriormente com o PID: na tentativa de controle de S_2 através de F_1 , a variável C_1 também reage de forma a se aproximar do valor desejado. Porém a ação de controle para a manutenção de C_1 deveria ser mais intensa. Sendo assim, a curva correspondente a esta variável apresenta menor decaimento em relação ao sistema sem controle.

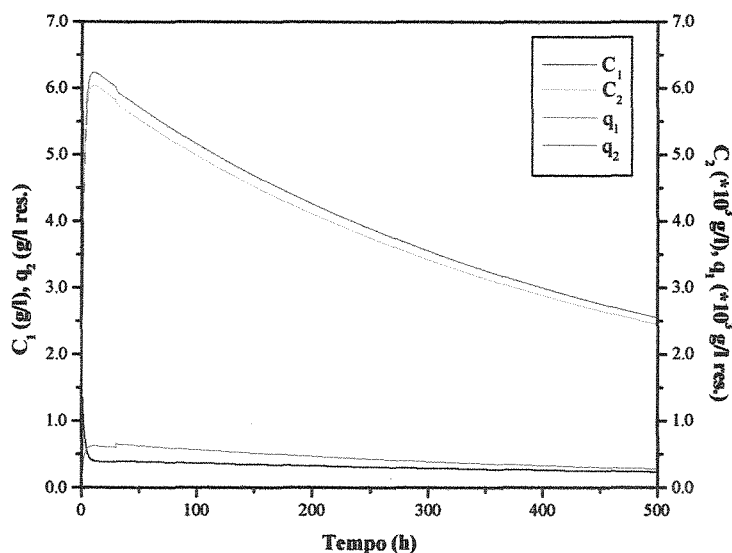


Figura V.24 – Comportamento dinâmico de C_1 , C_2 , q_1 e q_2 em sistema submetido ao TESTE3 A.

A figura V.25 ilustra finalmente o comportamento das curvas de rendimento e produtividade frente à aplicação do TESTE3 A. Como se pode perceber através da figura V.25, o rendimento da reação enzimática permanece em um patamar diante da ação do controlador. Isto já era esperado porque o cálculo do rendimento só depende da variável S_2 . A produtividade, entretanto, decresce com o tempo; isto decorre do fato de que, apesar de tal índice ser função direta de S_2 , também é proporcional a F_1 . Portanto se o valor de F_1 cai para que se mantenha S_2 , diminui também a produtividade.

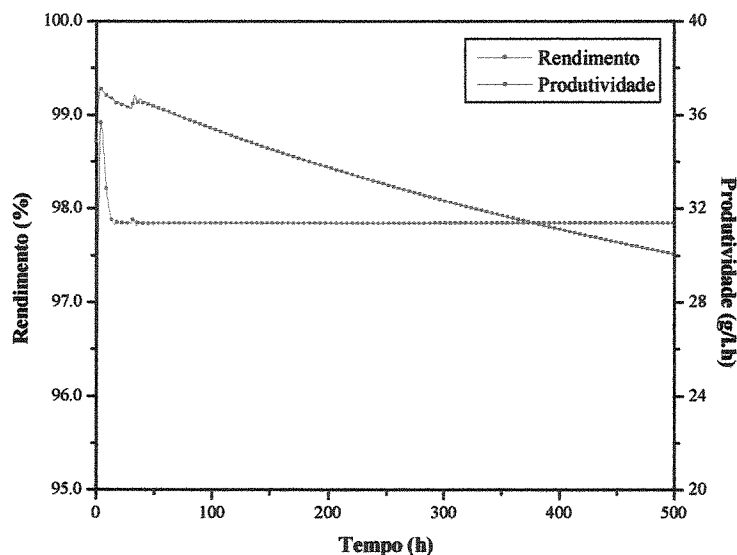


Figura V.25 – Comportamento dinâmico dos índices de rendimento e produtividade em sistema submetido ao TESTE3 A.

O índice de retenção não depende diretamente de S_2 , F_1 ou F_R porém sofre queda também, resultado da redução nas concentrações de enzima livre e adsorvida nos dois estágios. A concentração de substrato no estágio 1, por sua vez, cresce porém de forma menos acentuada, resultado da interação das variáveis S_1 e S_2 .

A configuração de controle propicia a manutenção do rendimento do processo. Se a malha empregada fosse C_1/F_1 o rendimento seria otimizado, visto que a ação de controle mais intensa sobre C_1 faria com que S_2 diminuísse ao invés de aumentar. Entretanto a produtividade e o índice de retenção sofreriam queda da mesma forma pelos seguintes motivos: a produtividade é diretamente proporcional a F_1 e a retenção é função direta de C_2 , q_1 e q_2 . Quando F_1 diminui, a queda no valor destas variáveis é mais acentuada.

Por outro lado, uma malha de controle que tivesse F_R como variável manipulada favoreceria a manutenção tanto do rendimento quanto da produtividade. Entretanto o índice de retenção não se manteria estável da mesma forma pois um aumento em F_R conduz ao aumento de Φ . Esta análise mais uma vez mostra que a manutenção do índice de retenção

implica em controle de C_2 , q_1 e q_2 e se tornaria impossível otimizar o rendimento e a produtividade.

V.6 – Conclusões

Este capítulo apresentou o estudo em malha aberta do sistema bem como o desenvolvimento de uma estratégia de controle para o reator de síntese de dextrana. O estudo em malha aberta revelou que tanto a concentração de enzima no primeiro estágio, C_1 , quanto a concentração de substrato no segundo estágio, S_2 , podem ser controladas simultaneamente através da manipulação das vazões de alimentação de substrato e de reciclo. Contudo a implementação de um controlador *feedback* a cada uma das malhas SISO – C_1/F_1 , C_1/F_R , S_2/F_1 e S_2/F_R – mostrou que o uso de restrição na magnitude da variável manipulada afasta as variáveis controladas dos valores desejados, a não ser na malha S_2/F_1 . Para fins de comparação com o PID se optou por implementar o DMC SISO à mesma malha.

Os resultados originados pela comparação entre o PID e o DMC revelaram que o DMC apresenta desempenho superior em quase todos os ensaios, sendo particularmente útil no controle do sistema submetido a perturbações contínuas ou de grande amplitude e ruído branco na variável de leitura. O PID se mostrou ineficaz em tais condições, sendo aplicável somente diante de perturbações de baixa amplitude.

Já a análise do impacto da ação de controle sobre as demais variáveis mostrou que, exceto por C_2 e S_1 , todas decrescem mais rapidamente diante da queda em F_1 , reduzindo a retenção e impossibilitando sua manutenção.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para abordagem da modelagem, estudo da dinâmica e implementação de controle ao processo de síntese de dextrana bruta. Todo o trabalho teve como base ferramentas de programação para se obter um modelo determinístico do sistema, que foi usado como a planta do processo. Dos resultados obtidos se pode retirar as seguintes conclusões:

- o sistema pode se representado por um grupo de equações de balanço de massa não lineares e apresenta problema de rigidez, com integração lenta e difícil de ser realizada por meio de métodos numéricos com passo constante;
- a modelagem matemática revela o caráter dinâmico do processo, ou seja, as variáveis sofrem mudança permanente, só se estabilizando após um tempo muito longo;
- o estudo em malha aberta indica que seria possível controlar o sistema com uma estratégia MIMO pois há duas variáveis de processo, C_1 e S_2 , que apresentam compatibilidade de resposta e que, ao mesmo tempo, são fáceis de serem medidas;
- o uso de restrição na magnitude da variável manipulada F_1 ou F_R impede o completo controle de C_1 e o controlador PID com restrição pode ser aplicado com sucesso somente à malha S_2/F_1 ;
- o rendimento e a produtividade apresentam crescimentos inversamente proporcionais à retenção de enzima;
- a concentração de enzima livre no estágio II, C_2 , apresenta resposta inversa em relação a F_1 ;
- a dinâmica do processo é rápida e o controlador DMC age sobre a variável controlada em tempo proporcional;
- tanto o controlador DMC quanto o PID mantêm a saída do processo muito próximo ao valor desejado quando o sistema é submetido a perturbações de pequena amplitude sobre a vazão de refluxo e o *set point*;

- o controlador DMC apresenta resultados melhores quando se impõe restrições ao valor mínimo da variável manipulada e da ação de controle da mesma;
- o controlador DMC apresenta comportamento satisfatório quando o sistema é submetido a ruído branco na variável de leitura;
- o controlador PI se mostra ineficiente diante do sistema submetido a perturbações bruscas com grande amplitude;
- as ações de controle modificam pouco a dinâmica das demais variáveis de processo.

O reator de dextrana é bastante complexo e seu estudo ainda poderia ser estendido. A seguir são apresentadas as sugestões para novos trabalhos sobre o assunto:

- Implementação de um controlador DMC à malha MIMO e uso de controle adaptativo.
- Emprego de controle com restrições via algoritmo de otimização.
- Modificação da configuração do sistema – como o acréscimo de novos estágios, novos fluxos ou até mesmo mudanças no tipo de reator empregado (como a troca do tanque agitado por reator de leito).
- Modelagem matemática envolvendo balanço de energia e mecanismos da reação de formação da dextrana, em especial a de baixo peso molecular.
- Abordagem do modelo via polímeros, enfatizando estudos sobre momentos de distribuição, controle de ramificação e tamanho da cadeia polimérica.
- Otimização do processo e estudo de novas estratégias de controle.
- Modelagem e previsão de comportamento através de redes neurais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFEYAN, N. B.; GORDON, N. F.; COONEY, C. L. Mathematical modelling of the continuous affinity recycle extraction purification technique. *J. Chromatography*, n. 478, p. 1-19, 1989.

AJONGWEN, J. N.; AKINTOYE, A.; BARKER, P. E.; GANETSOS, G.; SHIEH, M. T. Large-scale purification of *Leuconostoc mesenteroides* dextranase for use in the biosynthesis of dextran by batch and continuous chromatography. *The Chem. Eng. Journal*, n. 51, p. B43-B50, 1993.

ALSOP, R. M. Industrial production of dextran. *Progress in Industrial Microbiology* (microbial polysaccharides), n. 18, p. 1-44, 1983.

ASPINALL, G. O. *The Polysaccharides*. Academic Press, N.Y., 1983. Cap. 2: Classification of polysaccharides, p. 1-9.

BARKER, P. E.; ZAFAR, I.; ALSOP, L. M. *Separations for biotechnology*. Ed. by Verral, M. S. & Hudson, M. J., Ellis Horwood Series in Biochemistry and Biotechnology, Chichester, U. K., 1987.

BAYLEY, J. E.; OLLIS, D. F. *Biochemical engineering fundamentals*. 2^a ed., McGraw-Hill, New York, 1986, p. 729-796.

CHASE, H. A. Prediction of the performance of preparative affinity chromatography. *J. Chromatography*, n. 297, p. 179-202, 1984a.

CHASE, H. A. Affinity separations utilising immobilised monoclonal antibodies - a new tool for the biochemical engineer. *Chem. Eng. Science*, n. 39, p. 1099-1125, 1984b.

CHEN, Y. E.; KABOLI, H. *Purification and properties of dextransucrase. Scale up study on several enzymatic process for industrial application*. ERI project, 1045, Eng. Res. Inst., Iowa State University, Ames, Iowa, Final Report, 1976.

CURRALERO, I. C. B.; MATSUBARA, S.; RODRIGUES, M. I.; MAUGERI, F. Sistema bifásico múltiplo estágio para síntese de dextrana. In COBEQ, 1998.

CUTLER, C. R.; FINLAYSON, S. G. Multivariable control of a C3/C4 splitter column. In AICHE NATIONAL MEETING, New Orleans, 1988a.

CUTLER, C. R.; FINLAYSON, S. G. Design considerations for a hydrocracker preflash column multivariable constraint controller. In IFAC CONFERENCE, Atlanta, 1988b.

CUTLER, C. R.; HAWKINS, R. B. Constrained multivariable control of hydrocracker reactor. In ACC, 1987, Minneapolis. *Proceedings*, 1987, p. 1014-1020.

CUTLER, C. R.; HAWKINS, R. B. Application of a large multivariable controller to a hydrocracker second stage reactor. In ACC, 1988, Atlanta. *Proceedings*, 1988, p. 284-291.

CUTLER, C. R.; RAMAKER, B. L. DMC - A computer control algorithm. In AICHE ANNUAL MEETING, Houston, 1979.

DECHECHI, E. C.; MARTINS, M. I.; MACIEL FILHO, R.; MAUGERI, F. Dynamic modelling and advanced predictive control of a continuous process of enzyme purification. *Brazilian Journal of Chem. Eng.*, 1997.

ECONOMOU, C. E.; MORARI, M. Internal model control.5. Extension to nonlinear systems. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, n. 25, v. 2, p. 403-411, 1986.

GARCIA, C. E.; MORARI, M. Internal model control, a unifying review and some new results. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, n. 21, p. 308-323, 1982.

GARCIA, C. E.; MORARI, M. Internal model control.3. Multivariable control law computation and tuning guidelines. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, n. 24, v. 2, p. 484-494, 1985.

GEORGIOU, A.; GEORGAKIS, C.; LUYBEN, W. L. Nonlinear dynamic matrix control for high-purity distillation columns. *AIChE Journal*, n. 34, v. 8, p. 1287-1299, 1988.

HARSA, S.; PYLE, D. L.; ZAROR, C. A. Adsorption of polygalacturonase in CM-Sephadex gels. In: PYLE, D. L., ed. *Separations for Biotechnology II*, Elsevier, 1990.

JANSON, J. C. Large scale affinity purification-state of the art and future prospects. *Trends Bio Tech.*, n. 2, p. 31-38, 1984.

KABOLI, H.; REILLY, P. I. Immobilization and properties of *Leuconostoc mesenteroides* dextransucrase. *Biotech. Bioeng.*, n. 22, v. 5, p. 1055-1069, 1980.

KOEPSSELL, H. J.; TSUCHIYA, H. M. et al. Enzymatic synthesis of dextran acceptor specificity and chain initiation. *J. Biol. Chem.*, n. 200, p. 793-801, 1952.

LABROU, N.; CLONIS, Y. D. The affinity technology in downstream processing. *J. Biotechnology*, n. 36, p. 95-119, 1994.

LEE, S.; CHOI, S.; IM, E.; KOO, Y. Continuous production of clinical dextran using two-stage reactor. *Biotechnol. Letters*, n. 14, v. 5, p. 379-384, 1992.

LEE, J. H.; RICKER, N. L. Extended Kalman based nonlinear model predictive control. *Ind. Eng. Res.*, n. 33, v. 6, p. 1530-1541, 1994.

LI, W. C.; BIEGLER, L. T. Process control strategies for constrained nonlinear systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 27, p. 1421, 1988.

LOPES, A. *Production, purification et immobilization de la dextran-saccharase de Leuconostoc mesenteroides B-512F*. INSA/Toulouse, França, 1979. Tese nº 26 (Doutor em Engenharia).

LUYBEN, W. L. *Process modelling, simulation, and control for chemical engineers*. 2ª ed., McGraw-Hill, 1990.

MARTINEZ-ESPÍNDOLA, J. P.; LOPEZ-MUNGUÍA, C. A. On the kinetics of dextranase and dextran synthesis in batch reactors. *Biotechnol. Letters*, n. 7, v. 7, p. 483-486, 1985.

MATTEDI, A. *Projeto de um controlador DMC para o processo CARE*. FEQ/Unicamp, Campinas, 1999. Tese (Mestrado).

MCDONALD, K. A.; MCAVOY, T. J. Application of DMC to moderate and high purity distillation towers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 26, p. 1011-1018, 1987.

MEHRA, R. K.; ROUHANI, R.; ETERNO, J.; RICHLET, J.; RAULT, A. Model algorithm control: review and recent development. In ENG. FOUNDATION CONF. ON CHEMICAL PROCESS CONTROL II, 1982, Sea Island, Georgia. *Proceedings*, p. 190-208.

MORARI, M.; ZAFIRIOU, E. *Robust process control*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1989.

MORSHEDI, A. M.; CUTLER, C. R.; SKROVANEK, T. A. Optimal solution of dynamic matrix control with nonlinear programming techniques (LDMC). In AMERICAN CONTROL CONFERENCE, 1985. *Proceedings*, 1985, n. 19-21, p. 199-208.

NEELY, W. B.; NOTT, J. Dextranase, an induced enzyme from *Leuconostoc mesenteroides*. *Biochem.*, n. 1, p. 1086-1140, 1962.

PAUL, F.; ORIOL, E.; AURIOL, D.; MONSAN, P. Production and purification of dextransucrase from *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B-512F. *Enzyme Eng.*, n. 7, p. 267-270, 1984.

PETERSON, T.; HERNÁNDEZ, E.; ARKUN, Y.; SCHORK, F. J. A nonlinear DMC algorithm and its application to a semibatch polymerization reactor. *Chem. Eng. Science*, n. 47, v. 4, p. 737-753, 1992.

PINTO, J. M. *Controle por matriz dinâmica em coluna de destilação*. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1990. Tese (Mestrado).

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. - The design of optimum multifactorial experiments. *Biometrika*, n. 33, p. 305-325, 1946.

PRETT, D. M.; GARCIA, C. E. Design of robust process controllers. In IFAC TRIENAL WORLD CONGRESS, 1987, Munique. *Proceedings*, 1987, n. 10, p. 275-280.

PRETT, D. M.; GILLETTE, R. D. Optimization and constrained multivariable control of a catalytic cracking unit. In AICHE NATIONAL MEETING, Houston, TX, 1979.

PUNGOR Jr., E.; AFEYAN, N. B.; GORDON, N. F.; COONEY, C. L. Continuous affinity recycle extraction: a novel protein separation technique. *Bio/Technology*, n. 5, p. 604-608, 1987.

RICHALET, J.; RAULT, A.; TESTUD, J. L.; PAPON, J. - model predictive heuristic control: applications to industrial processes. *Automatica*, n. 14, v. 5, p. 413-428, 1978.

RICKER, N. L. Use of quadratic programming for constrained internal model control. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, n. 24, v. 4, p. 925-936, 1985.

ROBYT, J. F.; WALSETH, T. F. - The mechanism of acceptor reaction of *Leuconostoc mesenteroides* B-512F dextransucrase. *Carbohydr. Res.*, n. 61, p. 443-445, 1978.

RODRIGUES, J. A. D. - *Dinâmica e estratégias de otimização e controle do processo de penicilina*. FEQ/Unicamp, Campinas, 1996. Tese (Doutorado).

RODRIGUES, M. I. *Contribuição ao estudo da utilização da enzima dextrana-sacarase na modificação de polissacarídeos*. FEA/Unicamp, Campinas, 1989. Tese (Mestrado).

RODRIGUES, M. I.; ZAROR, C. A.; MAUGERI, F.; ASENJO, J. A. Dynamic modelling, simulation and control of continuous adsorption recycle extraction. *Chem. Eng. Science*, n. 47, v. 1, p. 263-269, 1992.

ROUHANI, R.; MEHRA, R. K. Model algorithm control (MAC): basic theoretical properties. *Automatica*, n. 14, v. 5, p. 413-428, 1978.

SANDFORD, P. A. Exocellular microbial polysaccharides. *Adv. in Carbohydr. Chem. and Biochem.*, n. 36, p. 265-313, 1979.

SANDFORD, P. A.; BAIRD, J. *The polysaccharides*. Academic Press, N.Y., 1983. Cap. 2: Industrial utilization of polysaccharides, p. 412-90.

SOUZA, E. A. *Modelagem e simulação de um reator contínuo com reciclo da enzima para produção "in vitro" de dextrana*. FEA/Unicamp, Campinas, 1993. Tese (Mestrado).

ANEXO I - MODELO MATEMÁTICO DO REATOR E SIMULAÇÕES

Estágio I - Reação Enzimática e Dessorção

Balanço de massa da enzima na fase líquida

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_1} (C_2 - C_1) - \frac{F_1 C_1}{V_1} + k_3 q_1 \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (\text{A.1})$$

Balanço de massa da enzima na fase sólida

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_1} (q_2 - q_1) - \frac{F_1 q_1}{V_1} - k_3 q_1 \quad (\text{A.2})$$

Balanço de massa do substrato

$$\frac{dS_1}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_1} (S_2 - S_1) + \frac{F_1}{V_1} (S_0 - S_1) - V_{\max} \frac{S_1}{K_m + S_1} \quad (\text{A.3})$$

Estágio II - Adsorção

Balanço de massa da enzima na fase líquida

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} = & \frac{\varepsilon F_R}{V_2} (C_1 - C_2) + \frac{F_1}{V_2} (C_1 - C_2) - \frac{F_2 C_2}{V_2} + \\ & + [k_2 q_2 - k_1 C_2 (q_m - q_2)] \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Balanço de massa da enzima na fase sólida

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_2} (q_1 - q_2) + \frac{F_1 q_1}{V_2} + k_1 C_2 (q_m - q_2) - k_2 q_2 \quad (\text{A.5})$$

Balanço de massa do substrato

$$\frac{dS_2}{dt} = \frac{\varepsilon F_R}{V_2} (S_1 - S_2) + \frac{F_1}{V_2} (S_1 - S_2) - \frac{F_2 S_2}{V_2} - V_{\max} \frac{S_2}{K_m + S_2} \quad (\text{A.6})$$

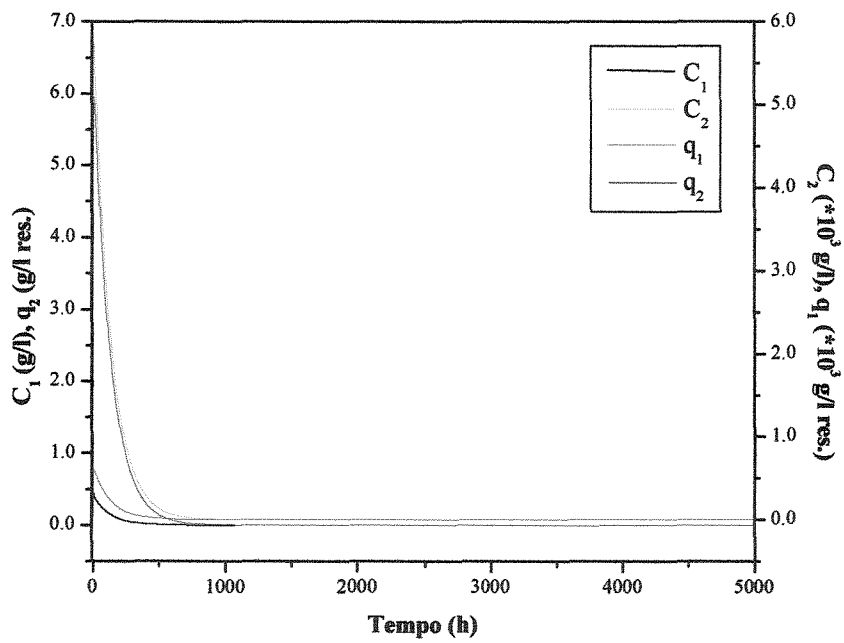


Figura AI.1.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$).

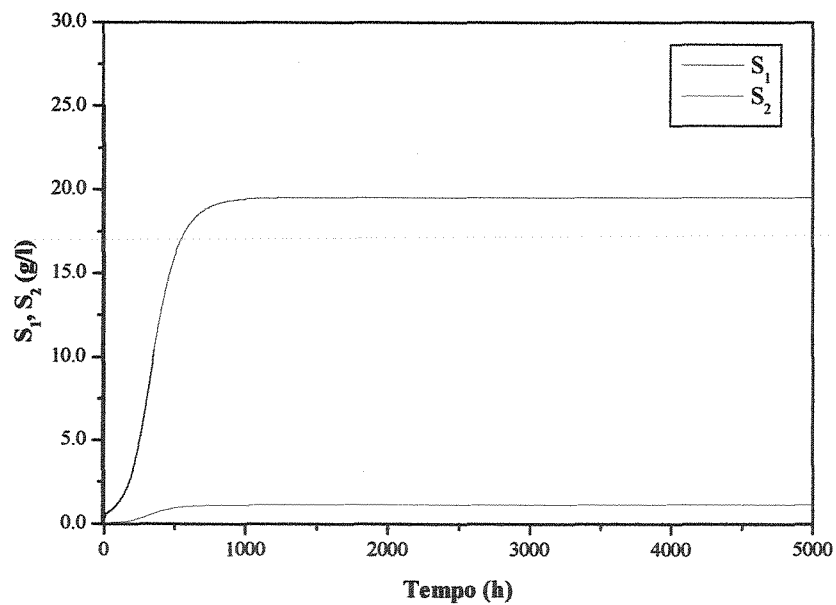


Figura AI.1.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$).

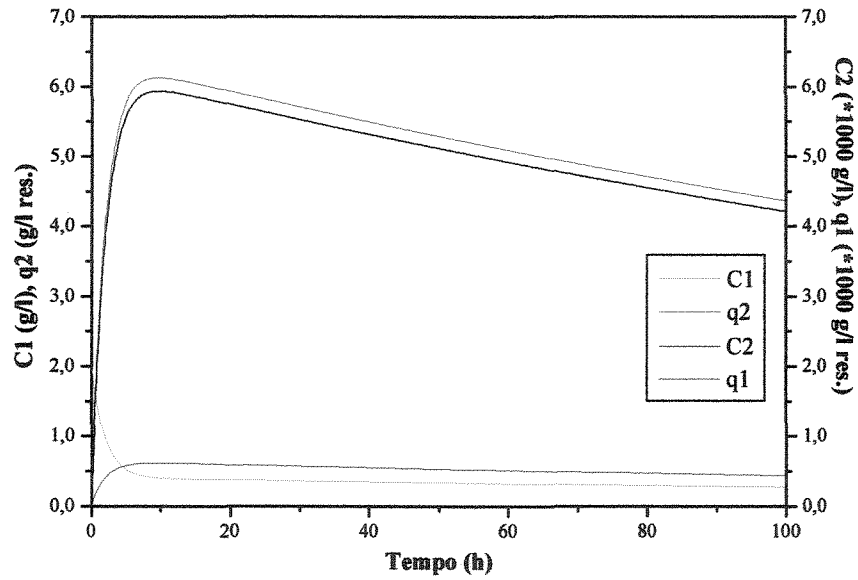


Figura AI.2.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$).

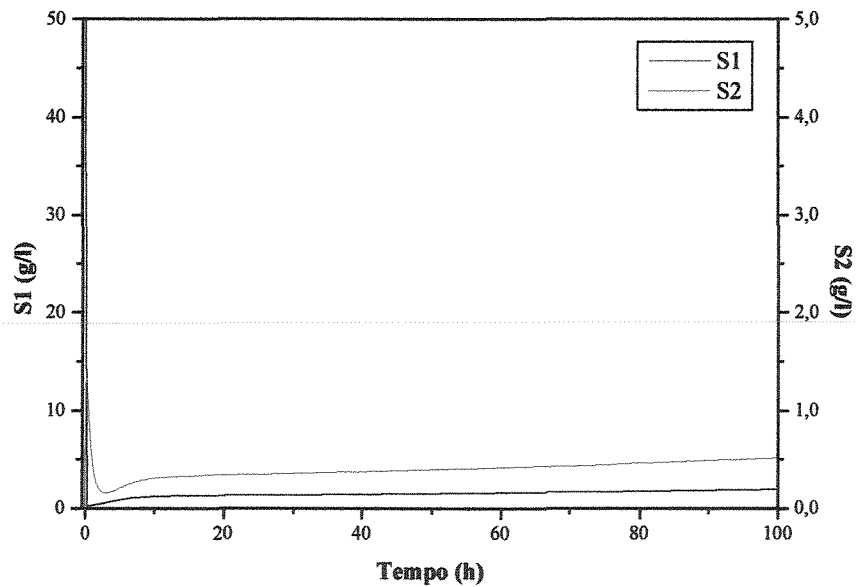


Figura AI.2.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$).

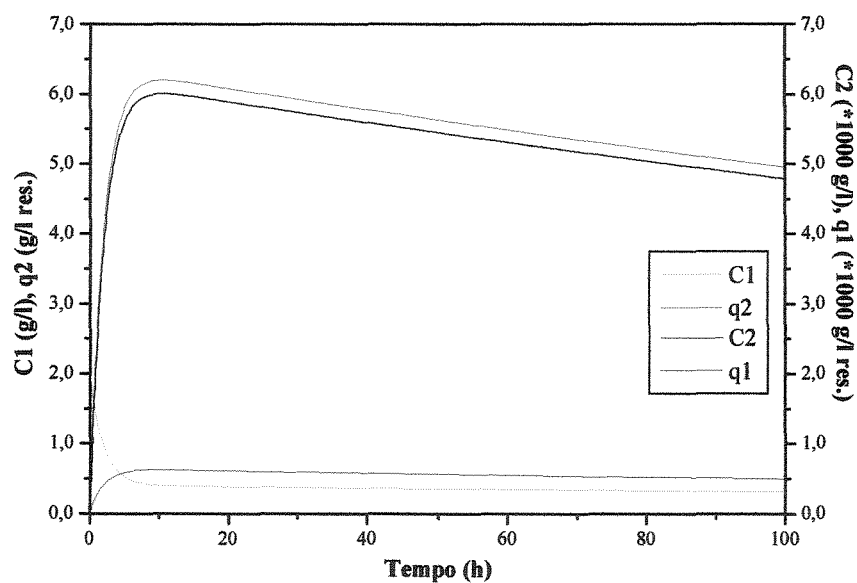


Figura AI.3.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$).

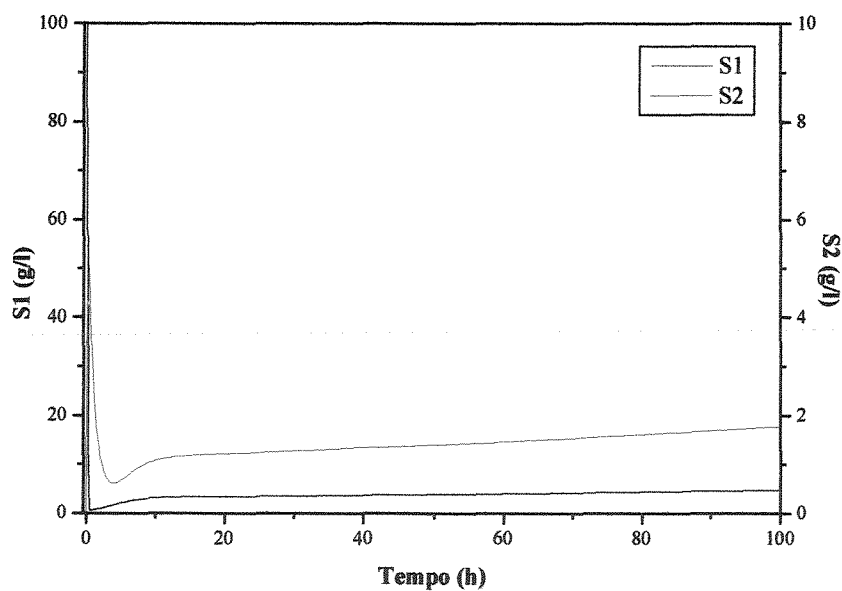


Figura AI.3.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 3 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$).

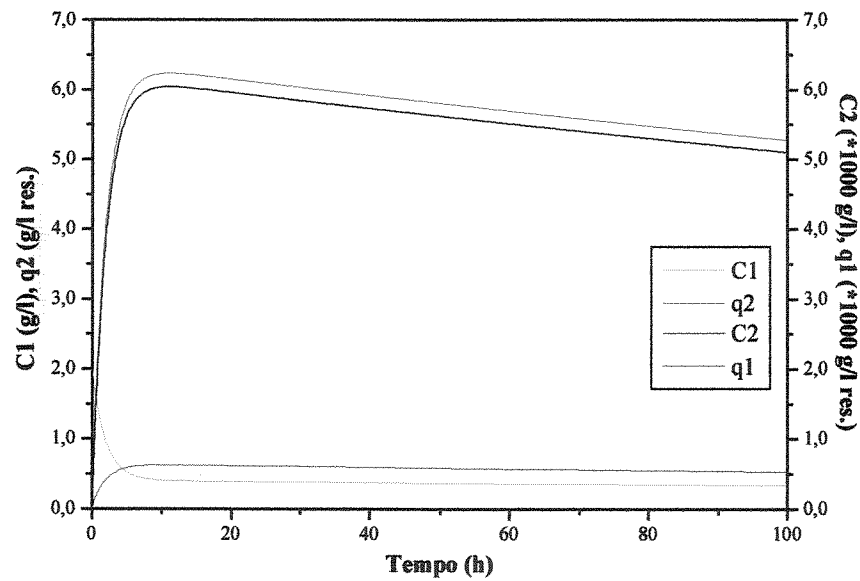


Figura AI.4.1 - Perfis das concentrações de enzima livre e adsorvida nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

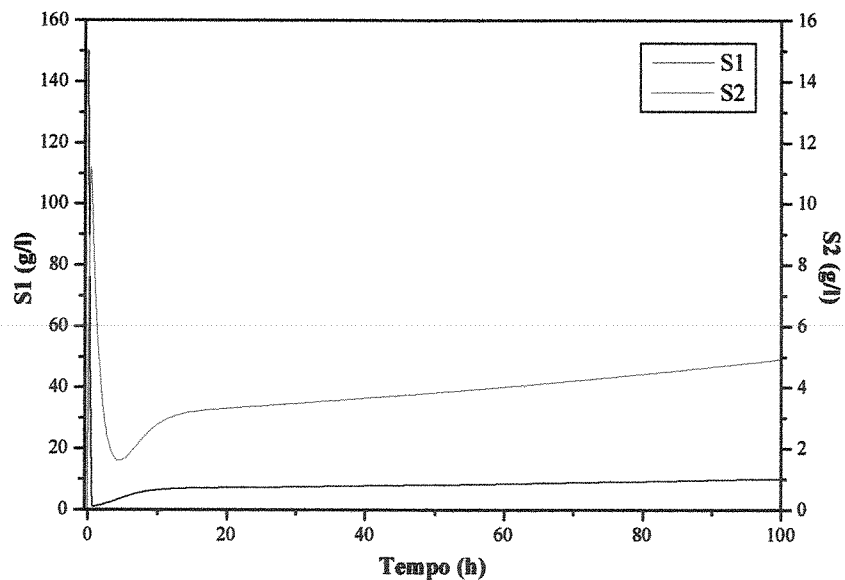


Figura AI.4.2 - Perfis das concentrações de substrato nos estágios I e II, obtidos na simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

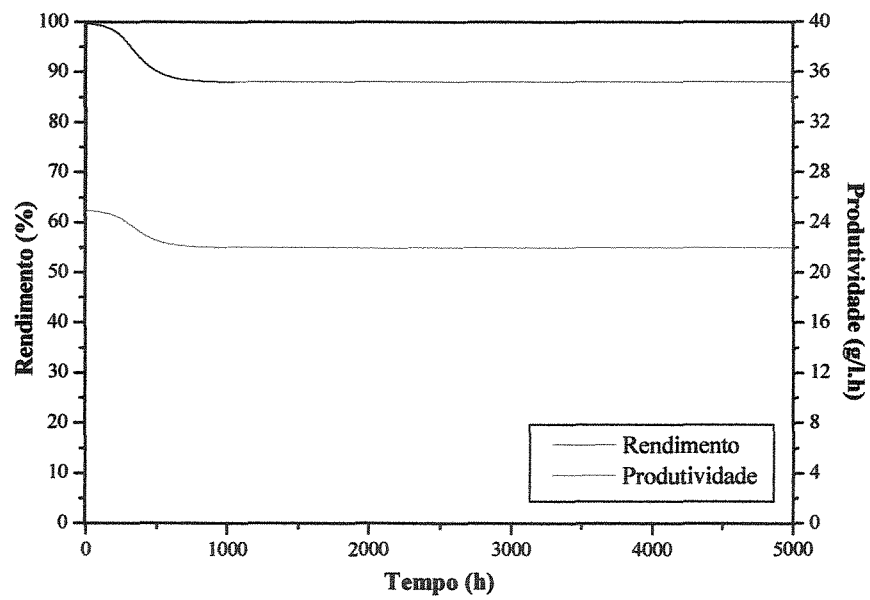


Figura AI.5.1 – Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$).

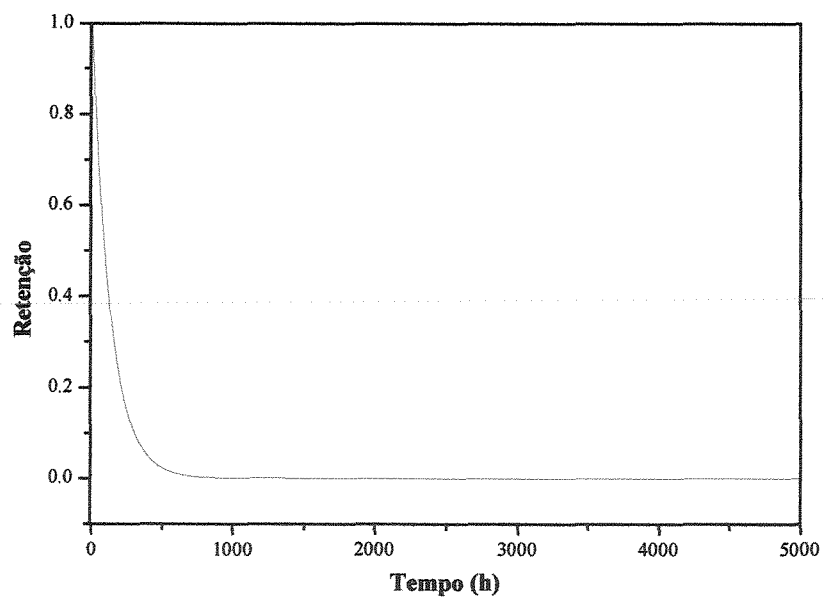


Figura AI.5.2 – Perfil do índice de retenção para a simulação 1 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 25$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,05$).

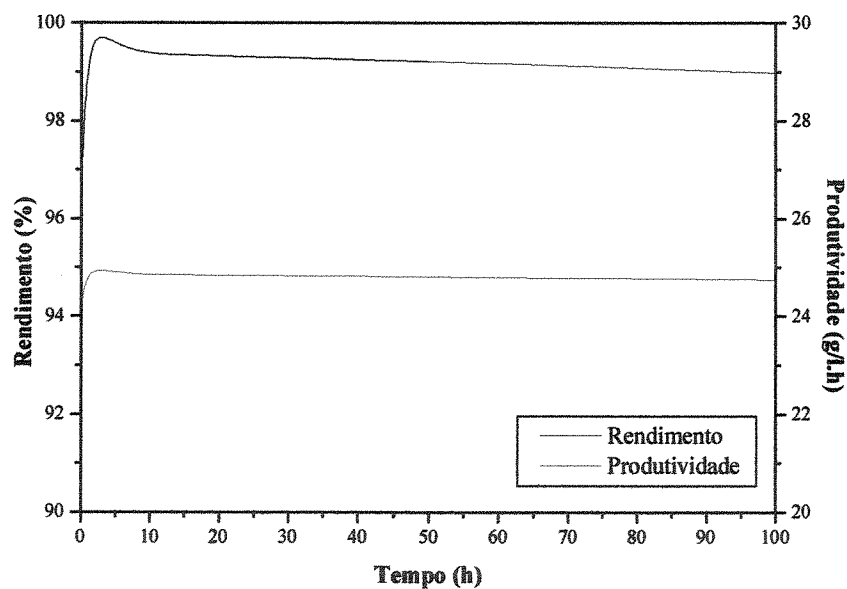


Figura AI.6.1 – Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$).

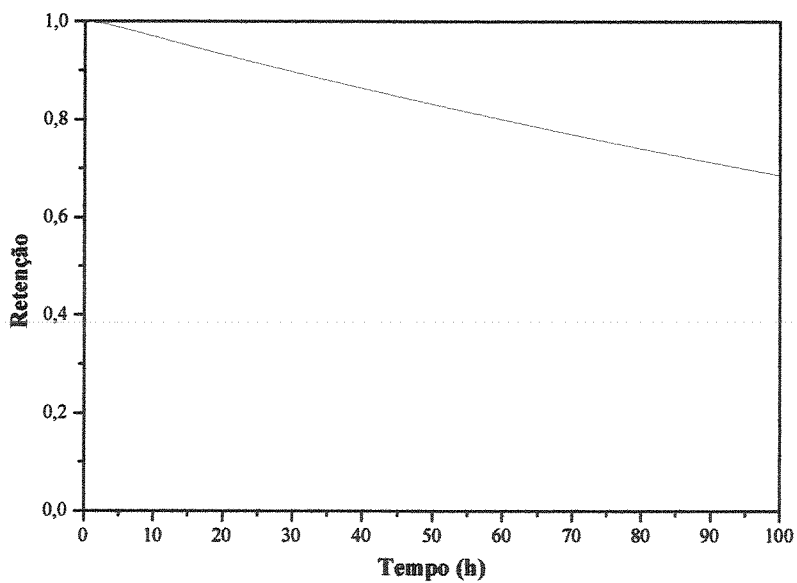


Figura AI.6.2 – Perfil do índice de retenção para a simulação 2 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 50$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,10$).

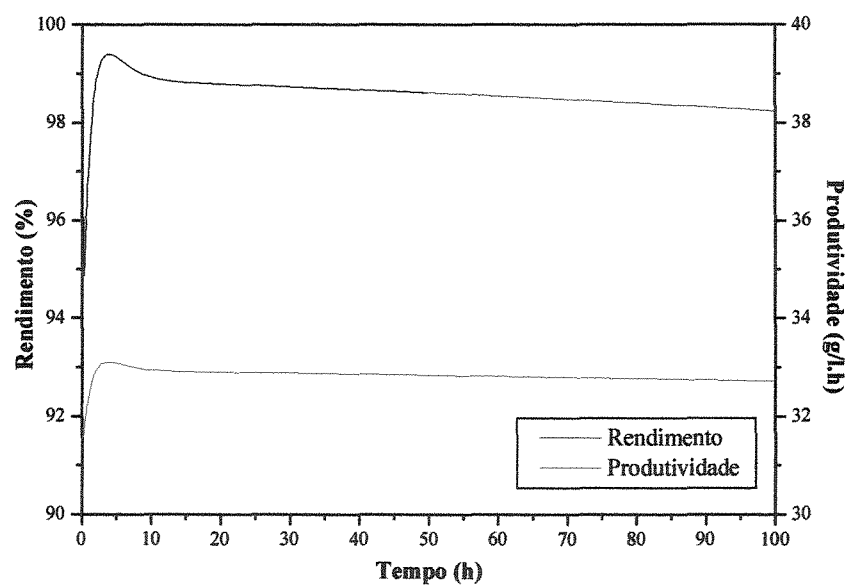


Figura AI.7.1 – Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 3 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$).

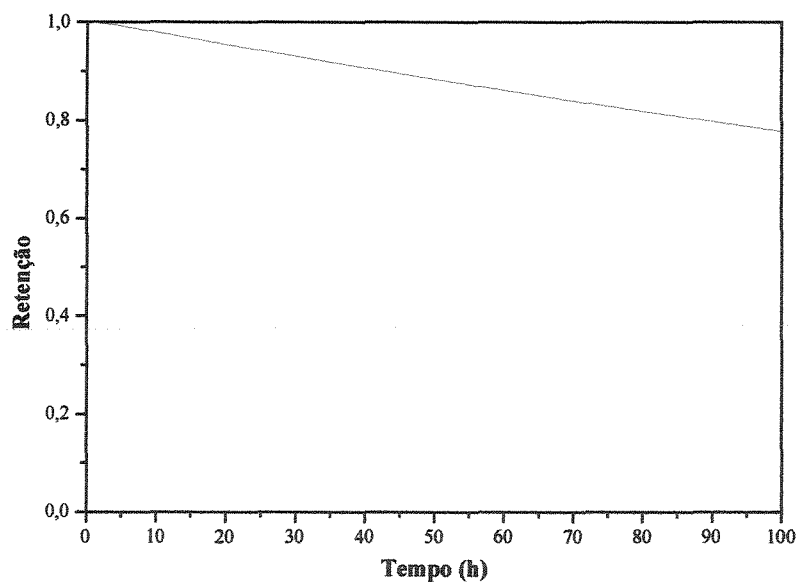


Figura AI.7.2 – Perfil do índice de retenção para a simulação 3 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0= 100$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,15$).

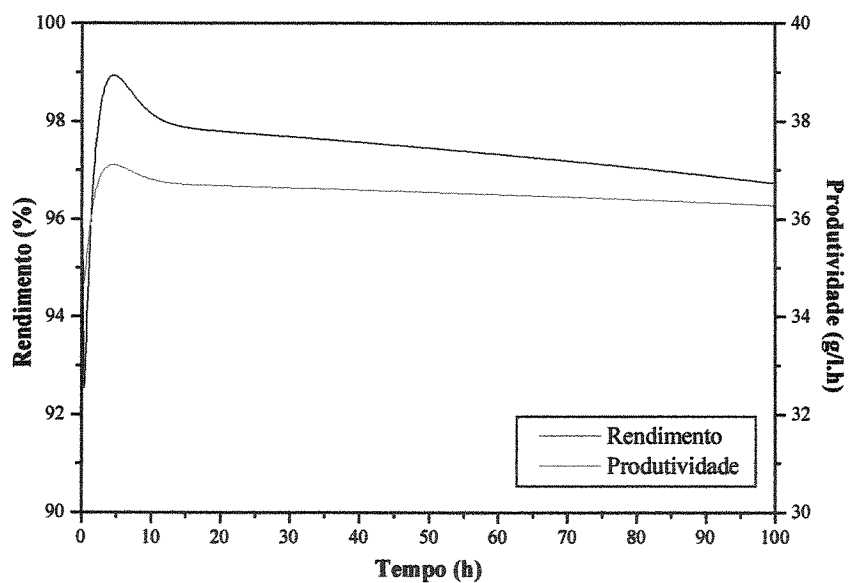


Figura AI.8.1 – Perfis de rendimento e produtividade para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

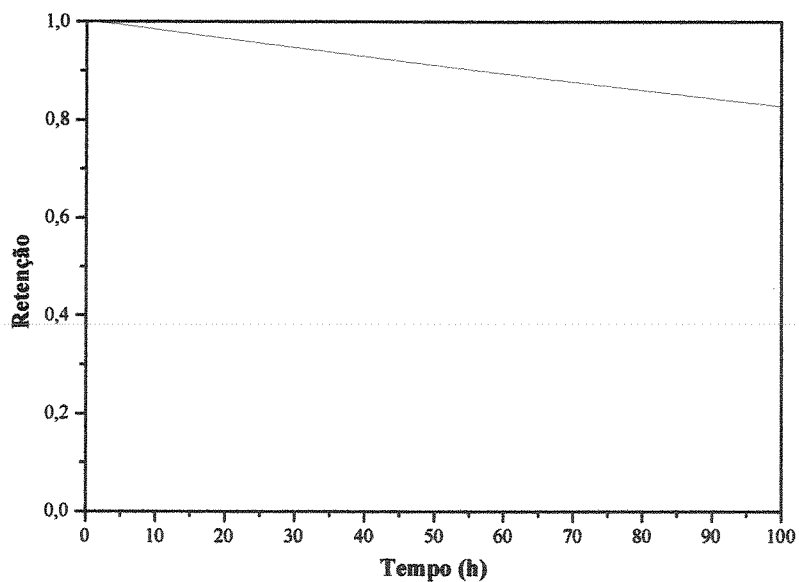


Figura AI.8.2 – Perfil do índice de retenção para a simulação 4 ($C_0=2,0$ g/l, $S_0=150$ g/l, $\varepsilon=0,8$ e $\Phi=0,20$).

ANEXO II – IMPLEMENTAÇÃO DE MALHA DE CONTROLE *FEEDBACK*

Figuras AII.1 a AII.5 – configuração C_1/F_1

Figuras AII.6 a AII.10 – configuração C_1/F_R

Figuras AII.11 a AII.18 – configuração S_2/F_1

Figuras AII.19 a AII.23 – configuração S_2/F_R

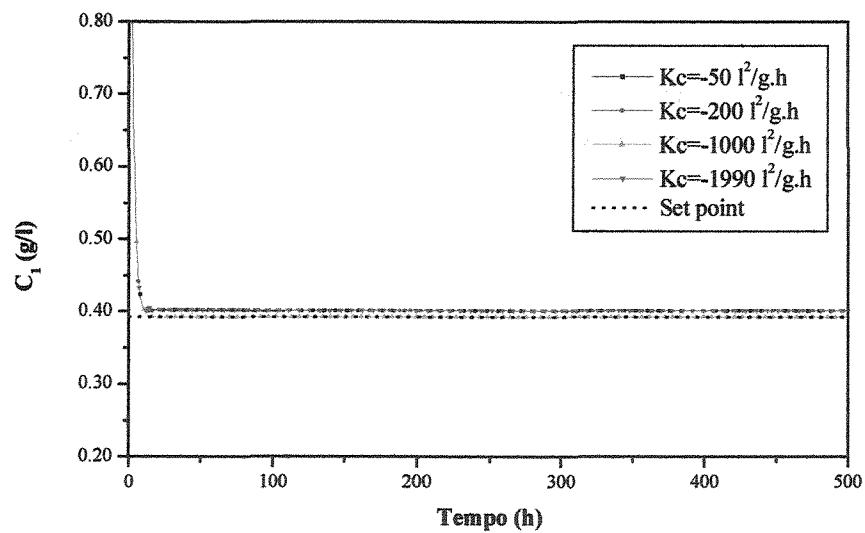
Configuração C_1/F_1 

Figura AII.1 – Curvas de resposta de C_1 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_1 como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

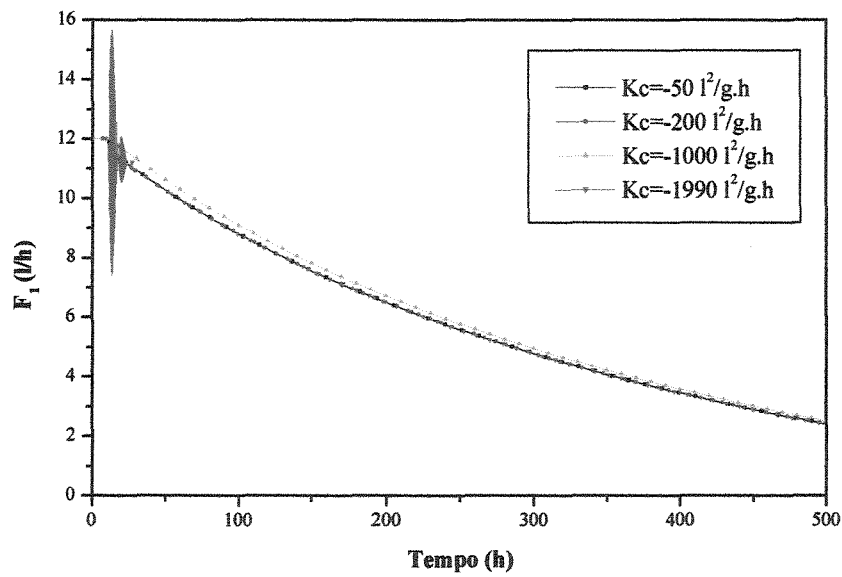


Figura AII.2 – Curvas do comportamento de F_1 diante da ação de um controlador proporcional, tendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

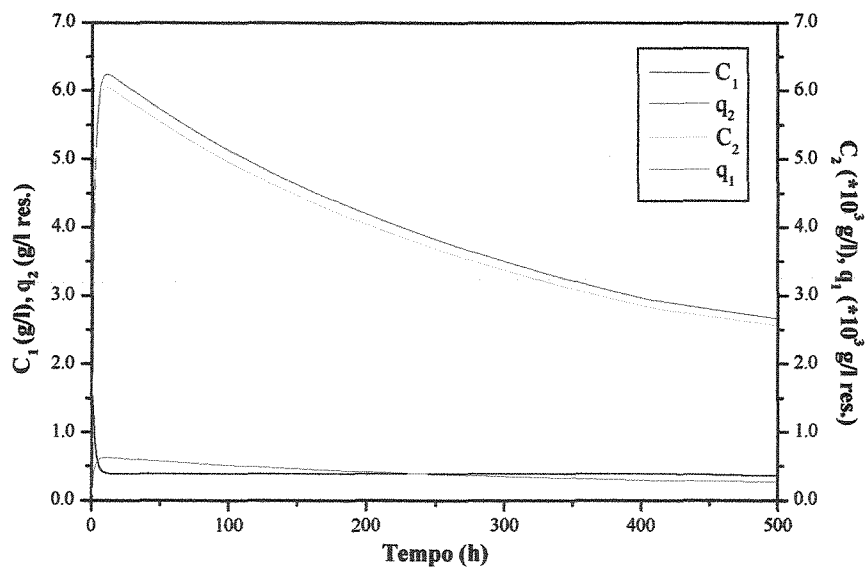


Figura AII.3 – Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c = -400 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I = 0,1 \text{ h}$ e $\tau_D = 0,05 \text{ h}$).

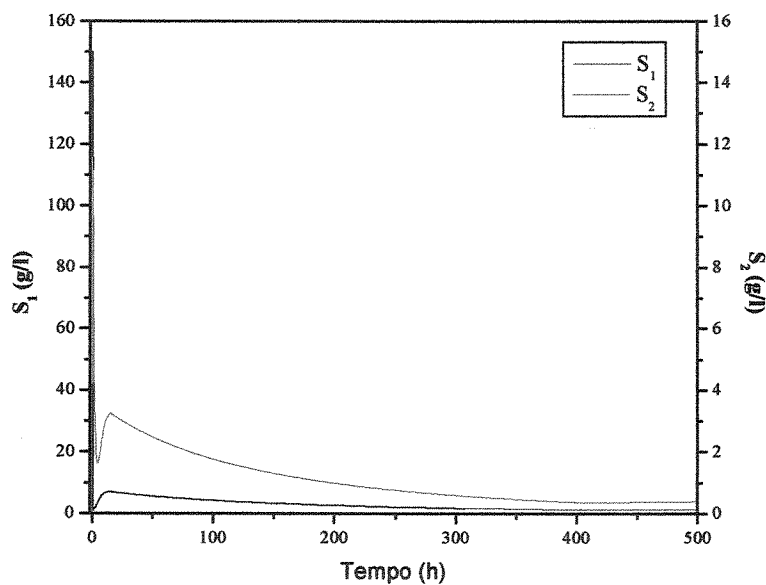


Figura AIL.4 – Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c = -400 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I = 0,1 \text{ h}$ e $\tau_D = 0,05 \text{ h}$).

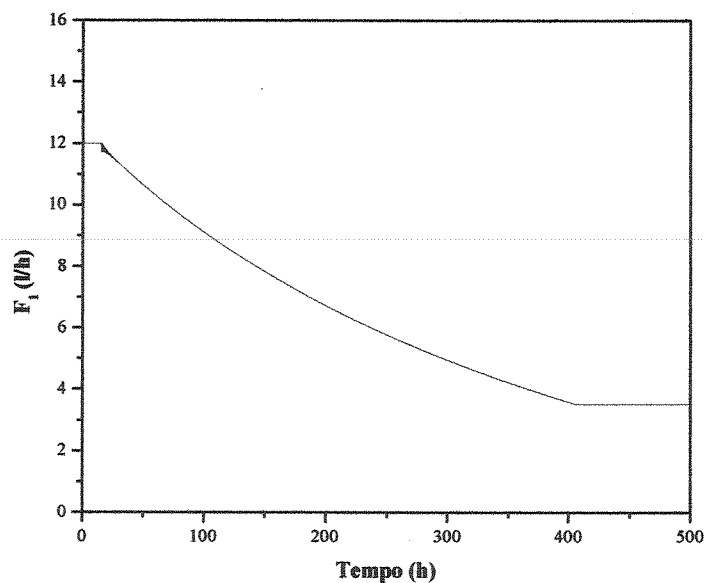


Figura AIL.5 – Curva da variável manipulada F_1 , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c = -400 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I = 0,1 \text{ h}$ e $\tau_D = 0,05 \text{ h}$).

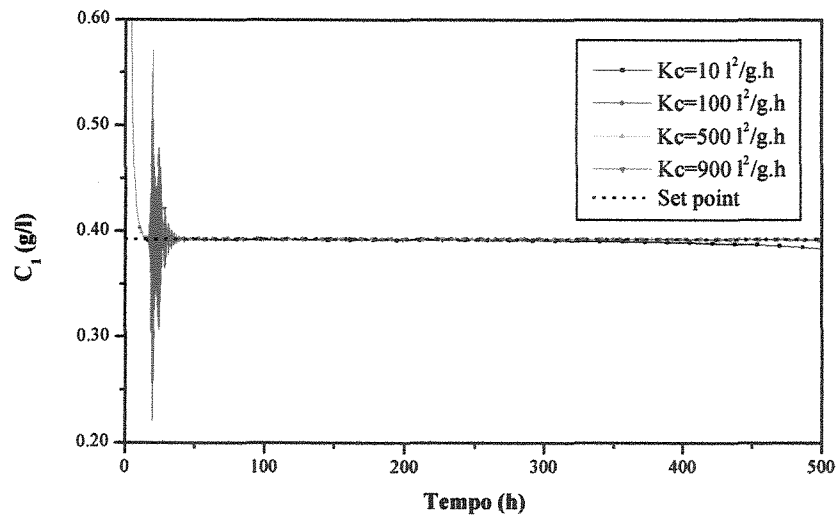
Configuração C_1/F_R 

Figura AII.6 – Curvas de resposta de C_1 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_R como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

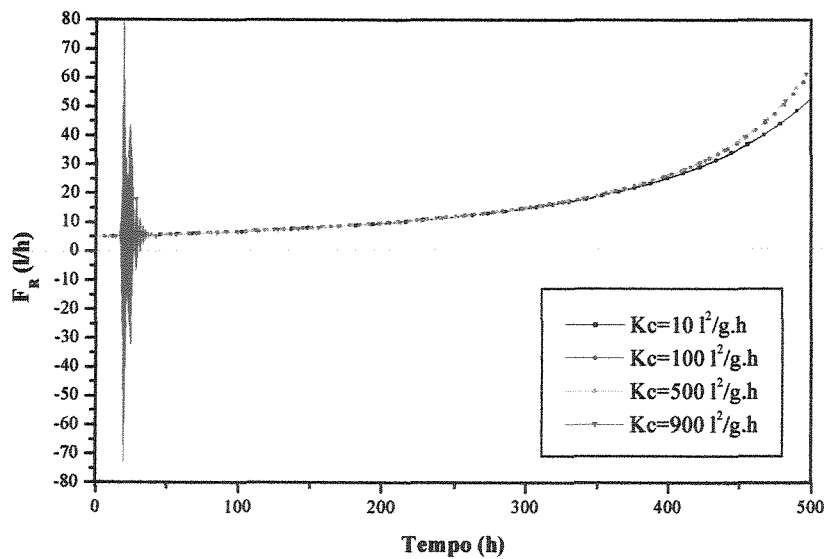


Figura AII.7 – Curvas do comportamento de F_R diante da ação de um controlador proporcional, tendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

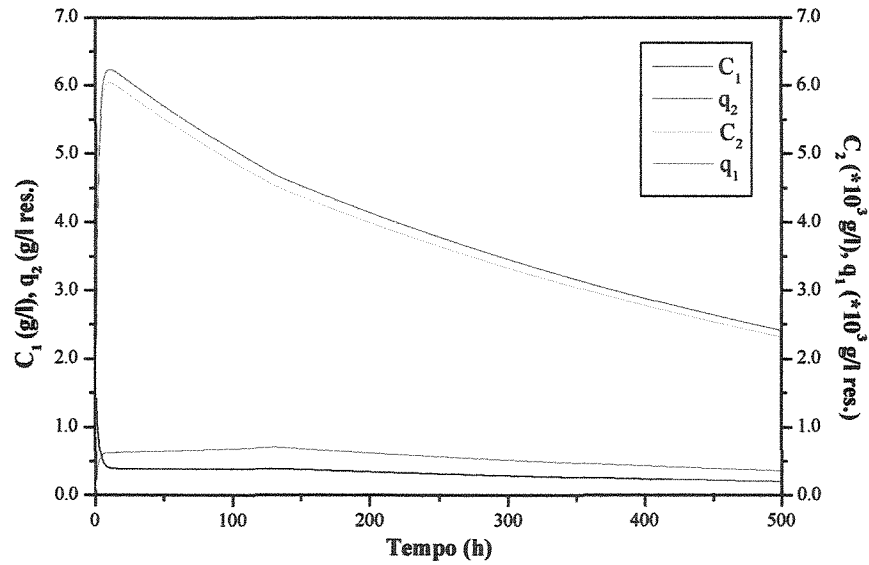


Figura AII.8 – Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,5 \text{ h}$ e $\tau_D=5 \cdot 10^{-3} \text{ h}$).

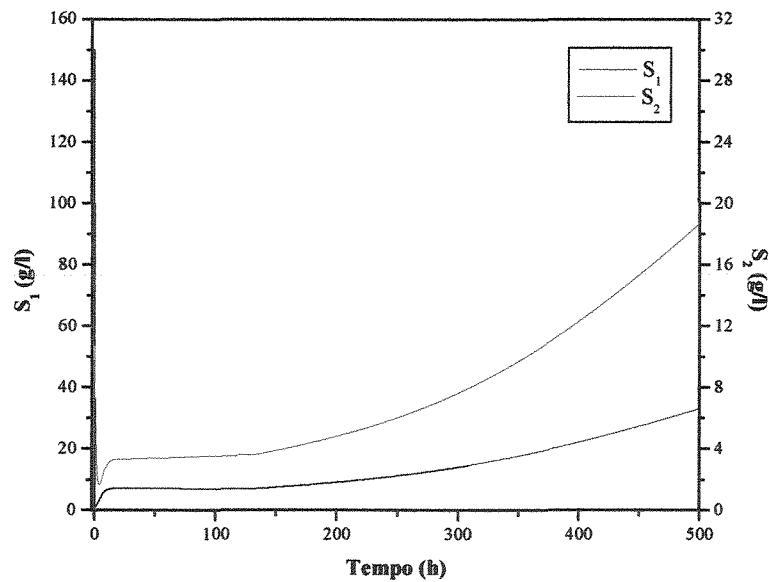


Figura AII.9 – Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,5 \text{ h}$ e $\tau_D=5 \cdot 10^{-3} \text{ h}$).

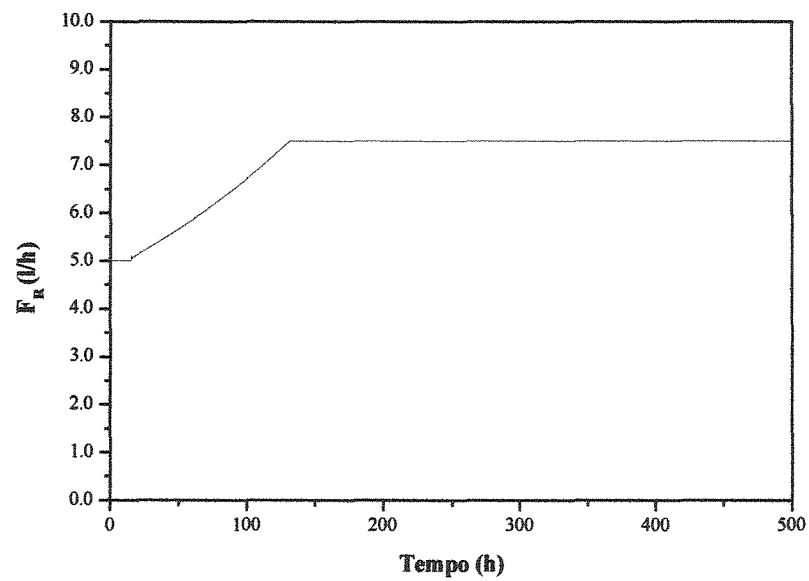


Figura AII.10 – Curva da variável manipulada F_R , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=300 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,5 \text{ h}$ e $\tau_D=5*10^{-3} \text{ h}$).

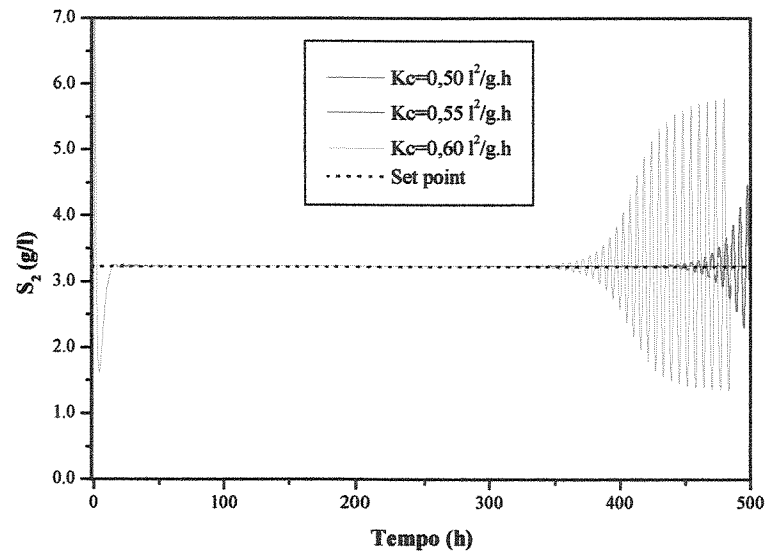
Configuração S_2/F_1 

Figura AII.11 – Curvas de resposta de S_2 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_1 como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

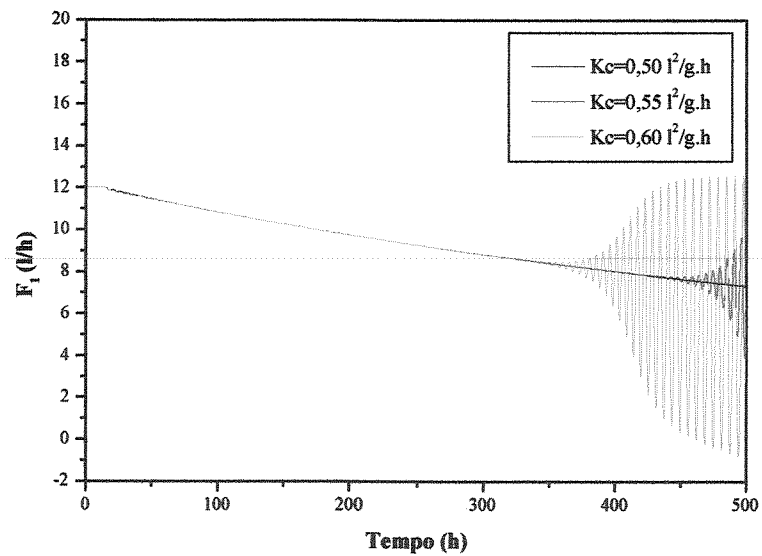


Figura AII.12 – Curvas do comportamento de F_1 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

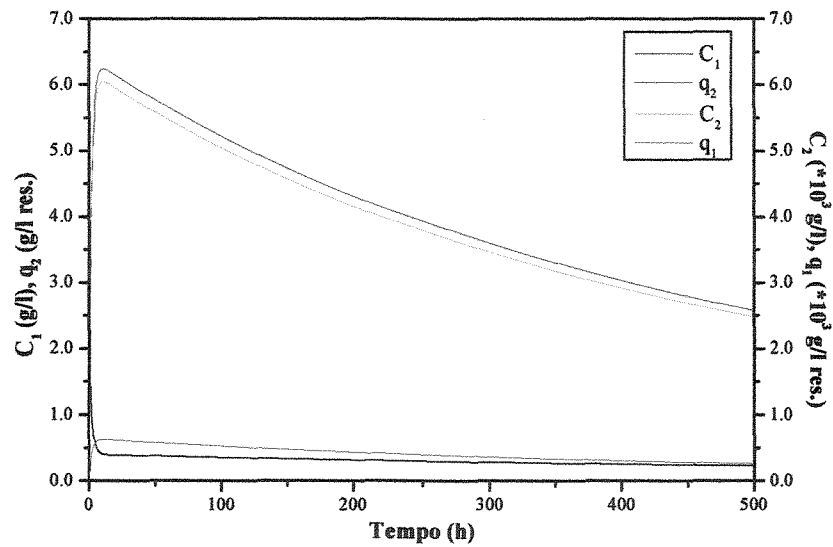


Figura AII.13 – Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5$ l²/g.h e $\tau_I=0,13$ h).

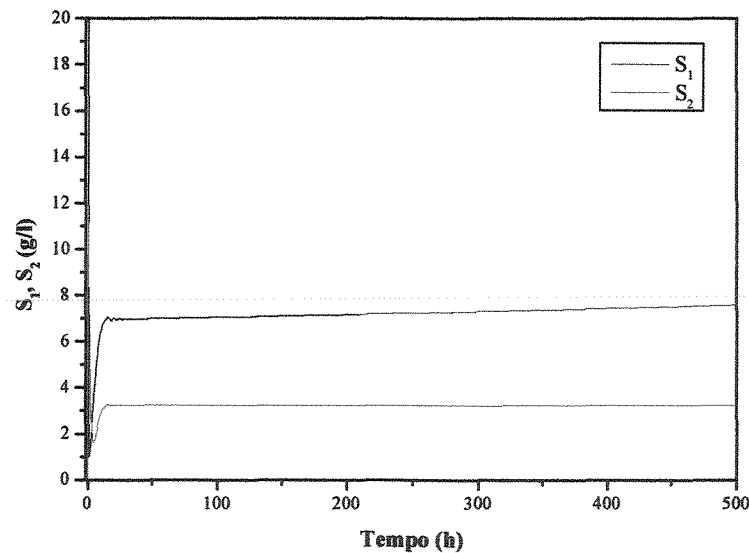


Figura AII.14 – Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5$ l²/g.h e $\tau_I=0,13$ h).

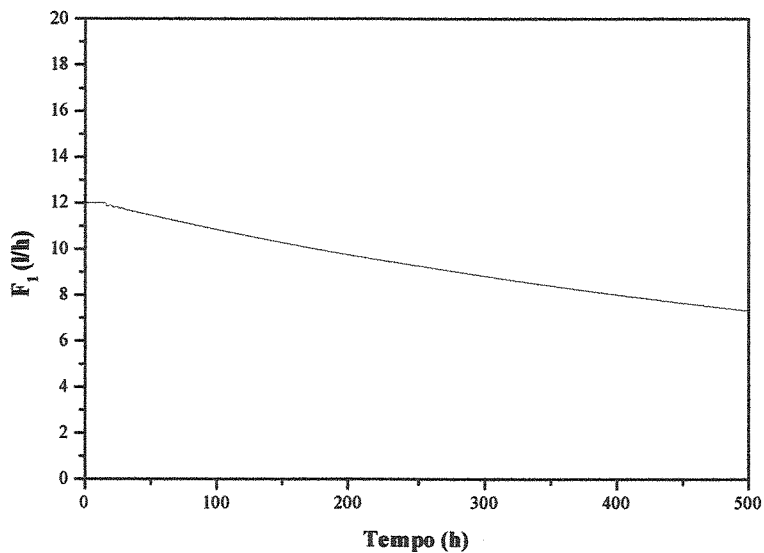


Figura AII.15 – Curva da variável manipulada F_1 , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral ($K_c=0,5$ l²/g.h e $\tau_I=0,13$ h).

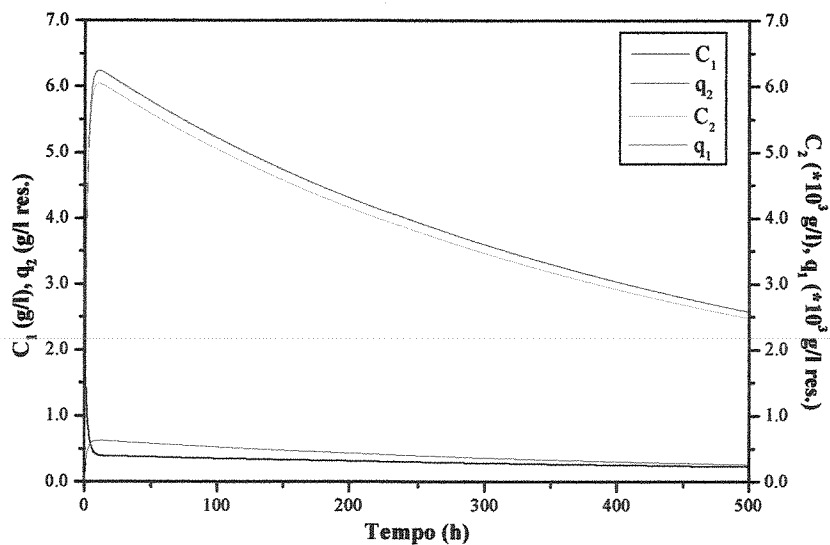


Figura AII.16 – Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5$ l²/g.h, $\tau_I=0,13$ h e $\tau_D=0,06$ h).

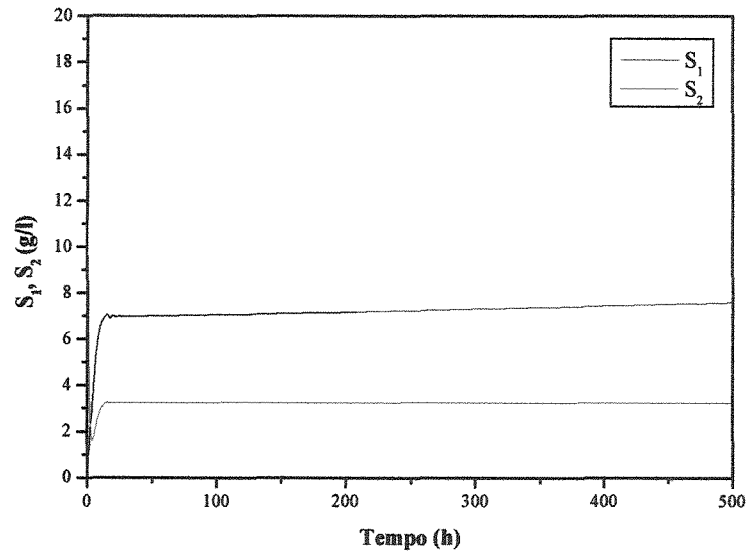


Figura AII.17 – Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_1 como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$).

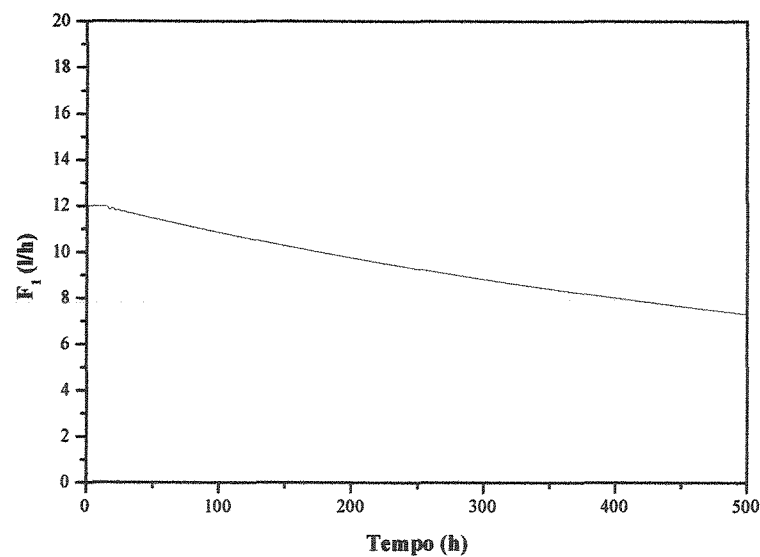


Figura AII.18 – Curva da variável manipulada F_1 , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo ($K_c=0,5 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I=0,13 \text{ h}$ e $\tau_D=0,06 \text{ h}$).

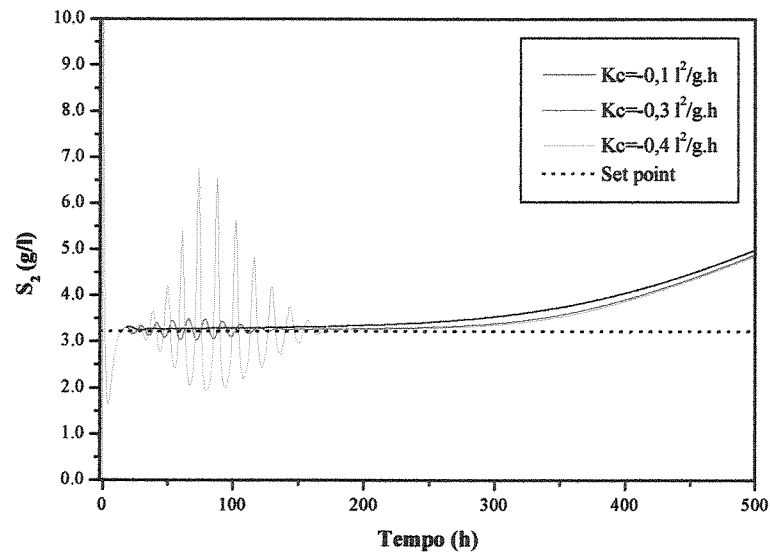
Configuração S_2/F_R 

Figura AII.19 – Curvas de resposta de S_2 diante da ação de um controlador proporcional, mantendo F_R como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

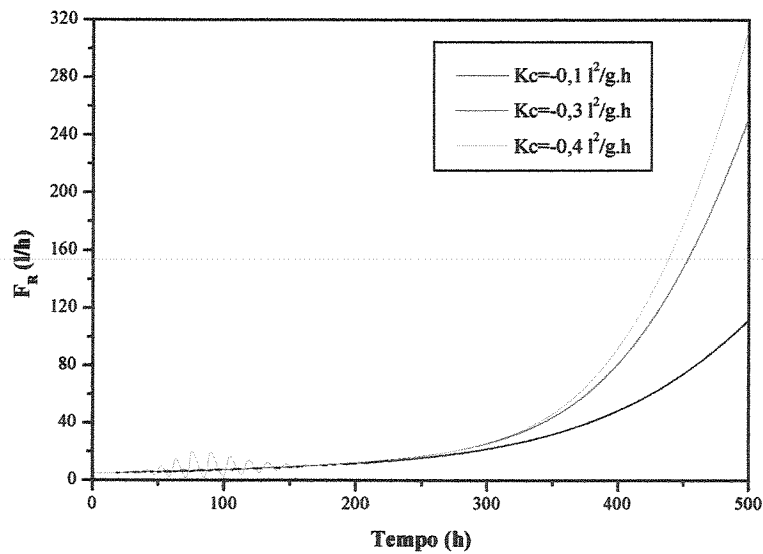


Figura AII.20 – Curvas do comportamento de F_R diante da ação de um controlador proporcional, mantendo a mesma como variável manipulada e sem restrição de magnitude.

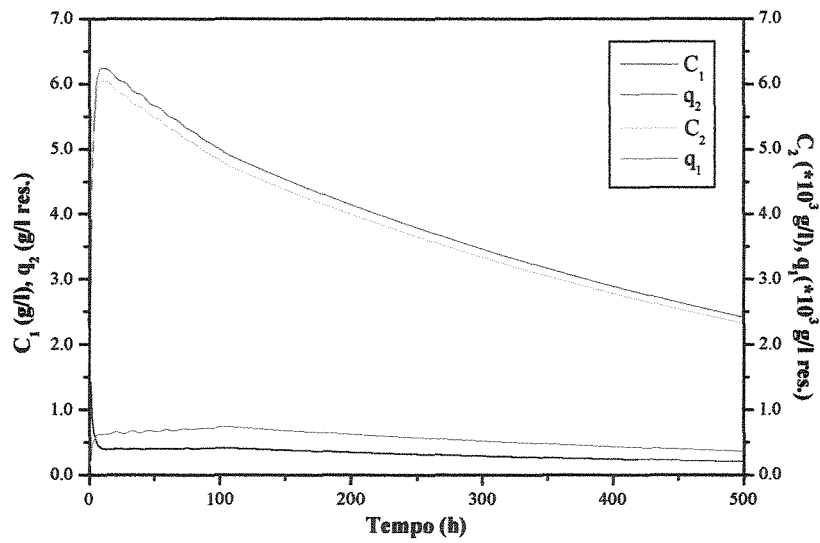


Figura AII.21 – Curvas de resposta das variáveis C_1 , C_2 , q_1 e q_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c = -0,1$ l²/g.h, $\tau_I = 0,08$ h e $\tau_D = 0,08$ h).

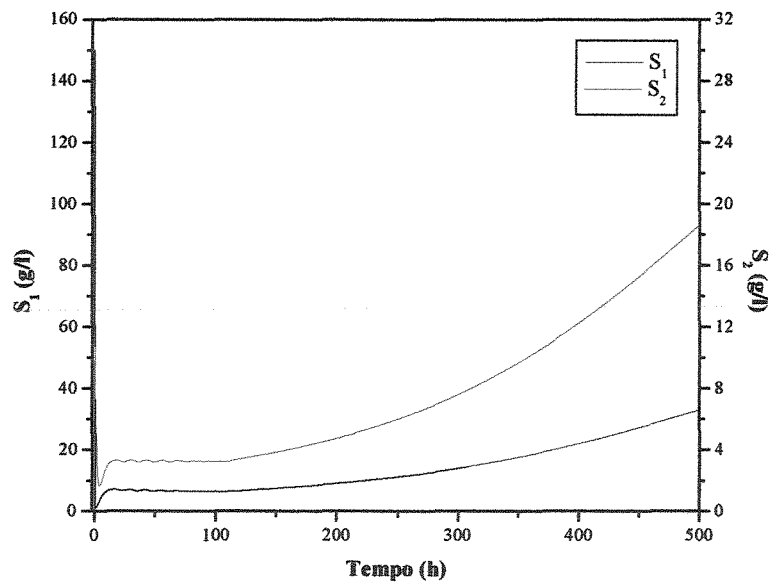


Figura AII.22 – Curvas de resposta das variáveis S_1 e S_2 diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo, mantendo F_R como variável manipulada e com restrição de magnitude ($K_c = -0,1$ l²/g.h, $\tau_I = 0,08$ h e $\tau_D = 0,08$ h).

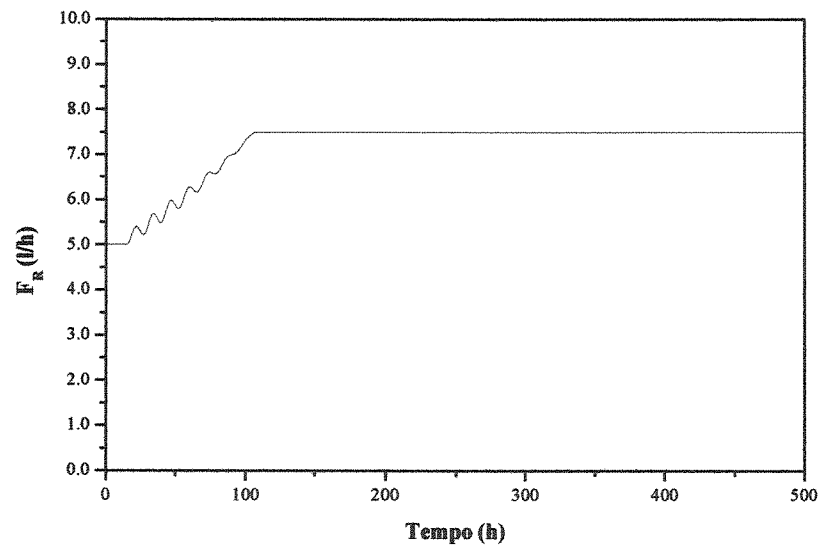


Figura AII.23 – Curva da variável manipulada F_R , com restrição de magnitude, diante da ação de um controlador proporcional-integral-derivativo manipulada ($K_c = -0,1 \text{ l}^2/\text{g.h}$, $\tau_I = 0,08 \text{ h}$ e $\tau_D = 0,08 \text{ h}$).