

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

MARCIO DEMETRIUS MARTINEZ

**DINÂMICA NÃO LINEAR, CAOS E CONTROLE DE UM SISTEMA DE REAÇÃO
QUÍMICA**

Ilha Solteira - SP
2025



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARCIO DEMETRIUS MARTINEZ

**DINÂMICA NÃO LINEAR, CAOS E CONTROLE DE UM SISTEMA DE REAÇÃO
QUÍMICA**

Tese apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Roberto Chavarette.

Ilha Solteira - SP

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvida pela Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

Martinez, Marcio Demetrius.

M385d Dinâmica não linear, caos e controle de um sistema de reação química /
Marcio Demetrius Martinez. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2025
103 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Mecânica dos Sólidos, 2025

Orientador: Fábio Roberto Chavarette
Inclui bibliografia

1. Dinâmica não linear. 2. Caos. 3. Controle. 4. Sistema de reação química.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa apresenta impacto científico e tecnológico ao propor estratégias de controle aplicadas a sistemas dinâmicos não lineares que descrevem reações químicas com comportamento caótico em reatores CSTR. Os resultados contribuem para o avanço do conhecimento em dinâmica, estabilidade e controle de processos químicos, com potencial de aplicação em sistemas industriais e ambientais. O estudo também fortalece a formação de pesquisadores e a integração entre teoria e prática, promovendo inovação, sustentabilidade e inserção científica da UNESP em âmbito nacional e internacional.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research presents scientific and technological impact by proposing control strategies applied to nonlinear dynamical systems that describe chemical reactions exhibiting chaotic behavior in Continuous Stirred-Tank Reactors (CSTRs). The results contribute to advancing knowledge in dynamics, stability, and control of chemical processes, with potential applications in industrial and environmental systems. The study also strengthens the training of researchers and the integration between theory and practice, fostering innovation, sustainability, and the scientific visibility of UNESP at national and international levels.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Dinâmica Não Linear, Caos e Controle de um Sistema de Reação Química

AUTOR: MARCIO DEMETRIUS MARTINEZ

ORIENTADOR: FABIO ROBERTO CHAVARETTE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica, área: Mecânica dos Sólidos pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente



FABIO ROBERTO CHAVARETTE

Data: 01/08/2025 12:17:14-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FABIO ROBERTO CHAVARETTE (Participação Virtual)
Departamento de Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP

Documento assinado digitalmente



FLAVIO ANDRADE FARIA

Data: 01/08/2025 13:49:10-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FLAVIO ANDRADE FARIA (Participação Virtual)
Departamento de Matemática / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Documento assinado digitalmente



AMARILDO TABONE PASCHOALINI

Data: 01/08/2025 14:01:07-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. AMARILDO TABONE PASCHOALINI (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Mecânica / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Documento assinado digitalmente



EDIVALDO ROMANINI

Data: 01/08/2025 12:27:46-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. EDIVALDO ROMANINI (Participação Virtual)
Câmpus de Três Lagoas / Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS

Prof. Dr. LEANDRO JOSE ELIAS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia / Instituto Federal de São Paulo - IFSP



Documento assinado digitalmente

LEANDRO JOSE ELIAS

Data: 01/08/2025 12:52:56-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Ilha Solteira, 01 de agosto de 2025

*Dedico esta tese à minha esposa e filho, Ilma e Gabriel, e aos meus pais,
Waldomiro e Sílvia, que sempre estiveram ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Ao recomeçar e trilhar nesta jornada de pós-graduação, me vejo cercado por uma profunda sensação de gratidão, pois esta tese não teria sido possível sem o apoio e contribuições de tantas pessoas importantes ao meu redor.

Ao professor-orientador, Fábio R. Chavarette, minha sincera gratidão. Agradeço pela ajuda e pelas orientações nestes anos desafiadores. Agradeço também por confiar em mim. Sua visão aguçada e sua humildade facilitaram e tornaram prazeroso para mim trabalhar sob sua orientação e supervisão.

Aos ex-orientadores, professores Marcelo José Saia e José Alberto Cuminato, pelas cartas de recomendação e por continuarem me ajudando.

À minha querida esposa, Ilma, minha fiel ajudadora e incentivadora. Suas palavras e ações de apoio foram de fundamental importância. Você é especial para mim, eu te amo.

Ao meu filho, Gabriel, herança e presente de Jeová.

Aos meus pais, Waldomiro e Sílvia, minha eterna gratidão.

À minha sogra, dona Dalva, por todo o suporte.

À Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul pela concessão do afastamento para capacitação, em especial à Unidade de Naviraí e à gerente Élide pelo apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UNESP de Ilha Solteira (PPGEM), meu agradecimento pela oportunidade e pela cooperação científica.

Ao parceiro, professor Luiz Oreste Cauz, pelas oportunas dicas e incentivo.

Aos professores da banca de qualificação, Gustavo N. Alves Vieira e Wallynsonn A. de Souza, agradeço pelas excelentes sugestões e aconselhamentos.

Aos professores da banca de defesa, agradeço pelas valiosas contribuições acadêmicas e pelo compartilhamento de suas experiências.

Agradeço e me desculpo também a outros que torceram por mim, mas não foram citados nominalmente nesta tese. Obrigado!

Finalmente, o mais importante, à Jeová Deus, pela Sua paciência e por me dar vida, saúde e disposição.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Talvez se possa descrever a situação por dizer-se que Deus é matemático de nível muitíssimo elevado e que Ele usou matemática muito avançada para construir o universo.

Paul A. M. Dirac

RESUMO

Reações químicas frequentemente exibem características de sistemas dinâmicos não lineares devido à variabilidade das grandezas ao longo do tempo, com as taxas dos componentes variando de maneira irregular durante o processo. Partindo do modelo de Michaelis-Menten, que ilustra a não linearidade intrínseca nas reações enzimáticas, esta tese investiga a dinâmica não linear, o caos e o controle do comportamento caótico de um sistema de reações químicas com quatro componentes em um reator contínuo de tanque agitado (em Inglês, Continuous Stirred-Tank Reactor, CSTR). Foram aplicados dois controladores baseados na teoria de realimentação linear ótima, o LQR (Linear Quadratic Regulator) e o método proposto por Rafikov e Balthazar (CRL), ambos assegurando a estabilização assintótica do sistema não linear em malha fechada, conforme demonstrado por uma função de Lyapunov associada à solução da equação de Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB), o que garante estabilidade e supressão do caos. Os resultados numéricos mostram que, sem controle, o sistema apresenta oscilações caóticas com amplitudes variando aproximadamente entre 70–140 para x_1 , 50–120 para x_2 , 0–80 para x_3 e 10–30 para x_4 . Com o uso do controlador LQR e tolerância de 0,1, o tempo médio de convergência foi de 81,0 *u.t.*, reduzindo as oscilações a um ponto estável, enquanto o CRL apresentou desempenho muito superior, estabilizando o sistema em apenas 2,4 *u.t.* para a mesma tolerância. Os experimentos confirmam a eficácia de ambos os métodos em estabilizar o comportamento caótico, direcionando as oscilações para estados estacionários estáveis, embora o CRL tenha se mostrado mais eficiente e rápido, inclusive na presença de incertezas paramétricas, para a matriz de entrada de controle $B = [1 \ 0 \ 0 \ 0]^T$. Esses resultados reforçam o potencial do uso combinado de técnicas de controle ótimo e robusto no tratamento de sistemas químicos multicomponentes com comportamento caótico.

Palavras-chave: dinâmica não linear; caos; controle; sistema de reação química; supressão de caos.

ABSTRACT

Chemical reactions often exhibit characteristics of nonlinear dynamical systems due to the variability of quantities over time, with component rates fluctuating irregularly during the process. Starting from the Michaelis-Menten model, which illustrates the intrinsic nonlinearity in enzymatic reactions, this thesis investigates the nonlinear dynamics, chaos, and control of the chaotic behavior of a chemical reaction system with four components in a Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR). Two controllers based on optimal linear feedback theory were applied: the Linear Quadratic Regulator (LQR) and the method proposed by Rafikov and Balthazar (CRL). Both ensure the asymptotic stabilization of the nonlinear closed-loop system, as demonstrated by a Lyapunov function associated with the solution of the Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB) equation, thereby guaranteeing stability and chaos suppression. Numerical results show that, without control, the system exhibits chaotic oscillations with amplitudes varying approximately between 70–140 for x_1 , 50–120 for x_2 , 0–80 for x_3 , and 10–30 for x_4 . With the LQR controller and a tolerance of 0.1, the average convergence time was 81.0 *t.u.*, reducing the oscillations to a stable point, while the CRL achieved far superior performance, stabilizing the system in only 2.4 *t.u.* for the same tolerance. The experiments confirm the effectiveness of both methods in stabilizing chaotic behavior, driving oscillations toward stable steady states, although the CRL proved to be more efficient and faster, even in the presence of parametric uncertainties, for the control input matrix $B = [1 \ 0 \ 0 \ 0]^T$. These results highlight the potential of combining optimal and robust control techniques to address multicomponent chemical systems with chaotic behavior.

Keywords: nonlinear dynamics; chaos; control; chemical reaction system; chaos suppression.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico da taxa de reação v em relação à concentração $[S]$	30
Figura 2 – Gráfico da concentração $[S]$ em relação ao tempo.	31
Figura 3 – Animação do CSTR	32
Figura 4 – Diagramas de: a) um reator em batelada e b) um CSTR.	32
Figura 5 – Modelo de um CSTR com controle por realimentação.	36
Figura 6 – Diagrama ilustrando as interações e transformações entre as espécies químicas e os intermediários ativados.	39
Figura 7 – Geometria das soluções e classificação dos pontos de equilíbrio de um sistema bidimensional em função de τ , Δ e D no espaço $\tau \times \Delta$	49
Figura 8 – Sistema regulador ótimo.	61
Figura 9 – Fluxograma da síntese do controlador linear ótimo	66
Figura 10 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) e condição inicial (4.2): (a) concentração de x_1 ; (b) de x_2 ; (c) de x_3 ; (d) concentração de x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_1 em função de x_3	70
Figura 11 – Mapas de Poincaré	71
Figura 12 – Dinâmica dos expoentes de Lyapunov.	72
Figura 13 – Diagramas de estabilidade estrutural para $0 \leq x_i \leq 150$ e $u = 0,01i, i = 0, 1, \dots, 20$	74
Figura 14 – Diagrama de bifurcação pelo mecanismo de feedback	76
Figura 15 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) e condição inicial (4.2) com parâmetros incertos e fixos: (a) concentração de x_1 ; (b) de x_2 ; (c) de x_3 ; (d) concentração de x_4 . Retratos de fase: x_2 versus x_1 e (f) x_4 versus x_3	78
Figura 16 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) com e sem incertezas na condição inicial (4.2): (a) concentração de x_1 ; (b) de x_2 ; (c) de x_3 ; (d) concentração de x_4	79
Figura 17 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) e condição inicial (4.2) com controle LQR: (a) concentração x_1 ; (b) concentração x_2 ; (c) concentração x_3 ; (d) concentração x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_4 em função de x_3	84
Figura 18 – Sinal de controle LQR.	85
Figura 19 – Tempo de convergência do controle LQR. (a) tempo de convergência vs tolerância. (b) média dos tempos de convergência vs tolerância.	85
Figura 20 – Dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com controle CRL: (a) concentração x_1 ; (b) concentração x_2 ; (c) x_3 ; (d) x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_4 em função de x_3	87
Figura 21 – Sinal de controle CRL.	88

Figura 22 – Tempo de convergência do controle CRL. (a) tempo de convergência vs tolerância. (b) média dos tempos de convergência vs tolerância.	89
Figura 23 – Controle CRL na dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com incertezas nos parâmetros: (a) concentração x_1 ; (b) concentração x_2 ; (c) concentração x_3 ; (d) concentração x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_4 em função de x_3	90
Figura 24 – Controles LQR (azul) e CRL (vermelho) com parâmetros fixos, condição inicial (4.2), e B dada em (5.1).	92
Figura 25 – Sinal de Controle LQR (azul) e CRL (vermelho) com parâmetros fixos.	93
Figura 26 – Controles LQR (verde) CRL (magenta) na dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com incertezas nos parâmetros. Ponto de equilíbrio $x^* = [129,6329 \ 116,5971 \ 0,2369 \ 5,2721]^T$. Matriz de ganho $K = [1,6128 \ 1,0254 \ -0,3380 \ 3,0948]$	94
Figura 27 – Controles LQR (verde) CRL (magenta) na dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com incertezas nos parâmetros. Ponto de equilíbrio $x^* = [114,4556 \ 91,3018 \ 0,1839 \ 9,3454]^T$. Matriz de ganho $K = [1,6125 \ 0,8141 \ -0,2036 \ 2,5850]$	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Taxas de reação para diferentes reações químicas envolvendo as espécies X_1, X_2, X_3 e X_4 , com as taxas de reação expressas em termos das concentrações x_1, x_2, x_3 e x_4 e das constantes k_i e K	40
Tabela 2 – Tabela de unidades	41
Tabela 3 – Classificação dos pontos de equilíbrio de sistemas lineares	49
Tabela 4 – Relação entre o espectro de Lyapunov e a natureza dos atratores em sistemas dinâmicos de ordem quatro.	57
Tabela 5 – Parâmetros incertos	77
Tabela 6 – Parâmetros incertos na condição inicial	79
Tabela 7 – Comparação entre ponto de equilíbrio e ganho LQR nos casos nominal e com incertezas.	91
Tabela 8 – Tempos de convergência para diferentes tolerâncias e a média	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CSTR	Reator Contínuo de Tanque Agitado
CRL	Controle de Realimentação Linear
BSTR	Reator Tanque em Batelada
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDO's	Equações Diferenciais Ordinárias
FFT	“Fast Fourier Transform” (Transformada Rápida de Fourier)
HAM	Método de Homotopia Assistido
HJB	Hamilton-Jacobi-Bellman
LQR	Controle Regulador Quadrático Linear
LTI	“Linear Time-Invariant” (Linear Invariante no Tempo)
LEs	“Lyapunov Exponents” (Expoentes de Lyapunov)
MATLAB	Software que significa “MATrix LABoratory” (Laboratório de Matrizes)
OGY	Controle Ott-Grebogi-Yorke
PID	“Proportional, Integral, and Derivative” (Controlador Proporcional, Integral e Derivativo)
SDRE	Equação de Riccati Dependente do Estado

LISTA DE SÍMBOLOS

$A, A(t)$	matriz dos parâmetros do sistema
$A_{ij}(t)$	elementos da matriz $A(t)$
A^T	a transposta da matriz A
$[A]$	representa a concentração da espécie química A
$4-D$	dimensão quatro
D_{KY}	dimensão de Kaplan-Yorke
$Df, J(\cdot)$	matriz jacobiana de f ou jacobiana calculada no ponto
∂	operador de derivada parcial
f	denota um campo vetorial n -dimensional
I, I_n	matriz identidade de ordem n
J	índice de desempenho
\tilde{J}	funcional
ω	velocidade angular
$\mathcal{O}(\cdot)$	ordem de
\mathbb{R}^n	espaço euclidiano n -dimensional, $\mathbb{R} \times \mathbb{R} \times \dots \times \mathbb{R}$
t	tempo ou instante t em unidades adimensionais
T	relativo a período ou extremo superior de um intervalo
$u.t.$	unidade(s) de tempo
u	termo de controle
u_f	controlador <i>feedforward</i>
u_t	controlador <i>feedback</i>
$V^{(n)}(t)$	representa o volume da hipersfera (ou seja, a “esfera” no espaço de fase) de dimensão n no instante t
v^T	o transposto do vetor v ;

x	denotam vetores de estados n –dimensional
$\frac{dx}{dt}, \dot{x}$	denotam a derivada de vetores de estados n –dimensional
x_0	condição inicial n –dimensional
x^*	ponto de equilíbrio n –dimensional
α_j	relativo à parte real de um autovalor
β_j	relativo à parte imaginária de um autovalor
ϵ	tolerância ou critério de convergência
Γ	vizinhança
λ, λ_j	autovalores
Λ, Λ_j	expoentes de Lyapunov
μ	conjunto de variação de parâmetros
$\ \cdot\ $	norma euclidiana em \mathbb{R}^n
\gg	muito maior que
\ll	muito menor que
\equiv	é chamado de “definição” ou “identidade”

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	METODOLOGIA DA PESQUISA	20
1.1.1	Modelagem Matemática	21
1.1.2	Análise de Estabilidade	22
1.1.3	Controle de Sistemas Dinâmicos	23
1.1.4	Simulação Numérica e Resultados	23
1.2	OBJETIVOS	24
1.2.1	Objetivos Gerais	24
1.2.2	Objetivos Específicos	24
1.3	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	25
1.4	CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA	25
1.5	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	25
2	REAÇÕES QUÍMICAS	27
2.1	MODELO DE MICHAELIS-MENTEN	28
2.1.1	Significado físico dos parâmetros	29
2.2	REATORES CONTÍNUOS DE TANQUE AGITADO	30
2.3	BALANÇO DE MASSA PARA UM CSTR	32
2.3.1	Conversão fracionária em CSTRs	34
2.4	MODELO DE UM CSTR COM 4 ESTADOS	35
2.4.1	Modelo dinâmico	37
2.4.1.1	Modelo químico e matemático	37
3	CONCEITOS DE DINÂMICA NÃO LINEAR, CAOS E CONTROLE	43
3.1	SISTEMAS DINÂMICOS	43
3.1.1	Sistemas conservativos e dissipativos	45
3.2	ESTABILIDADE DE SISTEMAS DINÂMICOS	45
3.2.1	Ponto de equilíbrio e estabilidade no sentido de Lyapunov	46
3.2.2	Sistemas lineares e classificação no plano de fases	47
3.3	APROXIMAÇÃO DE SISTEMAS DINÂMICOS GERAIS - LINEARIZAÇÃO	50
3.3.1	Dois Teoremas Locais para Sistemas Não Lineares	51
3.3.1.1	Teorema de Hartman-Grobman	51
3.3.1.2	Teorema das variedades hiperbólicas	52
3.3.2	Pontos de equilíbrio hiperbólicos e a relação entre o sistema não linear e o linearizado	52
3.4	DINÂMICA CAÓTICA	53
3.4.1	Seção e mapa de Poincaré	54

3.4.2	Atratores estranhos	54
3.4.3	Expoentes de Lyapunov	55
3.4.4	Dimensão fractal - conjectura de Kaplan-Yorke	57
3.5	BIFURCAÇÕES E ESTABILIDADE ESTRUTURAL	58
3.6	CONTROLE DE CAOS	59
3.6.1	Teoria do controle regulador quadrático linear - LQR	60
3.6.2	Controle de realimentação linear - CRL	63
4	DINÂMICA E CAOS DO SISTEMA DE REAÇÃO QUÍMICA	67
4.1	DINÂMICA E CAOS	67
4.2	DIAGRAMA DE ESTABILIDADE ESTRUTURAL, BIFURCAÇÃO E INCERTEZAS NOS PARÂMETROS	72
4.2.1	Diagrama de estabilidade estrutural	73
4.2.2	Bifurcação pelo mecanismo de feedback	75
4.2.3	Quantificação de incertezas nos parâmetros cinéticos	75
4.2.4	Incertezas na condição inicial	77
5	CONTROLE PARA O SISTEMA DE REAÇÃO QUÍMICA	81
5.1	CONTROLE PARA O SISTEMA DE REAÇÃO QUÍMICA	81
5.2	APLICAÇÃO DO MÉTODO LQR E SIMULAÇÃO NUMÉRICA	82
5.3	APLICAÇÃO DO CONTROLE CRL E SIMULAÇÃO NUMÉRICA	85
5.3.1	Aplicação do controle CRL com incertezas nos parâmetros	88
5.4	COMPARANDO OS CONTROLES SEM INCERTEZAS NOS PARÂME- TROS	91
5.5	COMPARANDO OS CONTROLES COM INCERTEZAS NOS PARÂME- TROS	93
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	96
6.1	CONCLUSÕES	96
6.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	97
	REFERÊNCIAS	98
	APÊNDICE A PRODUÇÃO ACADÊMICA	103
A.1	PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS	103
A.2	APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS	103
A.3	PRODUÇÃO ACADÊMICA	103

1 INTRODUÇÃO

Reatores desempenham um papel central em numerosos processos químicos em diversas indústrias, incluindo plantas petroquímicas, indústria farmacêutica, síntese de polímeros e produção de fertilizantes. O projeto de um reator envolve o cálculo do balanço de massa entre reagentes e produtos, compreensão da cinética de reação, consideração de temperatura, pressão e outros fatores críticos para alcançar redução de custos e otimização de processos industriais modernos (Salmi; Mikkola; WÄrnä, 2019). Avanços recentes em modelagem matemática, computação e teoria de controle facilitaram o desenvolvimento de modelos cinéticos mais sofisticados, possibilitando a construção e operação de reatores altamente eficientes (Zendehboudi; Rezaei; Lohi, 2018).

Reações químicas frequentemente exibem características de sistemas dinâmicos não lineares devido à natureza inconstante das variáveis envolvidas ao longo do tempo, com as taxas dos componentes apresentando variações irregulares durante o processo. Além disso, evidências experimentais apoiam a existência de comportamento caótico em sistemas de reação química, especialmente em processos reversíveis e autocatalíticos envolvendo intermediários e produtos reativos (Katsanikas; Agaoglou; Montoya, 2022). Este comportamento é análogo ao observado em sistemas mecânicos (Vicente; Chavarette; Roéfero, 2019). Portanto, o desenvolvimento de sistemas de controle e estabilização para esses processos torna-se crucial no contexto de reatores químicos.

A estabilização de sistemas não lineares que exibem comportamento complexo ou caótico tem sido objeto de análise nos últimos anos. Especificamente, o uso de controladores não lineares para regular reatores químicos é uma tarefa clássica para engenheiros de processos. O controle de reatores tem sido alcançado com sucesso usando linearizadores entrada-saída (Alshammari; Mahyuddin; Jerbi, 2018), controladores preditivos (Zhang; Wu; Gao, 2017), controladores adaptativos (Vaidyanathan; Lien, 2017), controladores fuzzy (Bahita; Belarbi, 2018), controladores PID lineares (Baruah; Dewan, 2005), redes neurais e controladores ótimos (Bahita; Belarbi, 2003).

Cada uma dessas estratégias apresenta vantagens e limitações. Os linearizadores entrada-saída exigem modelagem precisa e podem perder desempenho diante de incertezas. Os controladores preditivos oferecem robustez e boa performance em regimes complexos, embora demandem elevado custo computacional. Abordagens adaptativas e fuzzy são flexíveis, mas a implementação prática tende a ser mais complexa e sensível à escolha de parâmetros. Os controladores PID, por sua vez, destacam-se pela simplicidade e ampla utilização industrial, embora apresentem desempenho limitado em sistemas fortemente não lineares ou caóticos. Já os métodos baseados em redes neurais são promissores, porém

exigem grande quantidade de dados para treinamento, além de apresentarem desafios quanto à interpretabilidade.

Entre as abordagens mencionadas, destaca-se a teoria de controle ótimo, considerando cenários sem restrições externas. O aprimoramento da operação do reator e a necessidade de implementar trajetórias operacionais ótimas, caracterizadas por produtividade máxima e custos operacionais reduzidos, deram origem ao problema de rastreamento de trajetória (Yong-Quan; Hong-Xing, 2014), no qual abordagens de controle ótimo têm demonstrado sucesso (Ghadipasha *et al.*, 2017). Na abordagem de controle ótimo, técnicas hamiltonianas têm sido aplicadas a processos não lineares (Nik; Shateyi, 2013), exigindo o desenvolvimento de equações para incorporar restrições não lineares e formular uma função objetivo apropriada. Para obter um controle para a tarefa desejada, a teoria de controle ótimo comumente utiliza o princípio do máximo (ou mínimo) de Pontryagin (1908-1988) para encontrar a estratégia de controle mais favorável (Kamalapurkar *et al.*, 2018). Esta abordagem apresenta uma estratégia viável para transicionar um sistema dinâmico de um estado para outro, especialmente quando há restrições nas variáveis de estado e nos controles de entrada.

Os projetos de controle englobam estratégias voltadas para estabilizar um sistema instável em um ponto de equilíbrio ou em uma órbita periódica. Nos últimos anos, tem sido observado um interesse significativo no controle de sistemas não lineares que exibem comportamento instável, levando à discussão de diversas técnicas. Entre as estratégias de controle de feedback, uma das mais populares é o método de Ott-Grebogi-Yorke (OGY), introduzido na década de 1990 por Ott *et al.* (Ott; Grebogi; Yorke, 1990). O método OGY baseia-se no princípio de que pequenas perturbações podem exercer um impacto significativo na dinâmica caótica de um sistema. A ideia central envolve a introdução de uma pequena perturbação controlada, por meio de um sinal de feedback, para estabilizar ou controlar a órbita caótica desejada. Movimentos periódicos instáveis são identificados examinando pontos próximos entre duas iterações sucessivas no mapa de Poincaré do sistema.

Outro método para estabilizar sistemas caóticos foi proposto por Sinha *et al.* (Sinha; Henrichs; Ravindra, 2000), que utiliza a transformada de Lyapunov Floquet. Este método permite direcionar o movimento caótico para uma trajetória periódica desejada ou ponto fixo linearizando as equações que descrevem o erro entre as trajetórias atual e desejada. Outra técnica, proposta por Rafikov e Balthazar (Rafikov; Balthazar, 2007), visa encontrar condições que garantam a aplicação de controle linear em sistemas não lineares. Neste enfoque, o controle e a sincronização de sistemas caóticos são alcançados por meio do uso de um controlador de realimentação linear. A proposta delineia explicitamente uma metodologia para minimizar o funcional para a equação de Hamilton-Jacobi-Bellman usando uma função de Lyapunov adequada.

Existem dois tipos de problemas na teoria do controle. No primeiro, a função de controle $u(t)$ é determinada como uma função do tempo. Em outras palavras, a função de controle ótima define uma trajetória ótima correspondente a uma condição inicial específica do sistema. No segundo tipo, a função de controle $u(t, x)$ depende tanto do tempo quanto das variáveis de estado. Esse tipo de controle é denominado controle de feedback ou síntese de controle e pode ser aplicado a qualquer condição inicial. Quando as variáveis do sistema se desviam do regime desejado, o controle ótimo estabiliza a trajetória em torno da trajetória desejada e minimiza a função que representa os desvios quadráticos dessa trajetória. Essa técnica de controle tem sido aplicada com sucesso em diversas áreas, incluindo sistemas de transporte (Chavarette *et al.*, 2011b), controle de vibração não linear (Chavarette *et al.*, 2011a) e outros (Chavarette *et al.*, 2009).

Além dessas abordagens, o controle LQR também desempenha um papel significativo na estabilização de sistemas caóticos. O LQR é um método amplamente utilizado na teoria de controle que otimiza o desempenho de sistemas lineares sujeitos a ruídos ou perturbações, minimizando uma função quadrática do estado e da entrada do sistema. Sua aplicação em sistemas não lineares, incluindo aqueles com comportamento caótico, pode proporcionar estabilidade robusta e melhor controle sobre o comportamento dinâmico do sistema (Faruk *et al.*, 2013).

Nesta aplicação metodológica, são utilizados controladores para a concentração no tanque de um reator CSTR com quatro variáveis de estado, proposto por Killory *et al.* (Killory; Rossler; Hudson, 1987). Primeiramente, o controlador LQR é utilizado no projeto de controle ótimo. O modelo do CSTR é extraído e, devido às não linearidades, é linearizado. Assim, obtêm-se as equações de espaço de estados para o reator CSTR. Na sequência, aplica-se o controle CRL, desenvolvido por Rafikov e Balthazar (Rafikov; Balthazar, 2007), e realiza-se a comparação com o LQR.

O objetivo principal deste trabalho é propor a aplicação de controle linear ótimo para estabilizar e regular o comportamento caótico de reações químicas em um reator CSTR, modelado como um sistema dinâmico com quatro componentes. Para isso, são analisadas duas estratégias de controle: os controles LQR e CRL, escolhidos por sua formulação sistemática, simplicidade de implementação e capacidade de lidar com incertezas paramétricas.

Como objetivos secundários, busca-se:

- Avaliar o desempenho do LQR e do CRL na estabilização do sistema em diferentes condições iniciais e paramétricas;
- Investigar a robustez das estratégias frente a perturbações constantes e variações nos parâmetros cinéticos;
- Comparar o tempo de estabilização e a supressão de transientes entre os dois

métodos;

- Verificar a eficácia dos controladores na presença de comportamento hipercaótico, caracterizado por múltiplos expoentes de Lyapunov positivos;
- Validar os resultados por meio de simulações numéricas e análise da dinâmica do sistema no espaço de fases.

De forma mais sistematizada, os objetivos gerais e específicos desta pesquisa são apresentados na seção 1.2.

A pesquisa é essencial e está em ascensão, devido à necessidade de desenvolver e aplicar métodos que regulem o comportamento caótico no modelo não linear derivado do CSTR de reações químicas com quatro variáveis de estado. Sistemas caóticos são dinâmicos e se destacam pela alta sensibilidade às condições iniciais. Essa sensibilidade elevada infunde instabilidade ao sistema não linear, resultando em uma resposta suscetível a perturbações imprevisíveis. Esse traço característico dos sistemas caóticos é frequentemente conhecido como ‘efeito borboleta’, conceito formulado por Edward Lorenz em 1963 através de equações matemáticas. Na prática, controlar tais sistemas envolve o desenvolvimento de estratégias de controle de feedback de estado para estabilizar o sistema próximo a pontos de equilíbrio instáveis. Nesse cenário, diversas técnicas de controle podem ser aplicadas, cada uma com suas particularidades e resultados específicos. A demanda por controle de sistemas dinâmicos caóticos está crescendo nas áreas aplicadas, especialmente quando esses sistemas representam fenômenos naturais que exigem sistemas de controle cada vez mais robustos.

Os resultados numéricos foram obtidos através do software MATLAB® R2023a.

1.1 METODOLOGIA DA PESQUISA

Este trabalho apresenta um estudo rigoroso sobre a estabilidade, o controle e o comportamento caótico de sistemas dinâmicos não lineares, com ênfase em um sistema derivado de um CSTR, representado por quatro variáveis de estado que descrevem sua dinâmica. As equações que o governam refletem os comportamentos característicos de sistemas de reação e são expressas na forma de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs).

A metodologia adotada concentrou-se em quatro etapas: (i) apresentação da modelagem matemática do sistema não linear de quatro estados oriundo do CSTR; (ii) análise da estabilidade e do comportamento dinâmico, incluindo a identificação de possíveis bifurcações e o cálculo de expoentes de Lyapunov; (iii) implementação de controladores para estabilização do sistema; (iv) utilização de métodos numéricos e simulações no MATLAB.

1.1.1 Modelagem Matemática

A modelagem matemática do sistema dinâmico não linear foi previamente desenvolvida por Killory et al. (Killory; Rossler; Hudson, 1987) e, posteriormente, por R. Aguilar-López (Aguilar-López, 2018), que expandiu o modelo dinâmico original de 1987 ao incluir a variável de controle u . Essa modificação permitiu que o modelo representasse um sistema com controle por realimentação, típico em um CSTR. O controle u foi associado à diferença entre as concentrações internas e as concentrações de entrada do sistema, representando um método de ajuste para estabilizar ou suprimir o comportamento caótico, e constitui a base para este estudo.

Em 1987, Killory, Rossler e Hudson formularam um modelo de reação química de quatro variáveis que descreve a dinâmica de um sistema não linear complexo. O modelo original consistia nas seguintes equações diferenciais que governam a evolução temporal das concentrações de quatro estados x_1, x_2, x_3 e x_4 :

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= d_0 + k_8 x_4 - k_1 \frac{x_1 x_2}{x_1 + K} - k_2 \frac{x_1 x_3}{x_1 + K} \\
 \dot{x}_2 &= k_3 x_1 + k_4 x_2 + k_9 x_4 - k_5 \frac{x_2}{x_2 + K} \\
 \dot{x}_3 &= d_1 + k_6 x_1 x_3 - k_7 x_3 \\
 \dot{x}_4 &= (k_{10} - k_8 - k_9) x_4 - k_{11} \frac{x_3 x_4}{x_4 + K}
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Essas equações descrevem as interações complexas entre as concentrações de reagentes e produtos em um sistema de reação química. No Capítulo 2, são apresentadas as informações referentes ao significado físico das variáveis de estado x_i e dos parâmetros d_i, k_i e K .

Além disso, esse modelo foi objeto de uma análise aprofundada no trabalho de Martinez e Chavarette (Martinez; Chavarette, 2025b), que explora seu comportamento hipercaótico em cenários com incertezas nos parâmetros do sistema. Tal abordagem evidencia a sensibilidade do modelo frente a pequenas perturbações e reforça sua relevância como estudo de caso em estratégias avançadas de controle de sistemas dinâmicos não lineares.

Em 2018, R. Aguilar-López estendeu esse modelo ao incorporar uma variável de controle u , permitindo a implementação de um controle por realimentação em um CSTR. A nova formulação do sistema introduz termos de controle, ajustando as equações para representar a diferença entre as concentrações internas e as concentrações de entrada. O novo sistema é descrito pelas seguintes equações:

$$\dot{x}_1 = d_0 + k_8 x_4 - k_1 \frac{x_1 x_2}{x_1 + K} - k_2 \frac{x_1 x_3}{x_1 + K} + (x_{1,in} - x_1) u$$

$$\begin{aligned}
\dot{x}_2 &= k_3x_1 + k_4x_2 + k_9x_4 - k_5\frac{x_2}{x_2 + K} + (x_{2,in} - x_2)u \\
\dot{x}_3 &= d_1 + k_6x_1x_3 - k_7x_3 + (x_{3,in} - x_3)u \\
\dot{x}_4 &= (k_{10} - k_8 - k_9)x_4 - k_{11}\frac{x_3x_4}{x_4 + K} + (x_{4,in} - x_4)u
\end{aligned} \tag{1.2}$$

Aqui, u representa a variável de controle que pode ser manipulada para influenciar o comportamento do sistema, controlando a entrada e saída dos estados x_1, x_2, x_3 e x_4 . Este controle é vital para aplicações práticas onde o comportamento caótico do sistema deve ser estabilizado ou suprimido. A adição do termo de controle u permite a utilização de estratégias de controle de realimentação, possibilitando o ajuste dinâmico das concentrações em resposta às variações observadas no processo.

A inclusão da variável de controle u transforma o modelo original em um sistema controlável, permitindo a implementação de estratégias de controle por realimentação. Essa modificação é particularmente relevante em aplicações práticas, como em reatores contínuos (CSTR), onde o comportamento caótico pode comprometer a estabilidade e a eficiência do processo. O controle u atua diretamente sobre as diferenças entre as concentrações internas e as concentrações de entrada, possibilitando ajustes dinâmicos em tempo real.

Os modelos apresentados, fundamentados nos balanços de massa e energia do CSTR e nas equações cinéticas da reação química, já foram validados na literatura e serão utilizados diretamente nas simulações e análises desta pesquisa. Além disso, R. Aguilar-López (Aguilar-López, 2018) propôs uma estratégia de controle não linear baseada na formulação de Euler-Lagrange, inserida no contexto da teoria de controle ótimo, com o objetivo de suprimir o comportamento caótico do sistema. Os resultados obtidos demonstraram a eficácia da abordagem na estabilização do modelo, eliminando oscilações indesejadas e reforçando sua relevância como plataforma de testes para diferentes metodologias de controle.

Diante disso, a presente tese dá continuidade a essas investigações, explorando novas estratégias de controle, como o Regulador Linear Quadrático (LQR) e o Controle por Realimentação Linear (CRL), aplicadas ao mesmo sistema dinâmico. A análise comparativa dessas abordagens visa contribuir para o desenvolvimento de técnicas mais robustas e eficientes no controle de sistemas não lineares complexos.

1.1.2 Análise de Estabilidade

Na segunda fase da pesquisa, a análise de estabilidade é conduzida de forma detalhada. A estabilidade local é determinada através da linearização do sistema ao redor dos pontos de equilíbrio, com o uso da função `eig` do MATLAB para o cálculo dos autovalores da matriz Jacobiana. Além disso, a estabilidade de Lyapunov é investigada utilizando a função `lyap` para resolver equações de Lyapunov na forma padrão. Adicionalmente, uma

análise de bifurcação é conduzida para determinar regiões no espaço de parâmetros onde ocorrem mudanças qualitativas no comportamento do sistema. Essa análise baseia-se no mecanismo de *feedback*, também conhecido como realimentação, um processo em que uma parte da saída de um sistema é retornada e usada para influenciar a entrada do sistema, com o objetivo de ajustar o comportamento do sistema. As funções `ode45` e `ode15s` são utilizadas para integrar as equações diferenciais e tratar a rigidez do sistema durante essas análises. O comportamento caótico é investigado com a análise dos expoentes de Lyapunov, sendo o método de Wolf aplicado para o cálculo. A obtenção de um expoente de Lyapunov positivo confirma a presença de caos no sistema. A dinâmica caótica é ainda examinada por meio de mapas de Poincaré e diagramas de fase.

1.1.3 Controle de Sistemas Dinâmicos

Controladores são projetados com o objetivo de estabilizar o sistema em torno dos pontos de equilíbrio desejados. As abordagens consideradas incluem:

A técnica de controle LQR é implementada por meio da função `lqr` do MATLAB, com foco no projeto de ganhos ótimos para a minimização de uma função de custo quadrática. São analisados cenários sem incertezas e com incertezas paramétricas, de modo a avaliar a robustez do controlador frente a variações nos parâmetros do sistema.

A estratégia de controle por realimentação linear de estados é implementada considerando que os estados medidos ou inferidos do sistema são utilizados diretamente no cálculo da ação de controle. Essa abordagem caracteriza mecanismos de feedback, nos quais informações do próprio sistema influenciam sua dinâmica. A análise do comportamento considera dois cenários: (i) ausência de incertezas e (ii) presença de incertezas paramétricas, possibilitando a avaliação da robustez do controlador.

Por fim, a robustez dos controladores é analisada por meio de variações nos parâmetros do sistema. As simulações investigam como pequenas incertezas afetam o comportamento dinâmico, utilizando tanto o controle LQR quanto o CRL. Essa análise também considera a ocorrência de bifurcações e sua influência sobre a estabilidade estrutural do sistema.

1.1.4 Simulação Numérica e Resultados

Realizam-se simulações numéricas extensivas utilizando o MATLAB. As funções `ss` e `step` são empregadas para modelar e analisar as respostas temporais dos estados do sistema. Estas simulações permitem visualizar de forma clara as transições dinâmicas do sistema, incluindo sua resposta a perturbações e ações de controle. Os resultados são apresentados por meio de gráficos temporais, diagramas de fase e mapas de Poincaré, facilitando a identificação de comportamentos caóticos e de estabilidade.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

- Estudar a dinâmica não linear do sistema extraído do CSTR de reações químicas, composto por quatro variáveis de estado, proposto por Killory et al. (Killory; Rossler; Hudson, 1987) e R. Aguilar-López (Aguilar-López, 2018).
- Controlar/estabilizar as oscilações caóticas do sistema.
- Analisar a influência dos parâmetros incertos na estabilidade do sistema.
- Compreender as condições sob as quais os padrões de comportamento do sistema podem mudar qualitativamente, através do estudo de bifurcações e estabilidade estrutural.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Obter o modelo matemático do reator CSTR considerado, destacando as equações diferenciais que descrevem sua dinâmica não linear.
- Determinar e analisar os pontos de equilíbrio do sistema, avaliando suas condições de estabilidade e identificando a presença de comportamentos caóticos ou hipercaóticos.
- Simular computacionalmente os diversos comportamentos dinâmicos do sistema, justificando a ocorrência de caos e caracterizando o regime dinâmico por meio de ferramentas adequadas (ex.: expoentes de Lyapunov, retratos de fase, mapas de Poincaré).
- Aplicar técnicas de controle baseadas nos métodos LQR e no controle por realimentação linear proposto por Rafikov e Balthazar (Rafikov; Balthazar, 2007), investigando sua eficácia na estabilização do sistema.
- Analisar a estabilidade do sistema sob variações de parâmetros, avaliando a robustez e o desempenho dos controladores frente a incertezas.
- Investigar como as incertezas paramétricas afetam bifurcações e estabilidade estrutural, buscando quantificar e minimizar tais efeitos de modo a melhorar a previsibilidade e o controle do processo químico.
- Utilizar o software MATLAB para realizar simulações computacionais abrangendo desde a obtenção do modelo, análise da dinâmica do sistema e caracterização do caos, até a implementação e avaliação da robustez das estratégias de controle propostas.

1.3 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

Esta pesquisa se concentra exclusivamente no estudo do sistema derivado do CSTR de reações químicas, caracterizado por quatro variáveis de estado com múltiplos parâmetros. O escopo inclui simulações computacionais, desenvolvimento de estratégias de controle e avaliação da eficiência do controlador diante da introdução de incertezas nos parâmetros do sistema. Resultados experimentais e pesquisas empíricas não serão abordados nesta investigação.

1.4 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Através dos resultados obtidos, esta tese contribui com os seguintes aspectos:

- Investigação do comportamento dinâmico de um sistema de reação química derivado de um CSTR, com quatro variáveis de estado.
- Aplicação de estratégias de controle para lidar com a imprevisibilidade dos parâmetros incertos no sistema.
- Contribuição para o entendimento das complexidades dos sistemas de reação química não lineares e caóticos.
- Fornecimento de *insights* valiosos para aplicações práticas em controle de processos químicos.
- Potencial destas estratégias para aplicação em sistemas de reações químicas multi-componentes com multiparâmetros e contribuição para o desenvolvimento e controle de processos industriais utilizando reatores de fluxo contínuo.
- Demonstração do desempenho satisfatório dessas metodologias através de experimentos numéricos.

1.5 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese está organizada em seis capítulos, além de um apêndice, conforme descrito a seguir:

- **Capítulo 1 - Introdução:** São apresentados a metodologia, os objetivos, as delimitações e contribuições da pesquisa.

- **Capítulo 2 - Reações Químicas:** É realizada uma revisão sobre o modelo de Michaelis-Menten, reatores químicos e o balanço de massa para um CSTR, culminando na apresentação do modelo principal de estudo, advindo de um CSTR com quatro estados.
- **Capítulo 3 - Conceitos de Dinâmica Não Linear, Caos e Controle:** São discutidos os conceitos de sistemas dinâmicos de tempo contínuo e de controle, que constituem a base teórica utilizada no desenvolvimento desta tese.
- **Capítulo 4 - Dinâmica e Caos do Sistema de Reação Química:** É analisada a dinâmica do sistema não linear e seu comportamento hipercaótico.
- **Capítulo 5 - Controle para o Sistema de Reação Química:** São aplicados e comparados o controle LQR e o controle com realimentação linear (CRL), desenvolvido por Rafikov e Balthazar (Rafikov; Balthazar, 2007).
- **Capítulo 6 - Conclusões:** São apresentadas as conclusões finais sobre os resultados obtidos, bem como sugestões de trabalhos futuros.
- **Apêndice A - Produção Acadêmica:** É apresentado o registro da produção acadêmica desenvolvida ao longo do período de 2024 a 2025, incluindo publicações, apresentações em eventos e demais contribuições científicas.

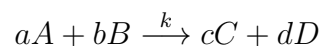
2 Reações Químicas

A compreensão e o controle das reações químicas constituem elementos fundamentais não apenas para a química teórica, mas também para uma ampla gama de aplicações industriais e biológicas. Desde os modelos clássicos até os fenômenos mais complexos e não lineares, a investigação das reações químicas revela uma diversidade significativa de comportamentos dinâmicos e fenômenos não triviais. Este capítulo aborda diversos aspectos das reações químicas, iniciando com o modelo de Michaelis-Menten, que descreve a cinética enzimática essencial à compreensão de processos biológicos fundamentais. Na sequência, é introduzido um modelo químico com quatro variáveis de estado, aplicado a um reator tanque agitado continuamente, com ênfase no balanço de massa fundamental e na modelagem detalhada do sistema, evidenciando a complexidade e a versatilidade desses reatores em contextos industriais e laboratoriais. A variedade de fenômenos observados em reações químicas reflete não apenas a complexidade intrínseca dos sistemas, mas também as oportunidades para o avanço do entendimento e da aplicação das ciências químicas.

De acordo com L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019), em 1864, C.M. Guldberg (1836-1902) e P. Waage (1833-1900) propuseram a lei que governa a variação temporal da concentração de uma substância numa reação química. A *Lei de Guldberg-Waage*, também conhecida como *Lei da Ação das Massas*, estabelece que a velocidade com que varia a concentração de uma determinada substância é proporcional ao produto das concentrações molares dos reagentes, elevadas a expoentes iguais aos respectivos coeficientes do balanceamento dessa reação.

Contudo, é importante destacar que essa relação é estritamente válida apenas para reações elementares, nas quais o mecanismo ocorre em uma única etapa. Em reações mais complexas, compostas por múltiplas etapas intermediárias, os expoentes na equação de velocidade não necessariamente coincidem com os coeficientes estequiométricos, pois a velocidade é determinada pelo mecanismo detalhado da reação.

Para a variação da concentração dos reagentes (A e B) e dos produtos (C e D) na reação:



em que:

- 1) Para A : $\frac{d[A]}{dt} = -ak[A]^a[B]^b$
- 2) Para B : $\frac{d[B]}{dt} = -bk[A]^a[B]^b$
- 3) Para C : $\frac{d[C]}{dt} = ck[A]^a[B]^b$

$$4) \text{ Para } D: \frac{d[D]}{dt} = dk[A]^a[B]^b$$

é dada por:

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k[A]^a[B]^b$$

sendo a, b, c e d os menores números inteiros positivos que fazem o balanceamento da reação e k é um parâmetro que descreve a velocidade com que uma reação química ocorre e que independe das concentrações. Este parâmetro é influenciado pelas condições específicas do sistema, como temperatura, pressão, concentração dos reagentes, catalisadores, entre outros fatores.

Nem todas as reações químicas ocorrem em uma única etapa elementar. Muitas delas seguem mecanismos mais complexos, envolvendo múltiplas interações entre reagentes, produtos e catalisadores. Um caso especialmente relevante é o das reações enzimáticas, que frequentemente seguem o modelo de Michaelis-Menten. A próxima seção apresenta esse modelo e sua importância na descrição da cinética de reações catalisadas por enzimas.

2.1 MODELO DE MICHAELIS-MENTEN

Enzimas são substâncias fundamentais que aceleram reações bioquímicas, regulando sua velocidade sem serem consumidas no processo. O modelo clássico da ação enzimática foi proposto em 1913 por L. Michaelis (1875-1940) e M. L. Menten (1879-1960). Eles formularam um conjunto de reações que descrevem a interação entre uma enzima E , um substrato S , um complexo enzima-substrato C , e um produto P :



Neste esquema, a enzima E combina-se com o substrato S para formar o complexo C , com taxa de formação k_1 . O complexo C pode dissociar-se novamente em S e E , com taxa k_2 , ou prosseguir para a formação do produto P , liberando a enzima E , com taxa k_3 . Conforme indicado por L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019), ao aplicar a lei de Guldberg-Waage, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{d[S]}{dt} &= -k_1[S][E] + k_2[C] \\ \frac{d[E]}{dt} &= -k_1[S][E] + k_2[C] + k_3[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_1[S][E] - k_2[C] - k_3[C] \end{aligned}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[C] \quad (2.2)$$

Assumindo que, em $t = 0$, $S[0] = [S_0]$, $[E(0)] = [E_0]$, $[C(0)] = 0$ e $P[0] = 0$.

Somando a segunda e a terceira equações, obtém-se $\frac{d[E]}{dt} + \frac{d[C]}{dt} = 0$. Portanto, $[E(t)] + [C(t)] = [E_0]$. Conclui-se que a variação da concentração do produto (2.2) é calculada por:

$$[P(t)] = k_3 \int_0^t C(s) ds$$

Assim, o conjunto de quatro equações diferenciais que representam o *modelo de Michaelis-Menten* pode, de fato, ser reduzido para duas equações:

$$\begin{aligned} \frac{d[S]}{dt} &= -k_1[E_0][S] + (k_1[S] + k_2)[C] \\ \frac{d[C]}{dt} &= k_1[E_0][S] - (k_1[S] + k_2 + k_3)[C] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Para simplificar a análise do sistema, adota-se a hipótese de estado estacionário, também denominada hipótese de Briggs-Haldane (Briggs; Haldane, 1925). Essa abordagem pressupõe que a concentração do intermediário $[C]$ varia de forma suficientemente lenta para ser considerada aproximadamente constante, ou seja, $\frac{d[C]}{dt} \simeq 0$. Tal hipótese é amplamente empregada em bioquímica, por representar adequadamente a cinética de diversas reações enzimáticas sob condições experimentais, além de permitir a redução do sistema a uma forma mais tratável, sem comprometer a fidelidade ao comportamento observado.

Supondo $\frac{d[C]}{dt} \simeq 0$ em (2.3), a variação da concentração de S é governada por:

$$\frac{d[S]}{dt} = -\frac{k_3[E_0][S]}{[S] + (k_2 + k_3)/k_1}. \quad (2.4)$$

Denomina-se $K_m \equiv \frac{k_2 + k_3}{k_1}$ a *constante de Michaelis-Menten*. Como $\frac{d[S]}{dt} < 0$, conclui-se que, para $t \rightarrow \infty$, tem-se $[S] \rightarrow 0$ e, conseqüentemente, $[C] \simeq \frac{k_1[E_0][S]}{k_1[S] + k_2 + k_3} \rightarrow 0$.

2.1.1 Significado físico dos parâmetros

De acordo com Voet et al. e T. Brown, (Voet; Voet; Pratt, 2000; Brown, 2018), o parâmetro $v_{max} = k_3[E_0]$ representa a taxa máxima de reação e é o valor assintótico da taxa de consumo do substrato $-\frac{d[S]}{dt}$ quando $[S] \rightarrow \infty$. Isso reflete a situação em que

toda a enzima disponível está saturada pelo substrato, ou seja, o complexo C atinge sua concentração máxima.

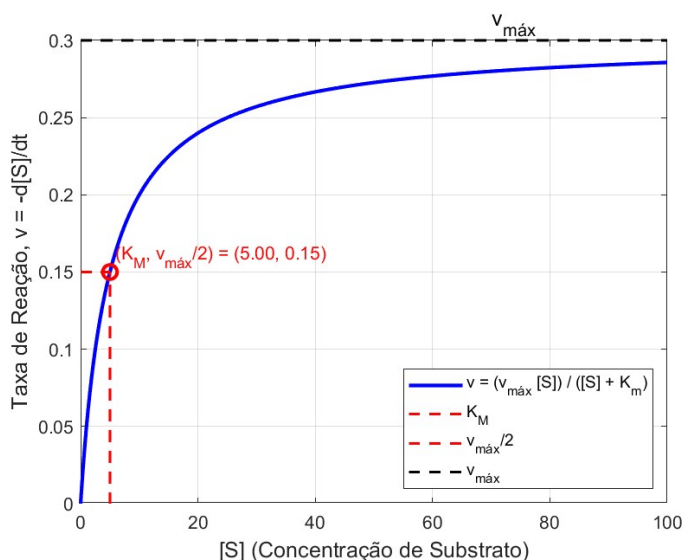
A constante K_m é o valor da concentração de substrato $[S]$ que faz com que a taxa de reação seja metade do valor máximo, $\frac{v_{max}}{2}$. Este parâmetro é frequentemente usado para caracterizar a afinidade da enzima pelo substrato: valores menores de K_m indicam maior afinidade, pois a enzima atinge metade de sua capacidade máxima em concentrações mais baixas de substrato.

Essas relações podem ser melhor visualizadas no gráfico da Figura 1 da taxa de reação $-\frac{d[S]}{dt}$ em função de $[S]$, que apresenta uma curva hiperbólica. Em particular:

- Para $[S] \ll K_m$, a taxa de reação é aproximadamente proporcional a $[S]$, e o sistema opera no regime de primeira ordem em relação ao substrato.
- Para $[S] \gg K_m$, a taxa de reação aproxima-se de v_{max} , caracterizando o regime de saturação enzimática, independente de $[S]$.

A Figura 1 ilustra o gráfico da taxa de reação v em relação à concentração $[S]$ e a Figura 2 de $[S]$ em relação a t , para os parâmetros $k_1 = 0,1$; $k_2 = 0,2$; $k_3 = 0,3$; $[E_0] = 1$ e $[S_0] = 10$.

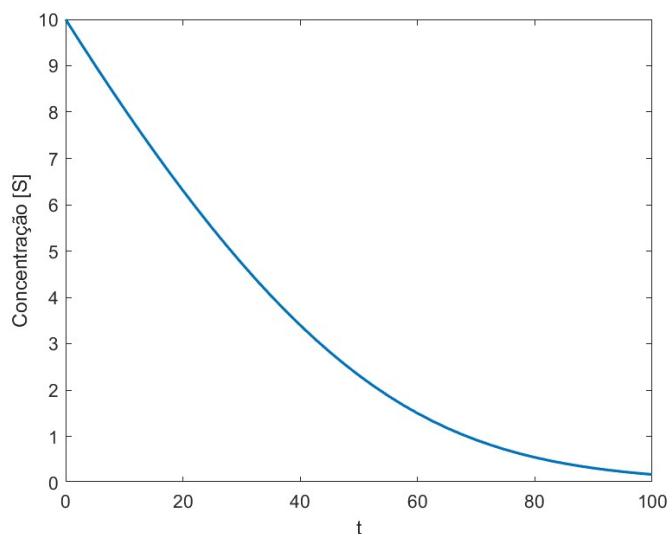
Figura 1 – Gráfico da taxa de reação v em relação à concentração $[S]$.



Fonte: Próprio autor.

2.2 REATORES CONTÍNUOS DE TANQUE AGITADO

Um CSTR é um tipo de reator químico onde os reagentes são alimentados e misturados de forma contínua em um tanque, enquanto o produto é retirado do sistema continuamente. É amplamente usado na indústria devido à sua simplicidade de operação

Figura 2 – Gráfico da concentração $[S]$ em relação ao tempo.

Fonte: Próprio autor.

e controle, sendo especialmente adequado para reações que necessitam de uma mistura eficiente dos reagentes. Este capítulo apresentará brevemente o balanço de massa para um CSTR e a cinética de Michaelis-Menten, fornecendo uma base fundamental para a compreensão e a modelagem desses sistemas reacionais (LibreTexts, 2023).

A animação (ver Figura 3) ilustra a operação de um reator de tanque agitado continuamente (CSTR). Os reagentes são alimentados continuamente no reator através de portas na parte superior. O conteúdo do tanque é bem misturado pelo dispositivo de agitação da unidade. Os produtos são removidos de forma contínua.

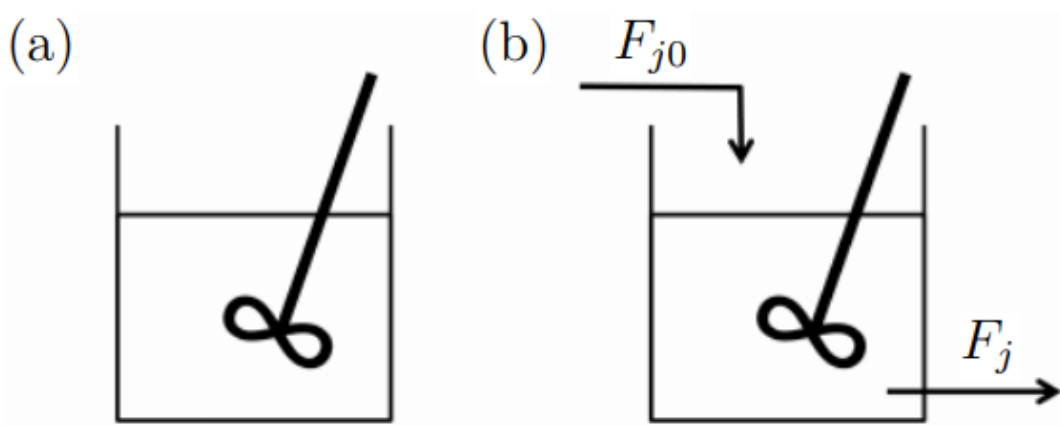
No estudo da cinética química, reações isotérmicas em reatores do tipo batelada ou BSTR (Batch Stirred Tank Reactor) ocorrem em recipientes fechados mantidos a temperatura constante. Embora tais reações sejam comuns em ambientes laboratoriais, a maioria dos processos industriais emprega reatores CSTRs. Nesses reatores, os reagentes são continuamente alimentados ao sistema, onde ocorrem as reações químicas. Simultaneamente, uma corrente de saída é extraída com vazão igual à da corrente de entrada, de modo a manter o volume constante no interior do reator.

Os CSTRs possibilitam a produção contínua do produto desejado, eliminando a necessidade de esvaziamento e reabastecimento periódico do tanque. A Figura 4 apresenta diagramas esquemáticos de um reator em batelada e de um CSTR. Os fluxos molares das espécies j na entrada e saída do CSTR são representados por F_{j0} e F_j , respectivamente, com unidades de mol/s . Como o conteúdo dos reatores é constantemente agitado, assume-se que a composição no interior do reator é espacialmente uniforme.

Figura 3 – Animação do CSTR

Fonte: University of Michigan Chemical Engineering (2023)

Figura 4 – Diagramas de: a) um reator em batelada e b) um CSTR.



Fonte: LibreTexts (2023)

2.3 BALANÇO DE MASSA PARA UM CSTR

Para um reator CSTR operando em regime não estacionário, as equações de balanço de massa para a espécie j podem ser formuladas considerando as taxas de fluxo molar de entrada (F_{j0}) e saída (F_j), bem como o número de mols da espécie j presente no interior do tanque (N_j).

$$[\text{acumulação da espécie } j] = [\text{fluxo entrada da espécie } j] - [\text{fluxo saída da espécie } j] + [\text{geração da espécie } j] \quad (2.5)$$

A equação de balanço de massa para a espécie j em um CSTR pode ser escrita como:

$$\frac{dN_j}{dt} = F_{j0} - F_j + R_j V \quad (2.6)$$

em que:

- $\frac{dN_j}{dt}$ é a taxa de variação do número de mols da espécie j no tanque (mol/s);
- F_{j0} é a taxa de fluxo molar de entrada da espécie j (mol/s);
- F_j é a taxa de fluxo molar de saída da espécie j (mol/s);
- R_j é a taxa de reação da espécie j no tanque ($mol/(l \cdot s)$);
- V é o volume do reator (l).

A taxa de reação R_j corresponde à velocidade com que a espécie j é consumida ou formada pelas reações químicas no sistema. Essa taxa depende das concentrações das espécies presentes no reator e da cinética das reações envolvidas. Para fins de simplificação, assume-se que as reações são homogêneas e ocorrem de forma uniforme em todo o volume do reator, que é perfeitamente agitado. Assim, as concentrações das espécies são consideradas uniformes em todo o sistema.

Considera-se o caso geral em que a taxa de saída do tanque é proporcional à concentração da espécie j presente no reator. Se C_j é a concentração da espécie j no tanque (mol/l), e F é o fluxo volumétrico constante através do tanque (l/s), então:

$$F_j = F \cdot C_j \quad (2.7)$$

Além disso, a concentração C_j está relacionada ao número de mols N_j e ao volume V do tanque pela relação:

$$C_j = \frac{N_j}{V} \quad (2.8)$$

Substituindo F_j e C_j na equação de balanço de massa (2.6), obtém-se:

$$\frac{dN_j}{dt} = F_{j0} - \frac{F}{V} N_j + R_j V \quad (2.9)$$

Para um reator contendo múltiplas espécies j , a equação de balanço de massa aplica-se individualmente a cada componente. Dessa forma, é possível formular um sistema de equações diferenciais que descreve o comportamento dinâmico do reator ao longo do tempo.

Em regime estacionário, tem-se $\frac{dN}{dt} = 0$. Então a equação assume a forma:

$$N_j = \frac{F_{j0}V}{F} + R_j \frac{V^2}{F} \quad (2.10)$$

2.3.1 Conversão fracionária em CSTRs

A conversão fracionária em CSTRs refere-se à fração ou porcentagem de um reagente que é consumido durante a reação química dentro do reator. É uma medida de eficiência do reator em relação ao consumo do reagente original, indicando o quanto foi efetivamente utilizado no processo reacional.

Para um reagente A , a conversão fracionária X_A é:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (2.11)$$

em que F_{A0} é o fluxo molar de entrada do reagente A (mol/s) e F_A é o fluxo molar de saída do reagente A (mol/s).

Essa fórmula representa a fração do reagente A que foi consumido. Em um CSTR, a mistura é contínua e perfeitamente agitada, de modo que a composição dentro do reator é a mesma que a composição na saída.

A conversão fracionária é um parâmetro importante no projeto e operação de reatores, pois permite avaliar a eficiência do reator em termos do consumo de reagentes e determinar se as condições operacionais são adequadas para atingir a conversão desejada.

Por exemplo, considera-se uma reação irreversível de primeira ordem $A \rightarrow B$, cuja lei de velocidade é dada por $r_A = -k[A]$, em que r_A representa a taxa de reação da espécie A , k é a constante de velocidade, e $[A]$ corresponde à concentração da espécie química A . Define-se a conversão fracionária X_A da espécie A , e determina-se a equação correspondente para um reator CSTR.

Em um CSTR, a equação de balanço de massa para a espécie A em regime estacionário é:

$$F_{A0} - F_A + r_A V = 0 \quad (2.12)$$

Substituindo $r_A = -k[A]$ em (2.12)

$$F_{A0} - F_A = kV[A] \quad (2.13)$$

Para um reator CSTR, a concentração de A na saída, $[A]$, é igual à concentração da espécie A no interior do reator. Dessa forma, $[A]$ pode ser expressa em termos do fluxo molar de saída F_A e do fluxo volumétrico F , conforme: $[A] = \frac{F_A}{F}$, com $F_A = F_{A0}(1 - X_A)$. Substituindo $[A]$ e F_A na equação de balanço de massa (2.12) e realizando a simplificação algébrica, obtém-se:

$$X_A = \frac{kV}{F + kV} \quad (2.14)$$

Essa equação mostra que a conversão X_A depende da constante de velocidade k , do volume do reator V e do fluxo volumétrico F .

Passo a passo para determinar para $[A]$:

1. Expressar F_A em termos de X_A : $F_A = F_{A0}(1 - X_A)$;
2. Substituir X_A (2.14) na expressão para F_A : $F_A = F_{A0}\left(\frac{F}{F + kV}\right)$;
3. Calcular $[A]$ usando a expressão de F_A : $[A] = \frac{F_A}{F} \rightarrow [A] = \frac{F_{A0}}{F + kV}$

Portanto, a concentração da espécie A na saída do CSTR é dada por ¹:

$$[A] = \frac{F_{A0}}{F + kV} \quad (2.15)$$

Essa equação mostra que a concentração de A ² na saída do reator depende do fluxo molar de entrada F_{A0} , do fluxo volumétrico F , da constante de velocidade k e do volume do reator V .

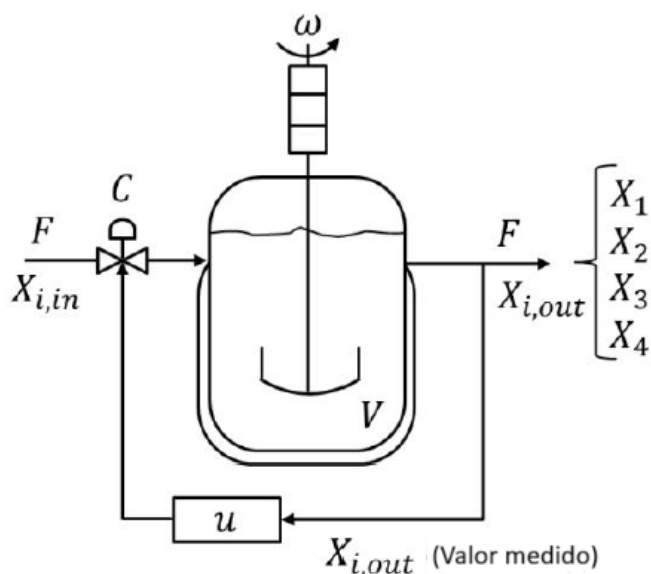
2.4 MODELO DE UM CSTR COM 4 ESTADOS

Componentes do Diagrama:

¹ Essa análise está de acordo com o desenvolvimento apresentado em (Fogler, 2009), sendo uma aplicação direta da análise de balanço molar.

² Nas seções iniciais desta tese, a notação $[.]$ foi utilizada para se referir à concentração das diversas espécies químicas (por exemplo, $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$, $[S]$, etc.), seguindo a convenção padrão de química para representar concentrações molares. No entanto, a partir das seções subsequentes, a notação sem colchetes foi adotada para simplificar a leitura e a notação das equações diferenciais e do modelo matemático. Ambas as notações são equivalentes em termos de significado, representando as concentrações das espécies químicas. A notação sem colchetes foi escolhida especialmente nas seções envolvendo sistemas dinâmicos e controle, onde a simplicidade e a clareza são prioritárias.

Figura 5 – Modelo de um CSTR com controle por realimentação.



Fonte: Adaptado de Aguilar-López (2018)

1. Entrada de Reagentes (F e $X_{1,in}$):

- F : Uma vazão contínua de reagentes ($X_{i,in}$) é introduzida no reator através de uma válvula de controle (C), que regula a taxa de entrada.
- $X_{i,in}$: Representa a composição dos componentes na corrente de entrada.

2. Volume do Reator (V):

- O reator tem um volume V onde ocorre a reação química.
- O fluido no reator é bem misturado, garantindo uma concentração uniforme em todo o volume do reator.

3. Agitador (ω):

- O agitador, indicado por uma seta com velocidade angular ω , garante a mistura eficiente do conteúdo do reator, mantendo uniformidade na concentração e temperatura.

4. Saída de Produtos (F):

- A taxa de fluxo de saída é igual à taxa de fluxo de entrada, assumindo um sistema em estado estacionário. O produto resultante da reação é continuamente removido do reator.
- Composição de Saída ($X_{i,out}$): A composição dos componentes na corrente de saída é medida ($X_{i,out}$, valor medido).

5. Controle de Realimentação:

- Medida da Saída ($X_{i,out}$), *measured*: A composição da saída é medida e esta informação é enviada a um controlador.

- Controlador (u): Com base nas medidas de composição da saída, o controlador ajusta a válvula de controle (C) para regular a entrada dos reagentes e, conseqüentemente, a taxa de reação e composição dos produtos.

6. Variáveis de Estado ou Componentes (X_1, X_2, X_3, X_4):

- X_i : No diagrama, X_1, X_2, X_3 , e X_4 representam os diferentes componentes envolvidos no processo, seja como reagentes ou produtos.

Funcionamento do Reator:

1. Entrada de Reagentes:

- Os reagentes entram no reator com uma taxa de fluxo F e uma concentração $X_{i,in}$. A válvula controla a quantidade de fluxo de entrada.

2. Mistura e Reação:

- Dentro do reator, os reagentes são bem misturados³ pelo agitador (representado por ω), garantindo uma concentração uniforme.

- As reações químicas ocorrem dentro do volume V , resultando em novos produtos e consumo de reagentes.

3. Saída de Produtos:

- A mistura de produtos e reagentes não convertidos sai do reator com uma taxa de fluxo F , igual à da entrada, mantendo o balanço de massa.

- A concentração dos produtos na saída é indicada como X_1, X_2, X_3, X_4 .

4. Controle de Processo:

- Um controlador recebe a concentração medida de X_i e ajusta a operação do reator para manter as condições desejadas, como a concentração do produto, a taxa de reação, etc.

2.4.1 Modelo dinâmico

2.4.1.1 Modelo químico e matemático

A análise das reações químicas em um reator é essencial para determinar a multiplicidade de estados estacionários, as instabilidades na saída e outros comportamentos presentes no processo desejado. Para selecionar faixas operacionais ótimas que maximizem a produtividade do reator, a segurança do processo e os custos operacionais, levando em consideração restrições termodinâmicas e cinéticas, muitas vezes é necessário empregar um sistema de controle que mantenha as variáveis em pontos de ajuste selecionados. A operação

³ Em reatores agitados, essa mistura é promovida pela ação do agitador, que cria correntes no líquido e ajuda a espalhar os componentes por igual. No entanto, o grau de mistura ideal depende de vários fatores, como a velocidade de rotação do agitador, o design do reator e as propriedades dos reagentes, que juntos garantem a uniformidade e eficácia do processo reacional. (JCT Mixing Equipment, 2025)

de um CSTR, representado na Figura 5, envolve um fluxo de entrada multicomponente F que alimenta as reações químicas no reator e um fluxo de saída multicomponente composto por um conjunto de variáveis de estado (X_i). Essas variáveis podem ser medidas para gerar ações de controle u , que, neste caso, operam a válvula de controle C .

Na Figura 5, quando o controlador u compara as concentrações dos componentes múltiplos na saída com um valor predeterminado e aciona a válvula de controle C para fazer ajustes na entrada, um sistema fechado, também conhecido como sistema de realimentação, é formado. A função principal da válvula de controle C é compensar o tempo de residência dos reagentes no reator químico manipulando a taxa de fluxo de entrada para alcançar a taxa de reação desejada.

Neste estudo, o modelo químico e matemático proposto por Killory et al. (Killory; Rossler; Hudson, 1987) serviu de base para o projeto (*design*) e avaliação do processo de controle.

O modelo representa um sistema dinâmico com quatro estados (X_1, X_2, X_3 e X_4) com base no princípio de conservação de massa. As reações químicas ocorrem sob condições homogêneas perfeitas e isotermas em um tanque bem agitado, conforme Figura 5. As reações de X_4 para X_1 e X_2 , e de X_1 para X_2 apresentam relações cinéticas de primeira ordem. O reagente X_1 atua como catalisador na produção do composto X_3 ; as duas reações de X_1 são catalisadas por X_2 e X_3 ; e a reação de X_4 também é catalisada por X_3 . Além disso, todas as espécies químicas envolvidas no sistema seguem o modelo cinético de Michaelis-Menten (Killory; Rossler; Hudson, 1987).

As formulações (2.16) à (2.20) (ver Figura 6) representam as vias cinéticas envolvidas no processo.



em que X_i^* , $i = 1, 2, 3, 4$ representa os correspondentes complexos químicos ativados considerados em um estado pseudo-estacionário. Esse processo químico envolve múltiplas vias cinéticas que descrevem as transformações dos componentes envolvidos. A seguir, analisam-se individualmente essas etapas:

- A primeira via cinética descreve a transformação de X_1 em X_2 e X_3 através de um intermediário ativado X_1^* . Isso sugere uma reação unimolecular em que X_1 é convertido em X_1^* , que então se decompõe para formar X_2 e X_3 .

- A segunda via cinética envolve o equilíbrio entre X_1 e X_4 , seguido pela conversão de X_4 em X_2 . Isso indica que X_1 e X_4 estão em equilíbrio, com X_4 agindo como um intermediário na formação de X_2 .

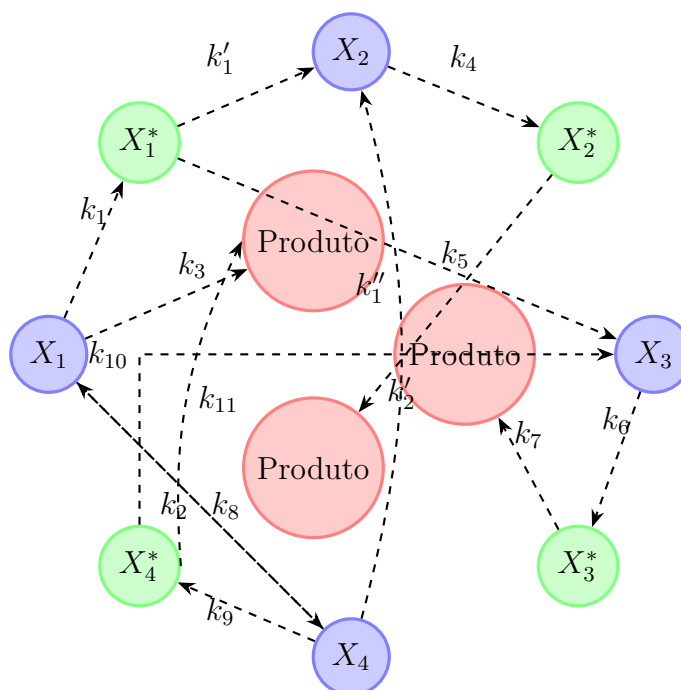
- A terceira via cinética descreve a conversão de X_2 em um intermediário ativado $2X_2^*$, que eventualmente leva à formação do produto final. Isso sugere uma reação unimolecular seguida por uma reação bimolecular para formar o produto.

- A quarta via cinética é semelhante à terceira, mas envolve X_3 em vez de X_2 . O componente X_3 é convertido em $2X_3^*$, que então leva à formação do produto final.

- A quinta via cinética descreve a conversão de X_4 em $2X_4^*$, que eventualmente leva à formação de X_3 e do produto final. Isso sugere uma reação unimolecular seguida por uma reação bimolecular para formar X_3 e o produto final.

Então, essas vias cinéticas descrevem as diferentes etapas envolvidas no processo químico, desde a formação de intermediários ativados até a formação do produto final, e destacam as reações unimoleculares e bimoleculares que ocorrem ao longo do caminho.

Figura 6 – Diagrama ilustrando as interações e transformações entre as espécies químicas e os intermediários ativados.



Fonte: Próprio autor

Observação 2.1. No diagrama da Figura 6, é representado o intermediário ativado X_1^* , o qual se decompõe nas espécies X_2 e X_3 com velocidades k'_1 e k''_1 , respectivamente. No entanto, em virtude da aplicação da hipótese de estado quase-estacionário, essas constantes foram incorporadas nas expressões finais das taxas efetivas do modelo. Por esse motivo, não são apresentadas explicitamente na Tabela 1. Adicionalmente, a constante cinética

associada à conversão de X_4 em X_2 , representada no diagrama como k'_2 , também não está listada na Tabela 1. Essa etapa faz parte da segunda via cinética e foi incorporada diretamente na expressão da taxa efetiva correspondente, sendo omitida da tabela por seguir o mesmo princípio de simplificação adotado para os intermediários ativados.

Tabela 1 – Taxas de reação para diferentes reações químicas envolvendo as espécies X_1, X_2, X_3 e X_4 , com as taxas de reação expressas em termos das concentrações x_1, x_2, x_3 e x_4 e das constantes k_i e K .

Reação	Taxa
$X_1 \rightarrow 2X_1$	k_3x_1
$X_1 \rightarrow$ produto	$k_1x_1x_2/(x_1 + K)$
$X_1 \rightarrow$ produto	$k_2x_1x_3/(x_1 + K)$
$X_1 \rightarrow X_2$	k_3x_1
$X_2 \rightarrow 2X_2$	k_4x_2
$X_2 \rightarrow$ produto	$k_5x_2/(x_2 + K)$
$X_3 \rightarrow 2X_3$	$k_6x_1x_3$
$X_3 \rightarrow$ produto	k_7x_3
$X_4 \rightarrow 2X_4$	$k_{10}x_4$
$X_4 \rightarrow X_1$	k_8x_4
$X_4 \rightarrow X_2$	k_9x_4
$X_4 \rightarrow$ produto	$k_{11}x_3x_4/(x_4 + K)$

Fonte: Killory, Rossler e Hudson (1987)

Conforme R. Aguilar-López (Aguilar-López, 2018), o modelo cinético (2.16)-(2.20) e as reações descritas na Tabela 1 são estendidos para a operação contínua do reator, mostrando oscilações complexas (caóticas). Esse modelo matemático, representado por um conjunto de equações diferenciais ordinárias não lineares de primeira ordem, descreve os balanços de massa para cada um dos compostos químicos em termos de suas respectivas concentrações de massa. O sistema de equações (2.21) descreve especificamente os balanços de massa para os componentes (X_1, X_2, X_3, X_4) em termos das concentrações (x_1, x_2, x_3, x_4).

Balanço de Massa:

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= d_0 + k_8x_4 - k_1\frac{x_1x_2}{x_1+K} - k_2\frac{x_1x_3}{x_1+K} + (x_{1,in} - x_1)u \\
 \dot{x}_2 &= k_3x_1 + k_4x_2 + k_9x_4 - k_5\frac{x_2}{x_2+K} + (x_{2,in} - x_2)u \\
 \dot{x}_3 &= d_1 + k_6x_1x_3 - k_7x_3 + (x_{3,in} - x_3)u \\
 \dot{x}_4 &= (k_{10} - k_8 - k_9)x_4 - k_{11}\frac{x_3x_4}{x_4+K} + (x_{4,in} - x_4)u
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

em que $x = [x_1, x_2, x_3, x_4]$ é o vetor de concentração de massa, e o vetor $\dot{x} = [\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3, \dot{x}_4]$ representa a taxa de variação dessas componentes em relação ao tempo ⁴

⁴ O sistema modelado refere-se a um reator contínuo do tipo CSTR, com volume constante e escoamento

Tabela 2 – Tabela de unidades

Parâmetro/Variável	Unidade
x_1, x_2, x_3, x_4	mol/L
$\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3, \dot{x}_4$	$mol/(L \cdot s)$
k_1, k_2, k_{11}	$L/(mol \cdot s)$
$k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8, k_9, k_{10}$	$1/s$
K	mol/L
$x_{1,in}, x_{2,in}, x_{3,in}, x_{4,in}$	mol/L
u	$1/s$
d_0, d_1	$mol/(L \cdot s)$
Condições Iniciais	Unidade
$x_{10} = x_1(0)$	mol/L
$x_{20} = x_2(0)$	mol/L
$x_{30} = x_3(0)$	mol/L
$x_{40} = x_4(0)$	mol/L

Fonte: Próprio autor

Em harmonia com esta seção, adota-se as seguintes unidades para os parâmetros e variáveis do sistema, conforme indica a Tabela 2. Essas unidades foram escolhidas para manter consistência com a abordagem tradicional de modelagem química em reatores homogêneos, especialmente em estudos de laboratório ou pequena escala. No entanto, diferentes referências utilizam sistemas de unidades específicos, adaptados às suas necessidades de aplicação. Por exemplo:

Na referência Faruk et al. (Faruk *et al.*, 2013):

- $kmol/m^3$ para concentrações molares.
- $m^3/(kmol \cdot s)$ para constantes de taxa bilineares.
- s^{-1} para as constantes de taxa de primeira ordem e diluição.
- $kmol/(m^3 \cdot s)$ para taxas de reação e perturbações.

Na referência de M. Kumar e R.S. Singh (Kumar; Singh, 2016):

- kg/m^3 para concentrações de massa.
- m^3/s para fluxos volumétricos.
- s^{-1} para taxas de reação e diluição.

Na referência de Ivanovic-Sasic et al. (Ivanovic-Sasic *et al.*, 2011):

ideal, como ilustrado na Figura 5. A variável $u = F/V$, onde F é a vazão volumétrica de entrada e V o volume do reator, representa a taxa de diluição e é usualmente adotada como variável de controle nesse tipo de processo. Os termos $(x_{i,in} - x_i)u$ expressam a renovação contínua das espécies (entradas e saídas simultâneas de reagentes e produtos), característica desse tipo de reator. Ressalta-se que essa modelagem não se aplica, por exemplo, a reatores batelada, que não operam com fluxo contínuo (Fogler, 2009).

- Concentrações molares: $mol \cdot dm^{-3}$.
- Constantes de taxa de reação de primeira ordem: min^{-1} .
- Constantes de taxa de reação bilineares: $mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot min^{-1}$.
- Taxas de reação: $mol \cdot dm^{-3} \cdot min^{-1}$.
- Taxa de fluxo como parâmetro de controle (j_0): min^{-1} .

No Capítulo 4, são apresentados os valores nominais das variáveis e parâmetros listados na Tabela 2. Contudo, seguindo a abordagem adotada por diversos autores que investigam a dinâmica, o comportamento caótico e o controle de sistemas químicos, opta-se por não explicitar as unidades associadas às variáveis e aos parâmetros. Essa prática, amplamente difundida na literatura especializada, permite concentrar a análise na estrutura matemática do modelo e em suas propriedades dinâmicas, sem vínculo direto com unidades físicas específicas.

A escolha de um modelo contendo quatro espécies químicas, envolvendo reações autocatalíticas e cinética do tipo Michaelis-Menten, viabiliza a investigação de fenômenos caóticos e hipercaóticos. Esse número de variáveis é considerado o mínimo necessário para que o sistema apresente dinâmicas oscilatórias complexas, incluindo o surgimento de caos de ordem superior, caracterizado pela presença de múltiplos expoentes de Lyapunov positivos.

Embora, na prática, mais espécies estejam envolvidas — especialmente intermediários assumidos em estado pseudo-estacionário —, é comum que sistemas químicos e biológicos apresentem elevada complexidade, com múltiplas espécies e interações não lineares. A redução para um modelo com quatro variáveis constitui, portanto, uma abordagem estratégica para o estudo da gênese do comportamento caótico em sua forma mais elementar. Parte-se da premissa de que, se o caos (ou hipercaos) pode emergir nesse cenário minimamente estruturado, é plausível que se manifeste com ainda maior intensidade em sistemas reais mais complexos, caracterizados por múltiplos mecanismos de retroalimentação e não linearidades (Killory; Rossler; Hudson, 1987).

Nos capítulos seguintes, é investigada a dinâmica não linear do sistema descrito em (2.21), incluindo a análise de fenômenos como bifurcações, órbitas periódicas e comportamento caótico, tais como sensibilidade às condições iniciais e presença de atratores estranhos. Por fim, são desenvolvidas e aplicadas técnicas de controle voltadas à estabilização do comportamento do sistema reacional, especialmente em contextos nos quais o caos se apresenta como indesejado.

3 Conceitos de Dinâmica Não Linear, Caos e Controle

Este capítulo tem como objetivo apresentar um resumo adaptado e essencial dos conceitos fundamentais da teoria matemática da dinâmica não linear, aplicada ao estudo do caos e do controle em sistemas de reação química. Não se busca aqui uma exposição extensa de equações ou classificações matemáticas, uma vez que tais informações encontram-se detalhadas nas referências citadas. Grande parte das análises é conduzida por meio de simulações numéricas, utilizando funções consolidadas em ambiente computacional, com foco em interpretações qualitativas.

Assim, o conteúdo preliminar abordado limita-se ao escopo necessário para atender aos objetivos propostos. Existem diversas obras abrangentes sobre sistemas dinâmicos, entre as quais se destacam os trabalhos de (Monteiro, 2019; Naifeh; Balachandran, 1995; Savi, 2017; Strogatz, 2018; Villate, 2019; Wiggins, 2003), utilizados como base teórica neste estudo.

3.1 SISTEMAS DINÂMICOS

Um *sistema* pode ser definido com um conjunto de objetos agrupados por alguma interação ou interdependência, de modo que existam relações de causa e efeito nos fenômenos que ocorrem com os elementos desse conjunto. Um sistema é *dinâmico* quando algumas grandezas que caracterizam seus objetos constituintes variam com o tempo. G. W. Leibniz (1646-1716) foi o primeiro a usar a palavra *dinâmica* nesse contexto. Os sistemas dinâmicos são usados para modelar e fazer previsões de sistemas físicos, químicos, biológicos, financeiros, etc, (Monteiro, 2019).

Consideram-se sistemas descritos por um conjunto finito de n variáveis reais: x_1, x_2, \dots, x_n , cujas evoluções temporais são dadas por equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= f_1(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ \frac{dx_2}{dt} &= f_2(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ \frac{dx_3}{dt} &= f_3(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ &\vdots \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$\frac{dx_n}{dt} = f_n(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$$

ou, na notação vetorial

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t) \quad (3.2)$$

em que $f_j : B \times \mathbb{R}_+ \rightarrow A$ ($j = 1, 2, \dots, n$), sendo $B \subset \mathbb{R}^n$, $A \subset \mathbb{R}$, com

$$x(t) = \begin{bmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ x_3(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix} \text{ e } f(x, t) = \begin{bmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ f_3(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

As variáveis dependentes x_j são conhecidas como *variáveis de estado*. As funções f_j definem o *campo de velocidades* de um sistema, ou também chamado de *campo vetorial*, em que a velocidade instantânea $\frac{dx}{dt} = f$. A função f é um campo vetorial. A *dimensão* do espaço equivale ao número de equações de primeira ordem necessárias para descrever o sistema, que é igual à quantidade de variáveis de estado. Por exemplo, um plano é o espaço de fases para um sistema descrito por duas equações de primeira ordem.

Chama-se de *retrato de fases* o conjunto de curvas obtidas pela evolução temporal do sistema a partir de condições iniciais nas quais as funções f_j são definidas.

Pode-se dizer que uma solução $x(t)$ para o sistema (3.1) corresponde a um caminho, a uma *trajetória* no espaço de fases percorrida com velocidade $\frac{dx}{dt}$, que coincide, em cada ponto, com o campo de velocidades $f(x, t)$. Newton chamou a solução $x(t)$ de *fluxo*.

As variáveis x_1, x_2, \dots, x_n podem ser, por exemplo:

- o número de indivíduos em populações interagindo em um ecossistema;
- as concentrações de reagentes em um esquema de reação química descrito pela cinética de reação;
- ...

Observações:

- as equações diferenciais são ordinárias, não há derivadas parciais.
- *Existência e unicidade da solução do sistema*: De acordo com o *Teorema de Cauchy-Lipschitz* (também conhecido como *Teorema de Picard-Lindelöf*), o sistema

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = f(x, t) \\ x(t_0) = x_0 \end{cases} \quad (3.4)$$

possui solução única em um intervalo contendo t_0 , desde que a função $f(x, t)$, contínua por partes em t , satisfaça a condição de Lipschitz: $\|f(y, t) - f(z, t)\| \leq L\|y - z\|$, $\forall y, z \in \mathbb{R}^n, \forall t \in [t_0, T]$, para alguma constante $L > 0$. Essa condição garante que pequenas variações nas condições iniciais não resultem em múltiplas soluções, assegurando a unicidade da trajetória do sistema.

- Se cada uma das funções f_1, f_2, \dots, f_n em (3.1) é uma função linear das variáveis dependentes x_1, x_2, \dots, x_n , então o sistema de equações é dito linear; caso contrário, não linear.
- quando $\frac{dx}{dt} = f(x, t)$, como por exemplo o sistema (3.1), o sistema é chamado não autônomo. Quando $\frac{dx}{dt} = f(x)$, ou seja, quando f não depende explicitamente de t , o sistema é chamado de autônomo.

3.1.1 Sistemas conservativos e dissipativos

Um sistema é *conservativo* se, durante a sua evolução temporal, há preservação de volume no espaço de fases. Assim, num sistema conservativo, os pontos em um dado volume se movem, com o passar do tempo, de tal modo que, em um instante posterior, o volume ocupado por esses pontos permanecem inalterado. Num sistema *dissipativo*, esse volume se contrai com o passar do tempo.

Seja

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \quad (3.5)$$

um sistema autônomo.

O *divergente* do campo vetorial f é dado por:

$$\nabla \cdot f = \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \dots + \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \quad (3.6)$$

De acordo com L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019), quando o divergente do campo vetorial f é: $\nabla \cdot f = 0$ (nulo) o sistema é *conservativo*; é *dissipativo* se $\nabla \cdot f < 0$; se $\nabla \cdot f > 0$, ele é *expansivo*.

Mostra-se que a dissipatividade de um sistema dinâmico pode ser inferida a partir dos expoentes de Lyapunov, cujos valores indicam se as trajetórias no espaço de fase se aproximam ou se afastam de um ponto de equilíbrio ou de uma órbita estável.

3.2 ESTABILIDADE DE SISTEMAS DINÂMICOS

Nesta seção, introduz-se a noção de estabilidade de uma *solução estacionária*, representada por um ponto de equilíbrio no espaço de fases. Na seção 3.5, apresenta-se o

conceito de estabilidade estrutural de um sistema de equações diferenciais. Inicia-se com as definições de estabilidade segundo Lyapunov.

3.2.1 Ponto de equilíbrio e estabilidade no sentido de Lyapunov

Uma importante solução de um sistema é a chamada solução trivial, ou mais comumente chamada de ponto de equilíbrio, que denota-se por $x^* = (x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)$. Na solução de equilíbrio, o campo vetorial se anula, isto é, $f(x^*) = 0$. De forma precisa, define-se:

Definição 3.1 (Ponto de Equilíbrio). *O ponto $x^* \in \mathbb{R}^n$ é um ponto de equilíbrio do sistema dinâmico dado na Equação (3.5) se $\frac{dx}{dt} = 0$ em $x = x^*$.*

Qualquer ponto x que não seja ponto de equilíbrio é chamado de *ponto ordinário* ou *ponto regular*. Quando se escolhe uma condição inicial que coincide com um ponto de equilíbrio, isto é, $x(0) = x^*$, então o sistema aí permanece indefinidamente, ou seja, $x(t) = x^*$ para todo t , pois $\frac{dx}{dt} = 0$.

A classificação a seguir de estabilidade deve-se a Lyapunov. Ela se baseia na evolução temporal da distância correspondente a $x(t)$ e o ponto x^* . Usando a métrica euclidiana, $\|u - v\| \equiv \sqrt{(u_1 - v_1)^2 + (u_2 - v_2)^2 + \dots + (u_n - v_n)^2}$, em que u e v são vetores num espaço n -dimensional. Então, formalmente, define-se:

- x^* como um ponto de equilíbrio (*neutramente* ou *marginalmente*) *estável* se, e somente se, dado $\epsilon > 0$, existe $\delta(\epsilon) > 0$ tal que para $\|x(0) - x^*\| < \delta(\epsilon)$, então $\|x(t) - x^*\| < \epsilon$, para todo $t > 0$. Assim, há uma vizinhança de raio δ em torno do ponto de equilíbrio tal que, para qualquer condição inicial pertencente a essa vizinhança, a trajetória correspondente a essa condição inicial nunca se afasta mais do que uma distância ϵ . Entretanto,
- se existe $x(0)$ tal que, independente de quão próximo $x(0)$ esteja de x^* , a trajetória correspondente deixa a vizinhança de raio ϵ num determinado tempo t finito, então o ponto é *instável*.
- x^* ponto de equilíbrio *assintoticamente estável* se, e somente se, existe $\epsilon > 0$, tal que para $\|x(0) - x^*\| < \delta$, então $\|x(t) - x^*\| \rightarrow 0$, para $t \rightarrow \infty$. Nesse caso, conforme o tempo passa, a trajetória que parte de qualquer $x(0)$ se aproxima cada vez mais do ponto de equilíbrio, ou seja, $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = x^*$.

Existem dois métodos de Lyapunov que permitem a análise de estabilidade para sistemas não lineares (Monteiro, 2019; Wolf *et al.*, 1985).

1. *Primeiro método de Lyapunov ou Método Indireto*: Fundamenta-se no uso de linearização das funções componentes do sistema por série de Taylor em torno de um ponto de equilíbrio e analisa-se o sistema linear resultante. Permite o emprego de técnicas de projetos de controladores para sistemas lineares sob a condição de que o comportamento

do sistema permanece linear em uma vizinhança do ponto de equilíbrio. Porém, o resultado é válido numa vizinhança desconhecida do ponto de equilíbrio (Ver subseção 3.3).

2. *Segundo método de Lyapunov ou Método Direto*: Faz uso de uma função escalar auxiliar para analisar a estabilidade do sistema sem a realização de aproximações. A principal vantagem deste segundo método é que as conclusões são válidas para conjuntos que podem ser bem determinados em torno do ponto de equilíbrio. Em contrapartida, pode ser complicado encontrar uma função escalar adequada para a realização da análise.

3.2.2 Sistemas lineares e classificação no plano de fases

Na análise de sistemas lineares bidimensionais, as possíveis soluções são responsáveis em formar diferentes padrões geométricos no plano de fases. Sendo assim, identificar esses padrões permite descobrir de forma rápida a natureza as soluções.

Sendo o foco principal deste trabalho a análise de sistemas não lineares, neste tópico aborda-se de forma rápida alguns conceitos úteis de sistemas lineares que são aplicados no estudo da dinâmica não linear.

Seja um sistema linear que tem a origem como ponto de equilíbrio, e a representação do sistema de EDO's autônomas de (3.5) da seguinte forma:

$$\frac{dx}{dt} = Ax \quad (3.7)$$

em que A é uma matriz constante, não singular, de ordem n , e x um vetor pertencente a \mathbb{R}^n . A solução analítica desse sistema é dada por:

$$x(t) = x_0 e^{At} \quad (3.8)$$

As soluções expressas em (3.8) do sistema (3.7) são obtidas utilizando-se a propriedade da exponencial matricial, sendo e^{At} avaliada da seguinte forma (Savi, 2017):

$$e^{At} = I + A \frac{t}{1!} + A^2 \frac{t^2}{2!} + \dots + A^n \frac{t^n}{n!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} A^k \quad (3.9)$$

em que I é a matriz identidade. Uma exposição mais detalhada da expansão em série da matriz exponencial e^{At} pode ser observada em L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019).

Calcular a expressão (3.9) pode ser extremamente trabalhoso. Uma forma simples consiste em realizar uma mudança de coordenadas de forma que a solução final é dada por:

$$x(t) = P e^{Dt} P^{-1} x_0 \quad (3.10)$$

A matriz P de ordem n é escolhida de forma que a operação $P^{-1}AP = D = \text{diag}(\lambda_i)$, em que λ_i são os autovalores de A . A matriz A diagonaliza-se nessa operação quando P for a matriz formada pelos autovetores linearmente independentes de A . Dessa forma, considera-se que a solução do sistema (3.7) é dada por:

$$x(t) = e^{\lambda t}v \quad (3.11)$$

Substituindo (3.11) em (3.7) e realizando algumas manipulações obtêm-se o seguinte sistema linear homogêneo de equações

$$(A - \lambda I)v = 0 \quad (3.12)$$

em que λ são os *autovalores* da matriz A , $v = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ o *autovetor* associado a cada autovalor e I a matriz identidade de ordem n . As soluções não triviais de (3.12) existem quando:

$$\det(A - \lambda I) = 0 \text{ ou } p(\lambda) = a_n\lambda^n + a_{n-1}\lambda^{n-1} + \dots + a_1\lambda + a_0 = 0 \quad (3.13)$$

O polinômio (3.13) é chamado de *polinômio característico* e suas raízes são os autovalores da matriz A . Se o sistema de Equação (3.5) é bidimensional ($n = 2$), o polinômio (3.13) tem como solução a seguinte expressão:

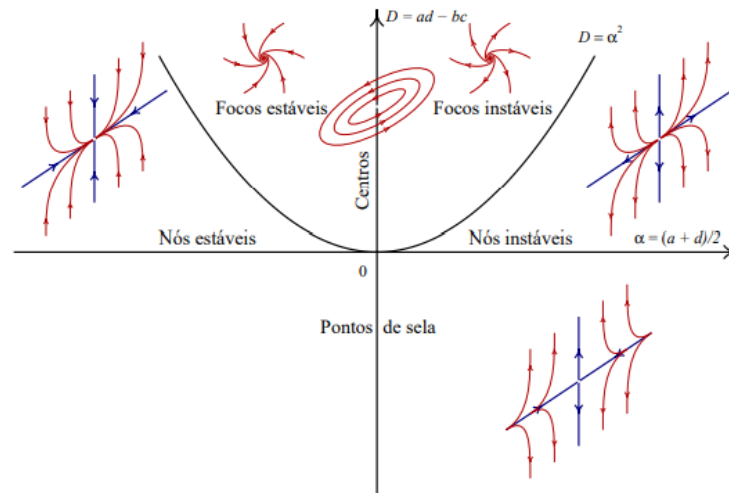
$$\lambda_{1,2} = \frac{\tau \pm \sqrt{\tau^2 - 4\Delta}}{2} = \frac{\tau \pm \sqrt{D}}{2} \quad (3.14)$$

em que τ é o traço da matriz A e Δ seu determinante. Com base nos parâmetros τ e Δ , que determinam os autovalores em (3.14), é possível classificar os padrões dinâmicos em regiões conforme descrito a seguir. Segundo J.H. Poincaré (1854-1912):

- *Sela*: Um ponto de equilíbrio recebe esta designação se $\Delta < 0$. Este ponto é classificado como *instável* e possui autovalores reais e de sinais opostos.
- *Nó*: Quando $\Delta > 0$ e $D > 0$. Os autovalores neste caso são reais e de mesmo sinal. Se $\tau > 0$ o nó é instável e se $\tau < 0$ o nó é dito *assintoticamente estável*.
- *Foco*: Quando $\Delta > 0$ e $D < 0$. Os autovalores são pares complexos conjugados. Se $\tau > 0$ o foco é *instável* e se $\tau < 0$ o foco é *assintoticamente estável*.
- *Centro*: Quando $\tau = 0$. Esse ponto é classificado como *marginalmente estável*.
- *Nó impróprio*: Quando $\Delta > 0$ e $D = 0$. Nesse caso existem autovalores repetidos e o ponto pode ser *estável* se $\tau < 0$.

Na Figura 7 apresentam-se as regiões de estabilidade dos pontos de equilíbrio, como também o formato geométrico das soluções no plano de fases. Em um ponto de sela as

Figura 7 – Geometria das soluções e classificação dos pontos de equilíbrio de um sistema bidimensional em função de τ , Δ e D no espaço $\tau \times \Delta$.



Fonte: Villate (2019)

Tabela 3 – Classificação dos pontos de equilíbrio de sistemas lineares

Autovalores λ	Tipo de ponto	Equilíbrio
2 reais, sinais opostos	ponto de sela	instável
2 reais, positivos	nó repulsivo	instável
2 reais, negativos	nó atrativo	estável
2 complexos, parte real positiva	foco repulsivo	instável
2 complexos, parte real negativa	foco atrativo	estável
2 imaginários	centro	estável
1 real, positivo	nó impróprio	instável
1 real, negativo	nó impróprio	estável

Fonte: Villate (2019)

soluções aproximam-se em uma direção e se afastam por outra. Em pontos do tipo nós e focos estáveis as soluções se aproximam assintoticamente do ponto quando $t \rightarrow \infty$, sendo que no último as soluções se aproximam em formas de espirais. Para soluções instáveis desses pontos, o mesmo padrão ocorre quando $t \rightarrow -\infty$. No ponto denominado centro, as soluções não são atraídas nem repelidas para o ponto e seu comportamento dinâmico é descrito por curvas fechadas no retrato de fases.

Em função dos autovalores obtidos, a Tabela 3 resume a classificação dos pontos de equilíbrio.

3.3 APROXIMAÇÃO DE SISTEMAS DINÂMICOS GERAIS - LINEARIZAÇÃO

Conforme M.A. Savi (Savi, 2017), um procedimento bastante instrutivo para avaliar a dinâmica de um sistema não linear, em particular para avaliar a estabilidade de uma dada solução, é a *linearização* do sistema dinâmico em torno de uma solução conhecida. Neste contexto, lineariza-se o sistema em torno de uma solução, efetuando-se uma mudança de coordenadas, a partir da qual estuda-se a evolução do sistema nas vizinhanças da solução $\tilde{x}(t)$. Assim,

$$x = \tilde{x}(t) + y, \quad x, y \in \mathbb{R}^n \quad (3.15)$$

em que y é uma pequena variação da solução. Substituindo (3.15) em (3.5) e aplicando-se linearização por meio da série de Taylor a expansão pode ser descrita por

$$f(x) = f(\tilde{x}(t) + y) = f(\tilde{x}(t)) + Df(\tilde{x}(t))y + \mathcal{O}(\|y\|^2), \quad (3.16)$$

em que Df é a derivada de f , também chamada de *matriz Jacobiana* de f , $\|\cdot\|$ é a norma euclidiana em \mathbb{R}^n . Usando-se o fato de que $\dot{\tilde{x}}(t) = f(\tilde{x}(t))$, a Equação (3.16) torna-se

$$\dot{y} = Df(\tilde{x}(t))y + \mathcal{O}(\|y\|^2), \quad (3.17)$$

O intuito é analisar o comportamento das soluções arbitrárias próximas a \tilde{x} . Isso é realizado através do estudo do sistema linear associado

$$\dot{y} = Df(\tilde{x}(t))y \quad (3.18)$$

Como $\tilde{x}(t)$ é uma solução de equilíbrio, $\tilde{x}(t) = x^*$, então $Df(\tilde{x}(t)) = Df(x^*)$ é uma matriz com entradas constantes, ou seja, um sistema linear. Uma notação mais apropriada para a matriz Jacobiana avaliada no ponto de equilíbrio é dada por

$$J = Df(\tilde{x}(t))\Big|_{y=0} = J(x^*) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

$$\dot{y} = Jy \quad (3.20)$$

A solução analítica da Equação (3.20) pode ser escrita a partir do ponto inicial, $y_0 \in \mathbb{R}^n$, em $t = 0$, da seguinte maneira (Wiggins, 2003; Strogatz, 2018):

$$y(t) = e^{Jt}y_0 \quad (3.21)$$

Conclui-se, portanto, que, a princípio, a análise local de um sistema não linear reduz-se à análise de um sistema linear, cujas propriedades básicas já foram definidas. Assim, considera-se a solução $y(t)$ assintoticamente estável quando a parte real de todos os autovalores da matriz Jacobiana é negativa. O teorema a seguir estabelece a estabilidade assintótica das soluções nas vizinhanças do ponto de equilíbrio do sistema não linear correspondente (Wiggins, 2003).

Teorema 3.1. *Suponha que todos os autovalores de J tenham partes reais negativas. Então, a solução de equilíbrio $x = x^*$ do campo vetorial não linear dado em (3.5), é assintoticamente estável.*

A demonstração deste teorema pode ser consultada em (Wiggins, 2003), capítulo 2.

3.3.1 Dois Teoremas Locais para Sistemas Não Lineares

3.3.1.1 Teorema de Hartman-Grobman

D. M. Grobman (1922-2007) e P. Hartman (1915-2015) provaram independentemente, por volta de 1960, que, na vizinhança de um ponto de equilíbrio hiperbólico, um sistema não linear de dimensão- n apresenta um comportamento qualitativamente equivalente ao do sistema linear correspondente. Um ponto de equilíbrio é hiperbólico quando todos autovalores, calculados a partir da versão linearizada das equações originais, têm parte real não nula.

Portanto, o *teorema de Hartman-Grobman* garante que a estabilidade de um ponto de equilíbrio hiperbólico é preservada quando se lineariza o sistema em torno desse ponto, de modo que o retrato de fases, na sua vizinhança, é *topologicamente orbitalmente equivalentes*,^{1,2}isto é, quando um é uma “versão distorcida” do outro.

¹ Dois sistemas são topologicamente equivalentes se existe um *homeomorfismo* entre eles. Seja h uma função bijetora, e que relaciona dois sistemas. Se h é contínua, invertível e sua inversa h^{-1} é contínua, então h é chamada de homeomorfismo (ou de *isomorfismo topológico*). Um homeomorfismo é chamado *difeomorfismo* se h e h^{-1} são diferenciáveis em todos os pontos (Monteiro, 2019).

² Quando os retratos de fases dos sistemas dinâmicos $\frac{dx}{dt} = f(x)$ e $\frac{dy}{dt} = g(y)$ podem ser relacionados por um homeomorfismo $h(x) = y$ que preserva o sentido do movimento (a orientação) no espaço de fases, então esses sistemas são *topologicamente orbitalmente equivalentes*. Isso significa que as trajetórias de um sistema podem ser continuamente deformadas até se tornarem iguais às trajetórias do outro sistema. Deformações contínuas envolvem esticamentos e alongamentos, mas não cortes ou emendas. Dois retratos de fases que apresentam a mesma estrutura orbital são qualitativamente equivalentes. Consequentemente eles representam comportamentos dinâmicos similares (Monteiro, 2019).

3.3.1.2 Teorema das variedades hiperbólicas

Seja um sistema de equações diferenciais não lineares (3.5), com campo vetorial f de classe r (ou seja, f é r vezes diferenciável). Seja P um ponto de equilíbrio de f e considere a matriz jacobiana calculada nesse ponto, a partir da versão linear. Os autovalores correspondentes a essa matriz podem ser separados em três grupos: σ_e, σ_i e σ_c , dependendo do sinal da parte real desses autovalores. As letras e, i, c são, respectivamente, as iniciais de estável, instável, central. Assim:

$$\begin{aligned} \lambda \in \sigma_e & \text{ se } \operatorname{Re}(\lambda) < 0 \\ \lambda \in \sigma_i & \text{ se } \operatorname{Re}(\lambda) > 0 \\ \lambda \in \sigma_c & \text{ se } \operatorname{Re}(\lambda) = 0 \end{aligned}$$

sendo que $\lambda \in \mathbb{C}$. O subespaço gerado pelos autovetores cujos autovalores pertencem a σ_e é chamado de *subespaço estável* E^e ; aquele gerado pelos autovetores cujos autovalores pertencem a σ_i é chamado de *subespaço instável* E^i ; e aquele correspondente a σ_c , de *subespaço central* E^c . Nota-se que esses subespaços referem-se à versão linear do sistema de equações diferenciais.

O *teorema das variedades³ hiperbólicas*, provado de forma completa por A. F. Kelley (1931-†), em 1967, afirma que, para um sistema não linear de classe r , existe uma variedade estável W^e , invariante local, r vezes diferenciável, tangente ao subespaço E^e no ponto de equilíbrio P . Essa variedade possui a mesma dimensão n_e de E^e e é única. Há também uma variedade instável W^i , invariante local, r vezes diferenciável, tangente ao subespaço E^i em P . Essa variedade possui a mesma dimensão n_i de E^i e é única. Além disso, W^e e W^i apresentam as mesmas propriedades assintóticas de E^e e E^i , respectivamente. Assim, soluções com condição inicial em W^e aproximam-se de P para $t \rightarrow \infty$; soluções com condição inicial em W^i afastam-se de P para $t \rightarrow \infty$.

3.3.2 Pontos de equilíbrio hiperbólicos e a relação entre o sistema não linear e o linearizado

Se os autovalores do campo vetorial linear associado possuem partes reais diferentes de zero, então a estrutura da órbita nas proximidades do ponto de equilíbrio do campo vetorial não linear é a mesma do campo vetorial linear.

Definição 3.2. *Seja $x = x^*$ um ponto de equilíbrio do sistema dado em (3.5). Então, x^* é chamado de ponto de equilíbrio hiperbólico se nenhum dos autovalores de $A = J(x^*)$ tiver parte real nula, isto é, $\alpha_j \neq 0 \forall j$.*

³ Variedades (manifolds) de um dado sistema dinâmico são superfícies presentes no espaço de estados que tem como propriedade a de que órbitas que nelas se iniciam, nelas permanecem ao decorrer do tempo (Savi, 2017).

O estudo da estabilidade de um sistema não linear por meio de linearização em torno do(s) ponto(s) de equilíbrio(s) se resume a um estudo da natureza das raízes do polinômio característico associadas a matriz Jacobiana e resultado da operação descrita em (3.13).

De forma análoga ao sistema bidimensional, os pontos de equilíbrio hiperbólicos de sistemas tridimensionais ou de ordem superior apresentam padrões geométricos das soluções na vizinhança do ponto semelhantes ao caso de sistemas bidimensional, cuja relação pode ser entendida pelo conceito das variedades e seus subespaços associados. Sendo assim, um ponto de equilíbrio é chamado de *sela* “saddle point” se pelo menos um dos autovalores, mas não todos, possuir parte real maiores que zero. Se todos autovalores tiverem parte real negativa, os pontos de equilíbrio são chamados de *atratores*, “sinks”, cuja natureza é estável. Se todos autovalores são positivos, os pontos são chamados de *repulsores*, “sources”, que são de natureza instáveis. De forma geral, os pontos de equilíbrio hiperbólicos podem ser classificados em atratores, repulsores ou selas (Wiggins, 2003).

3.4 DINÂMICA CAÓTICA

A teoria do caos é uma área interdisciplinar que combina estudo científico e engenharia, focada nas leis dos sistemas dinâmicos. Não há uma definição consensual para caos, refletindo a complexidade e a natureza diversificada do conceito (Monteiro, 2019). O caos em sistemas dinâmicos é caracterizado por comportamento irregular e aperiódico, juntamente com uma alta sensibilidade às condições iniciais. Esta sensibilidade implica que soluções geradas por condições iniciais ligeiramente diferentes divergem exponencialmente ao longo do tempo, tornando previsões de longo prazo extremamente difíceis (Viana, 2023). Essa característica fundamental destaca a importância de entender as condições que levam ao comportamento caótico para otimizar a previsibilidade e o controle dos sistemas dinâmicos.

Seja um sistema dinâmico $F : D \rightarrow D$. De acordo com L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019), entende-se que F depende *sensivelmente das condições iniciais* se há um número $\epsilon > 0$, tal que para qualquer condição inicial x_0 e para “qualquer” número $\delta > 0$, existe pelo menos um ponto x'_0 com $\|x'_0 - x_0\| < \delta$, tal que $\|F^{(k)}(x'_0) - F^{(k)}(x_0)\| \geq \epsilon$. Assim, não importa o valor de x_0 nem o raio δ , pode sempre se encontrar um ponto x'_0 no interior da *bola aberta*⁴ de raio δ cuja órbita separa-se da órbita de x_0 de pelo menos ϵ .

A análise do comportamento frente a pequenas variações nas condições iniciais revela a sensibilidade do sistema. A partir dessa sensibilidade, é possível definir o tempo de predição, caracterizado pelo inverso do expoente de Lyapunov, como um limite para

⁴ Uma bola aberta de raio δ centrada em x_0 é o conjunto de todos os pontos x tais que a distância $\|x - x_0\|$ é menor que δ . Em notação matemática, $B(x_0, \delta) = \{x \in D : \|x - x_0\| < \delta\}$.

previsões confiáveis (Viana, 2023). Apesar da imprevisibilidade de longo prazo associada ao caos, é possível conservar, evitar, estabilizar ou até controlar esse comportamento em condições específicas.

Esses comportamentos são fundamentais para distinguir o caos de outras formas de dinâmica complexa. Métodos como a Transformada Rápida de Fourier (FFT), o diagrama de plano de fase, o diagrama de bifurcação, o expoente de Lyapunov e o Mapa de Poincaré são utilizados para detectar e analisar o movimento caótico em diferentes graus de liberdade. O Mapa de Poincaré é particularmente útil para visualizar a estrutura de um sistema dinâmico ao projetar o comportamento contínuo em uma seção transversal, revelando padrões que ajudam a entender a transição repentina de movimentos periódicos para movimentos não periódicos em qualquer sistema dinâmico (Lynch, 2004).

3.4.1 Seção e mapa de Poincaré

A *seção de Poincaré* é uma técnica que utiliza um plano para interceptar transversalmente as trajetórias no espaço de estados de um sistema contínuo. De acordo com L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019), essa abordagem reduz a complexidade do estudo de um sistema de dimensão N para um sistema de dimensão $N-1$. O *mapa de Poincaré* é uma função discreta que mostra as posições sucessivas onde o fluxo do sistema intercepta a seção, permitindo a análise da estabilidade de trajetórias de período T . Apesar de sua utilidade, o mapa de Poincaré é geralmente aplicado a cálculos numéricos e métodos analíticos aproximados devido à dificuldade de obter formas exatas analíticas. A análise dos pontos no mapa de Poincaré pode revelar o comportamento do sistema dinâmico: um ponto único indica comportamento pontual, um número finito de pontos sugere comportamento periódico, e uma grande quantidade de pontos dispersos indica dinâmica caótica. É importante escolher a seção de Poincaré com cuidado, pois uma escolha inadequada pode resultar em uma representação insuficiente dos pontos reais do sistema.

3.4.2 Atratores estranhos

O termo atrator estranho foi introduzido por D. P. Ruelle (1935-†) e F. Takens (1940-2010) em 1971, em um estudo sobre a transição do escoamento laminar para o turbulento em fluidos. A palavra “estranho” caracteriza atratores que não correspondem a formas convencionais como pontos de equilíbrio, ciclos-limite ou toros e que, além disso, apresentam uma estrutura geométrica complexa, frequentemente com detalhes em escalas infinitamente pequenas, conhecida como fractal (Monteiro, 2019).

Conforme M.A. Savi (Savi, 2017), a estranheza está relacionada à geometria do atrator, especialmente à sua dimensão fractal, enquanto o caos se refere ao comportamento dinâmico — como a sensibilidade a condições iniciais e a imprevisibilidade. Embora

atratores caóticos geralmente sejam estranhos, a presença de dimensão fractal não é uma condição necessária para o caos, mas sim uma característica frequentemente observada em sistemas caóticos.

Um expoente de Lyapunov positivo pode ser utilizado como condição suficiente para a existência de caos determinista, desde que as soluções do sistema sejam limitadas no espaço de estados. Dessa forma, é possível identificar se um atrator é simultaneamente estranho e caótico com base na análise do maior expoente de Lyapunov, complementando a caracterização geométrica e dinâmica do sistema.

3.4.3 Expoentes de Lyapunov

Os sistemas dinâmicos não lineares podem exibir uma variedade de comportamentos dinâmicos, como pontos de equilíbrio, movimento periódico e caos. Uma ferramenta crucial para compreender essas soluções é o cálculo dos expoentes de Lyapunov. Esses expoentes fornecem informações sobre como pequenas perturbações nas condições iniciais de um sistema se amplificam ou se reduzem ao longo do tempo. Eles descrevem a taxa de divergência ou convergência de trajetórias próximas no espaço de fase do sistema dinâmico.

O comportamento dinâmico local de um sistema pode variar em diferentes direções do fluxo no espaço de fase. Por exemplo, condições iniciais que são próximas podem se aproximar em uma direção e se afastar em outra conforme evoluem temporalmente (Savi, 2017). A sensibilidade às condições iniciais é particularmente evidente em atratores caóticos. Os expoentes de Lyapunov são cruciais aqui, pois quantificam essa sensibilidade. Para um sistema com n dimensões, existem n expoentes de Lyapunov (Alligood; Sauer; Yorke, 1996), cada um indicando a taxa média de divergência ou convergência exponencial entre trajetórias inicialmente muito próximas no espaço de fase (Strogatz, 2018).

Considerando uma hipersfera de condições iniciais no espaço de fase n -dimensional, com raio inicial infinitesimal r_0 , inicialmente em $x(t_0)$. Após um tempo t , tais condições iniciais seguem o fluxo das equações diferenciais e o raio da hiperelipse na direção j do espaço de fase pode ser escrita como:

$$r_j(t - t_0) = r_0 e^{\Lambda_j(t-t_0)} \quad (3.22)$$

Pode-se ainda reescrever a equação (3.22) na forma:

$$\Lambda_j = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{(t - t_0)} \ln \left[\frac{r_j(t - t_0)}{r_0} \right] \quad (3.23)$$

O Teorema de Liouville (Naifeh; Balachandran, 1995) estabelece que o volume no espaço de fase de um sistema Hamiltoniano (conservativo) se mantém constante ao longo do tempo, enquanto em um sistema dissipativo esse volume se contrai. Considerando

o volume $V^{(n)}(t)$ da hipersfera de condições iniciais mencionada anteriormente em um instante t ,

$$V^{(n)}(t) = r_1(t)r_2(t)\dots r_n(t) = \prod_{j=1}^n r_j(t) \quad (3.24)$$

Substituindo (3.22) em (3.24), escreve-se o volume da hipersfera em função dos expoentes de Lyapunov da seguinte maneira:

$$V^{(n)}(t) = r_0^n e^{(\sum_{j=1}^n \Lambda_j)t} \quad (3.25)$$

Portanto, para um sistema dissipativo,

$$\sum_{j=1}^n \Lambda_j < 0 \quad (3.26)$$

ou seja, a soma de todos os expoentes de Lyapunov deve ser menor que zero.

É possível caracterizar um atrator de acordo com os expoentes de Lyapunov, da forma:

- *ponto de equilíbrio*: todos os expoentes são negativos, o atrator converge para um ponto específico;
- *atrator periódico*: o maior expoente é zero, e os demais negativos, sendo o expoente nulo na direção da trajetória;
- *atrator quase-periódico*: os dois maiores expoentes são nulos, dando origem à formação da superfície toroidal;
- *atrator caótico*: o maior expoente de Lyapunov é positivo, associado à direção divergente entre as trajetórias inicialmente próximas. O segundo maior expoente é nulo, referente à direção de propagação da trajetória. Entretanto, os demais expoentes são menores que zero, e a soma de todos é negativa;
- *atrator hipercaótico*: somente possível em sistemas de quatro ou mais dimensões, é caracterizado por dois ou mais expoentes de Lyapunov positivos (Strogatz, 2018; Alligood; Sauer; Yorke, 1996; Ott, 2002; Wiggins, 2003).

A Tabela 4 apresenta a relação entre os sinais dos expoentes de Lyapunov e os tipos de conjuntos limites em sistemas dinâmicos de quatro dimensões. Essa classificação foi extraída de H. Li et al. (Li *et al.*, 2023), que propõem um método geral para a determinação do espectro de expoentes de Lyapunov em sistemas de ordem fracionária.

Como observado por Wolf et al., “Em sistemas dissipativos contínuos de quatro dimensões, existem três tipos possíveis de atratores estranhos, cujos espectros de Lyapunov são: $[+, +, 0, -]$, $[+, 0, 0, -]$ e $[+, 0, -, -]$. Para um dado sistema, uma mudança nos

Tabela 4 – Relação entre o espectro de Lyapunov e a natureza dos atratores em sistemas dinâmicos de ordem quatro.

LEs	Tipo de comportamento dinâmico
[+, +, 0, -]	Hiperchaos
[+, 0, -, -]	Caos
[0, 0, 0, 0]	Quase-periódico
[0, -, -, -]	Periódico

parâmetros geralmente altera o espectro de Lyapunov e pode também modificar tanto o tipo de espectro quanto o tipo de atrator.” (Wolf *et al.*, 1985)

O cálculo dos expoentes de Lyapunov podem ser realizados por meio de algoritmos computacionais. Existem na literatura diversos algoritmos para o cálculo dos expoentes de Lyapunov (Lima, 2022). Dentre eles, destaca-se o algoritmo desenvolvido por Wolf *et al.* (Wolf *et al.*, 1985), que será utilizado nesta tese.

3.4.4 Dimensão fractal - conjectura de Kaplan-Yorke

Conforme M.A. Savi (Savi, 2017), a conjectura de Kaplan-Yorke⁵ estabelece uma relação entre o espectro dos expoentes de Lyapunov e a dimensão do atrator. Para definir essa dimensão, considera-se o espectro de Lyapunov ordenado de forma decrescente. A dimensão de Lyapunov é definida da seguinte forma:

$$D_{KY} = j + \frac{\sum_{i=1}^j \Lambda_i}{|\Lambda_{j+1}|} \quad (3.27)$$

em que j é definido a partir das seguintes condições,

$$\sum_{i=1}^j \Lambda_i > 0 \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^{j+1} \Lambda_i < 0 \quad (3.28)$$

Uma dimensão de Kaplan-Yorke não-inteira geralmente indica um comportamento caótico no sistema. Isso sugere que o atrator não é um objeto simples como um ponto fixo ou um ciclo limite, mas sim um atrator estranho com uma estrutura complexa.

Se o sistema modela um fenômeno físico, a dimensão de Kaplan-Yorke pode fornecer entendimentos sobre a complexidade do comportamento do sistema. Para um sistema físico real, como um reator químico, isso pode refletir a complexidade na dinâmica das reações e das interações entre os componentes.

⁵ também conhecida como dimensão de Lyapunov

3.5 BIFURCAÇÕES E ESTABILIDADE ESTRUTURAL

Alterações qualitativas na dinâmica de um sistema devido à variação de parâmetros são conhecidas como *bifurcações* (Strogatz, 2018; Ott, 2002). Essas mudanças podem afetar a estabilidade e originar ou extinguir um ponto fixo (Strogatz, 2018). As bifurcações podem ser *locais*, ocorrendo próximas a um ponto fixo ou ciclo limite (trajetória periódica), ou *globais*, quando não próximas. O diagrama de bifurcação é representado no plano pelo parâmetro versus a variável, com o parâmetro sendo a variável independente (Strogatz, 2018).

As bifurcações podem ser classificadas mais especificamente conforme sua influência na dinâmica. A bifurcação tipo *sela-nó* é uma das mais simples e comuns, criando e destruindo pontos fixos (Strogatz, 2018; Alligood; Sauer; Yorke, 1996). Bifurcações *transcríticas* alteram a estabilidade de um ponto fixo com variações no parâmetro de controle. Ao contrário das bifurcações sela-nó, os pontos fixos permanecem existindo para todos os valores do parâmetro nas bifurcações transcricas (Strogatz, 2018).

Bifurcações tipo *forquilha* ocorrem em sistemas com alguma simetria espacial, onde pontos fixos tendem a aparecer e desaparecer em pares (Strogatz, 2018). Nas bifurcações de *dobramento de período*, o ponto fixo perde estabilidade e novas órbitas com o dobro do período surgem (Alligood; Sauer; Yorke, 1996). Uma bifurcação de *Poincaré-Andronov-Hopf*, ou simplesmente *bifurcação de Hopf* (E.F.F. Hopf (1902-1983)), acontece quando a estabilidade de um ponto fixo é alterada e uma órbita periódica de baixa amplitude emerge (Wiggins, 2003).

O conceito de *estabilidade estrutural* está relacionado a ideia de robustez de um determinado sistema dinâmico. Para o modelo de um sistema dinâmico se aproximar a realidade de forma consistente ele não deve ser sensível a perturbações. Assim, diz-se que um sistema dinâmico possui estabilidade estrutural se modelos próximos, que diferem apenas por pequenas perturbações, possuem qualitativamente a mesma dinâmica (Savi, 2017).

Neste contexto, um sistema possui estabilidade estrutural se ele é *topologicamente equivalente* a uma versão perturbada do sistema. Com isso, a perturbação do sistema não altera a estrutura topológica do espaço de fase (Savi, 2017).

Do ponto de vista formal, deve-se definir o que é perturbação para, por fim, tirar conclusões acerca da estabilidade estrutural de um sistema dinâmico. A seguir, apresenta-se a definição de *perturbação* e de estabilidade estrutural.

Definição 3.3 (Estabilidade estrutural). *Seja um sistema dinâmico $\dot{x} = f(x)$, $x \in \mathbb{R}^n$, e um sistema perturbado descrito por $\dot{y} = g(y)$, $y \in \mathbb{R}^n$. A perturbação entre esses sistemas pode ser caracterizada por uma variação de parâmetros, representados pelo conjunto μ , de*

modo que $f(x) = f(x, \mu)$ e $g(y) = f(x, \bar{\mu})$. Define-se uma perturbação do sistema como

$$\|f(x) - g(y)\| < \epsilon,$$

ou, em termos dos parâmetros,

$$\|\mu - \bar{\mu}\| < \epsilon.$$

Diz-se que um sistema é estruturalmente estável se existe $\epsilon > 0$ tal que f e g sejam topologicamente equivalentes.

Desta forma, a *topologia* de um espaço de fase não se altera para perturbações pequenas, definidas pelo valor de ϵ .

3.6 CONTROLE DE CAOS

Convenciona-se chamar de *controle de caos* as técnicas que visam suprimir tal comportamento do sistema dinâmico em estudo (Monteiro, 2019).

No âmbito do controle de sistemas dinâmicos, o termo “controle” refere-se ao conjunto de procedimentos utilizados para guiar as variáveis de saída de um sistema em direção a uma referência específica e estabilizá-las na proximidade dessa referência. Em relação ao controle de caos, o processo geralmente segue duas fases distintas. Primeiramente, há a fase de aprendizagem, que envolve o reconhecimento de órbitas periódicas instáveis e a determinação dos parâmetros tanto do sistema quanto do controlador. Em seguida, ocorre o estágio de implementação do controle, onde perturbações são aplicadas ao sistema com o objetivo de estabilizar uma órbita periódica desejada (Savi, 2017).

A eficácia do controlador é sustentada pelo princípio do feedback. Em um sistema de controle com realimentação, também conhecido como sistema de malha fechada com feedback, estabelece-se uma comparação entre o sinal de entrada de referência e o sinal de saída. A diferença resultante dessa comparação é utilizada como meio de controle. Nesses sistemas, o sinal de controle gerado pela diferença entre o sinal de entrada e o sinal de realimentação ajusta continuamente a saída do sistema para minimizar o erro e alcançar o valor desejado. Uma das principais vantagens desse método é sua capacidade de tornar o sistema menos sensível a perturbações externas e variações nos parâmetros do sistema (Ogata, 2010).

No campo da teoria de controle, existem dois tipos fundamentais de problemas. O primeiro tipo envolve a busca por uma função de controle ótimo $u(t)$ como uma função do tempo, destinada a encontrar uma trajetória ideal que corresponda a uma condição inicial específica do sistema. Já o segundo tipo concentra-se na determinação de uma função de controle ótimo $u(x, t)$, que depende tanto do tempo quanto das variáveis de estado do

sistema, podendo ser aplicada independentemente da condição inicial (Rafikov; Balthazar, 2007).

O ponto de partida para o controle de caos teve início, em 1990, com Ott et al. (Ott; Grebogi; Yorke, 1990), que propuseram o método conhecido como OGY, um método para eliminar comportamento caótico, forçando o sistema a seguir uma determinada órbita periódica, que é instável na ausência de controle. L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019) diz que o *método OGY* permite encontrar uma lei de controle, dependente do tempo, que estabiliza o sistema numa órbita periódica previamente escolhida. Desde então, diversos métodos de controle têm sido desenvolvidos para uma ampla gama de aplicações, incluindo Controle Realimentado, Controle por Alimentação Direta, Controle por Razão, Controle em Cascata, Controle Seletivo e Override, Controle por Faixa Dividida, Controle Adaptativo, Controle Neural, Controle Nebuloso, e Controle SDRE, entre outros (Lima, 2022).

Em particular, nessa tese, são usados o projeto de controle LQR e o controle ótimo desenvolvido por Rafikov e Balthazar, apresentados a seguir. Um estudo mais completo sobre o controle LQR, controle linear por realimentação e método OGY, encontra-se em K. Ogata, Rafikov e Balthazar, M.A. Savi e R.L. Viana (Ogata, 2010; Rafikov; Balthazar, 2007; Savi, 2017; Viana, 2023).

3.6.1 Teoria do controle regulador quadrático linear - LQR

O controle LQR é uma técnica fundamental de controle ótimo amplamente utilizada na teoria de controle de sistemas lineares. O objetivo do LQR é projetar um controlador que minimize uma função de custo quadrática, composta pela soma ponderada dos estados e controles do sistema ao longo do tempo. Este método é particularmente eficaz para sistemas lineares e invariáveis no tempo, onde as equações dinâmicas do sistema são representadas por modelos lineares e as restrições de controle são lineares. O LQR oferece um equilíbrio entre desempenho ótimo e simplicidade computacional, tornando-o uma ferramenta valiosa em uma ampla gama de aplicações de controle, desde sistemas de engenharia até robótica e economia. Neste contexto, o LQR é uma ferramenta poderosa para otimizar o comportamento de sistemas dinâmicos sob controle.

Conforme apresentado por K. Ogata (Ogata, 2010), o problema do regulador quadrático linear ótimo (LQR) para o sistema:

$$\dot{x} = Ax + Bu, \quad (3.29)$$

em que x representa o vetor de estados ($n \times 1$), u o vetor de controle ($r \times 1$), A é uma matriz de dimensões $n \times n$ e B uma matriz $n \times r$, consiste em determinar a matriz de ganhos K associada ao vetor de controle ótimo

$$u(t) = -Kx(t), \quad (3.30)$$

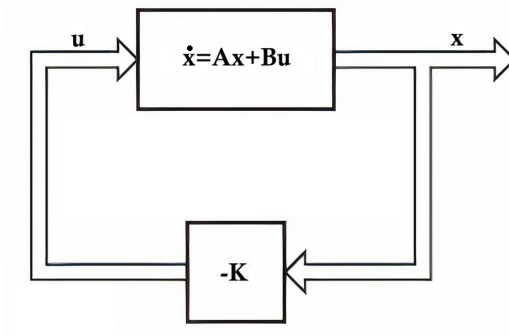
de modo a minimizar o índice de desempenho definido por:

$$J = \int_0^{\infty} (x^T Q x + u^T R u) dt, \quad (3.31)$$

no qual Q é uma matriz hermitiana definida positiva (ou semidefinida positiva) ou real simétrica, e R é uma matriz hermitiana definida positiva ou real simétrica. Neste problema, considera-se que o vetor de controle $u(t)$ não possui restrições de amplitude.

A lei de controle linear dada pela equação (3.30) é a lei de controle ótimo. Portanto, se os elementos não conhecidos da matriz K forem determinados para minimizar o índice de desempenho, então $u(t) = -Kx(t)$ será ótimo para qualquer estado inicial $x(0)$. O diagrama de blocos mostrando a configuração ótima está indicado na Figura 8.

Figura 8 – Sistema regulador ótimo.



Fonte: Ogata (2010)

O problema de otimização pode ser resolvido substituindo a Equação (3.30) na Equação (3.29), obtendo-se:

$$\dot{x} = Ax - BKx = (A - BK)x. \quad (3.32)$$

Nas deduções seguintes, supõe-se que a matriz $A - BK$ seja estável, ou seja, que seus autovalores possuam partes reais negativas.

Substituindo a Equação (3.30) na Equação (3.31), obtém-se:

$$J = \int_0^{\infty} (x^T Q x + x^T K^T R K x) dt = \int_0^{\infty} x^T (Q + K^T R K) x dt. \quad (3.33)$$

Definindo:

$$x^T (Q + K^T R K) x = -\frac{d}{dt} (x^T P x), \quad (3.34)$$

em que P é uma matriz hermitiana definida positiva ou simétrica real, obtém-se:

$$x^T (Q + K^T R K) x = -\dot{x}^T P x - x^T P \dot{x} = -x^T [(A - BK)^T P + P(A - BK)] x. \quad (3.35)$$

Comparando ambos os lados da última expressão, e considerando que a igualdade deve ser satisfeita para todo x , conclui-se que:

$$(A - BK)^T P + P(A - BK) = -(Q + K^T R K). \quad (3.36)$$

Se $A - BK$ for uma matriz estável (isto é, se todos os seus autovalores possuírem partes reais negativas), então, pelo Teorema de Lyapunov⁶, existirá uma matriz P definida positiva que satisfaça a Equação (3.36).

O procedimento consiste, portanto, em determinar os elementos de P a partir da Equação (3.36) e verificar se ela é definida positiva. Vale destacar que mais de uma matriz P pode satisfazer essa equação. No entanto, apenas aquelas que forem definidas positivas são consideradas, garantindo a estabilidade do sistema.

O índice de desempenho J pode ser escrito como:

$$J = \int_0^\infty x^T (Q + K^T R K) x dt = -x^T P x \Big|_0^\infty = -\lim_{t \rightarrow \infty} x^T(t) P x(t) + x^T(0) P x(0). \quad (3.37)$$

Como todos os autovalores de $A - BK$ possuem partes reais negativas, segue que $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = 0$. Assim:

$$J = x^T(0) P x(0), \quad (3.38)$$

mostrando que o índice de desempenho J depende da condição inicial $x(0)$ e da matriz P .

Para a obtenção da solução do problema de controle quadrático ótimo, supõe-se que R seja uma matriz hermitiana definida positiva ou real simétrica. Nessas condições, pode-se escrever:

$$R = T^T T, \quad (3.39)$$

em que T é uma matriz não singular. A Equação (3.36) pode, então, ser reescrita como:

$$(A^T - K^T B^T) P + P(A - BK) + Q + K^T T^T T K = 0. \quad (3.40)$$

Isso permite expressar:

$$A^T P + P A + [TK - (T^T)^{-1} B^T P]^T [TK - (T^T)^{-1} B^T P] - P B R^{-1} B^T P + Q = 0. \quad (3.41)$$

A minimização de J em relação a K requer a minimização da expressão

$$x^T [TK - (T^T)^{-1} B^T P]^T [TK - (T^T)^{-1} B^T P] x, \quad (3.42)$$

que, por ser não negativa, atinge o mínimo quando

$$TK = (T^T)^{-1} B^T P, \quad (3.43)$$

⁶ Teorema de Lyapunov: Se M é estável, então $\exists P > 0$ e $Q > 0$ tais que $M^T P + P M = -Q$.

o que resulta em

$$K = R^{-1}B^T P. \quad (3.44)$$

A Equação (3.44) fornece a matriz ótima K . Assim, a lei de controle ótima, quando o índice de desempenho é dado pela Equação (3.31), assume a forma linear:

$$u(t) = -Kx(t) = -R^{-1}B^T Px(t). \quad (3.45)$$

A matriz P na Equação (3.45) deve satisfazer a Equação (3.36) ou, de forma equivalente, a equação algébrica de Riccati reduzida:

$$PA + A^T P - PBR^{-1}B^T P + Q = 0. \quad (3.46)$$

A Equação (3.46), conhecida como equação de Riccati algébrica, corresponde à solução da equação de Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB) no caso particular de sistemas lineares com função de custo quadrática. A solução $V(x) = x^T Px$ pode ser interpretada como função de Lyapunov, assegurando não apenas a estabilidade assintótica, mas também a optimalidade da trajetória em malha fechada.

As etapas do projeto podem ser resumidas como segue:

1. Resolver a Equação (3.46) para a matriz P . Se existir uma matriz P definida positiva, o sistema será estável, ou equivalentemente, a matriz $A - BK$ será estável.
2. Substituir a matriz P encontrada na Equação (3.44). A matriz K resultante será a matriz ótima.

O diagrama da Figura 8 representa o sistema de controle de realimentação de estado ótimo obtido pelo método LQR:

- a) A caixa retangular inicial representa o sistema dinâmico a ser controlado, descrito por $\dot{x} = Ax + Bu$, em que x é o vetor de estado, A a matriz de dinâmica, B a matriz de entrada e u o sinal de controle.
- b) A seta descendente associada à caixa com $-K$ representa a realimentação do estado. O vetor de estado x é multiplicado pela matriz de ganho $-K$, obtida pelo método LQR, resultando no sinal de controle u .
- c) A caixa quadrada com $-K$ realiza a multiplicação do vetor de estado pelo ganho de realimentação, produzindo o sinal de controle ótimo u .
- d) A seta de retorno à caixa inicial representa a aplicação do sinal de controle u ao sistema, fechando o ciclo de realimentação.

3.6.2 Controle de realimentação linear - CRL

Considera-se um sistema controlado dado por:

$$\dot{x} = Ax + g(x) + U \quad (3.47)$$

em que $x \in \mathbb{R}^n$ é um vetor de estado, $A \in \mathbb{R}^{n \times n}$ é uma matriz constante, $g(x)$ é um vetor constituído de funções contínuas, e U é o vetor de controle que pode ser definido como:

$$U = \tilde{u} + u_t \quad (3.48)$$

Em diversos problemas em diferentes áreas do conhecimento, a lei de controle U é escolhida de modo que o sistema seja movido de uma situação não controlada ou caótica para um ponto de equilíbrio ou para uma órbita periódica ou não periódica/caótica desejada. Define-se \tilde{u} como o vetor função que descreve a trajetória pretendida. Dessa forma, a parcela \tilde{u} do vetor de controle U , que mantém o sistema em estado de controle na trajetória desejada, é dada por (Chavarette, 2005):

$$\tilde{u} = \dot{\tilde{x}} - A\tilde{x} - g(\tilde{x}) \quad (3.49)$$

O vetor de controle u_t , que estabiliza o sistema em torno da trajetória desejada, é dado por:

$$u_t = Bu \quad (3.50)$$

em que $B \in \mathbb{R}^{n \times m}$ é uma matriz constante.

Definindo:

$$y = x - \tilde{x} \quad (3.51)$$

como o desvio da trajetória do sistema (3.47) em relação à trajetória desejada, e considerando as equações (3.48)-(3.50), chega-se à equação em desvios:

$$\dot{y} = Ay + g(x) - g(\tilde{x}) + Bu \quad (3.52)$$

A parte não linear do sistema (3.52) pode ser expressa como:

$$g(x) - g(\tilde{x}) = G(x, \tilde{x})(x - \tilde{x}) \quad (3.53)$$

em que $G(x, \tilde{x})$ é uma matriz limitada, cujos elementos dependem de x e \tilde{x} . Admitindo (3.53), o sistema (3.52) toma a seguinte forma:

$$\dot{y} = Ay + G(x, \tilde{x})y + Bu \quad (3.54)$$

Assim, Rafikov e Balthazar (Rafikov; Balthazar, 2007) formularam o seguinte teorema:

Teorema 3.2. *Se existem as matrizes $Q \in \mathbb{R}^{n \times n}$ e $R \in \mathbb{R}^{n \times m}$, definidas positivas, sendo Q simétrica, tais que a matriz*

$$\tilde{Q} = Q - G^T(x, \tilde{x})P - PG(x, \tilde{x}) \quad (3.55)$$

seja definida positiva para toda matriz $G(x, \tilde{x})$ limitada, então o controle com realimentação

$$u = -R^{-1}B^T P y \quad (3.56)$$

é ótimo para transferir o sistema não linear (3.54) de qualquer estado inicial ao estado final

$$\lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = 0 \quad (3.57)$$

minimizando o funcional de desempenho

$$\tilde{J} = \int_0^\infty (y^T \tilde{Q} y + u^T R u) dt \quad (3.58)$$

em que a matriz simétrica P é solução da equação diferencial de Riccati não linear:

$$\dot{P} + PA + A^T P - PBR^{-1}B^T P + Q = 0 \quad (3.59)$$

conforme discutido também em (Chavarette, 2005).

Além disso, com o controle por realimentação dado na terceira etapa, E3, do fluxograma da Figura 9, existe uma vizinhança, $\Gamma_0 \subset \Gamma, \Gamma \subset \mathbb{R}^n$, da origem, tal que se $y_0 \in \Gamma$, a solução $y(t) = 0, t \geq 0$, do sistema controlado (3.54) é localmente assintoticamente estável, e $\tilde{J}_{min} = y_0^T P(0)y_0$. Se $\Gamma = \mathbb{R}^n$, então a solução $y(t) = 0, t \geq 0$, do sistema controlado (3.54) é globalmente assintoticamente estável. Se o intervalo de tempo é infinito e A, B, Q e R são matrizes com elementos constantes, ao assumir que a matriz $P(t)$ atinge um estado estacionário, em que sua derivada temporal $\dot{P}(t)$ é zero, obtém-se a equação algébrica. De fato, substituindo $\dot{P} = 0$ na Equação (3.59), a matriz definida positiva P é a solução da equação não linear algébrica de Riccati:

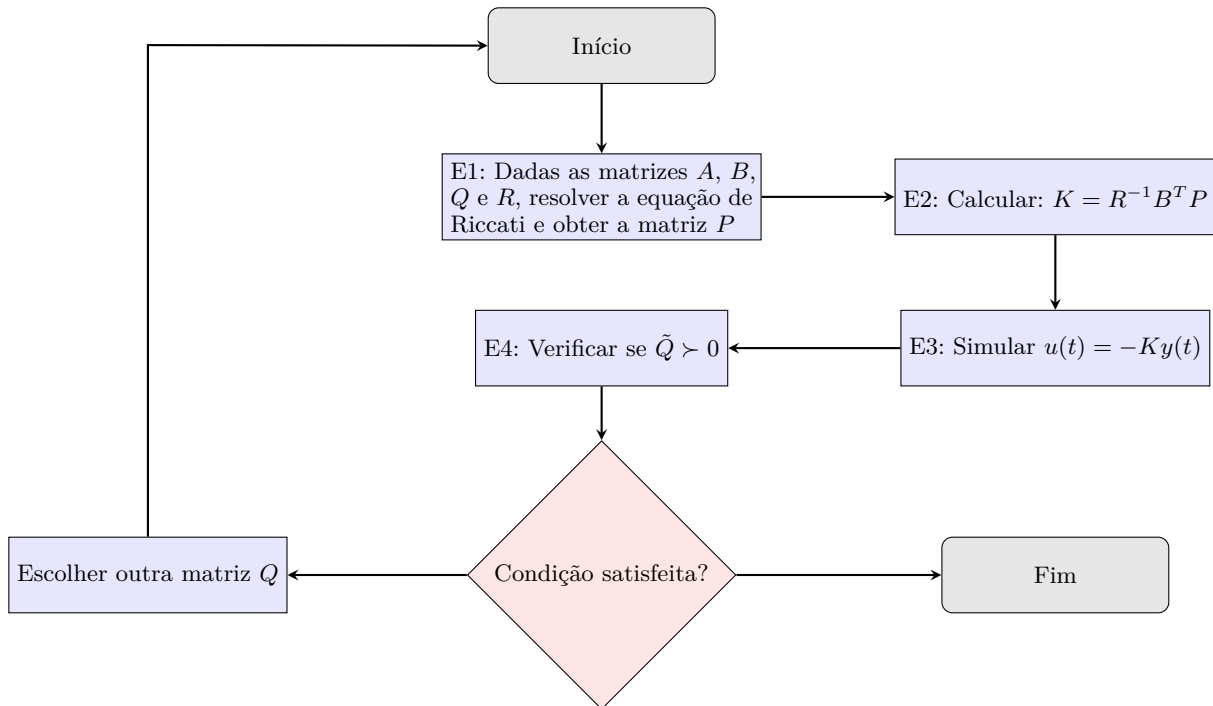
$$PA + A^T P - PBR^{-1}B^T P + Q = 0 \quad (3.60)$$

A resolução do problema de controle ótimo apresentado nas equações (3.54)–(3.59) está esquematizada no fluxograma mostrado na Figura 9.

No contexto do controle ótimo, a análise da estabilidade pode ser realizada por meio de uma função candidata de Lyapunov, definida como:

$$V(y) = y^T P y \quad (3.61)$$

Figura 9 – Fluxograma da síntese do controlador linear ótimo



Fonte: Martinez e Chavarette (2025a)

em que P é a solução da equação algébrica de Riccati (3.60). Essa função é positiva definida, e sua derivada ao longo das trajetórias do sistema é negativa definida, o que assegura a estabilidade assintótica da origem.

Além disso, a formulação geral do problema de controle ótimo está associada à equação de Hamilton-Jacobi-Bellman (HJB), que expressa uma condição necessária para a optimalidade. Para o sistema não linear com controle descrito em (3.54), a equação de HJB assume a forma:

$$\frac{\partial V}{\partial y}(Ay + G(x, \tilde{x})y + Bu) + y^T \tilde{Q}y + u^T Ru = 0 \quad (3.62)$$

No caso específico em que a função de custo é quadrática e a dinâmica do sistema é linear (ou foi linearizada), a solução da equação de HJB coincide com a solução da equação de Riccati, o que justifica a utilização da equação (3.60) no desenvolvimento do controle ótimo.

Uma das principais vantagens desse método é sua flexibilidade, permitindo sua aplicação tanto em sistemas lineares quanto em sistemas não lineares previamente linearizados.

4 Dinâmica e Caos do Sistema de Reação Química

Neste capítulo, analisa-se a dinâmica não linear do sistema de reação química em estudo, com ênfase em seus comportamentos caótico e hipercaótico. São tratados aspectos fundamentais de estabilidade, bifurcações e caracterização do caos, sempre aplicados ao modelo considerado. A investigação abrange desde o estudo das trajetórias no espaço de estados até a determinação dos expoentes de Lyapunov, mapas de Poincaré e outras ferramentas clássicas da teoria de sistemas dinâmicos não lineares. Assim, este capítulo estabelece a base teórica e prática necessária para a compreensão da complexidade do comportamento dinâmico do sistema investigado.

4.1 DINÂMICA E CAOS

Seja o sistema de reação química dado em (2.21).

Este sistema pode ser descrito matricialmente como:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \\ \dot{x}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & k_8 \\ k_3 & k_4 & 0 & k_9 \\ 0 & 0 & -k_7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_0 - k_1 \frac{x_1 x_2}{x_1 + K} - k_2 \frac{x_1 x_3}{x_1 + K} \\ -k_5 \frac{x_2}{x_2 + K} \\ d_1 + k_6 x_1 x_3 \\ -k_{11} \frac{x_3 x_4}{x_4 + K} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} x_{1,in} - x_1 \\ x_{2,in} - x_2 \\ x_{3,in} - x_3 \\ x_{4,in} - x_4 \end{bmatrix} u$$

em que $a_{44} = k_{10} - k_8 - k_9$. O primeiro termo à direita da igualdade representa a contribuição linear do sistema, com coeficientes constantes multiplicando os estados. O segundo termo agrupa as não linearidades, resultantes das interações entre as variáveis do sistema e funções racionais típicas de cinéticas químicas. Por fim, o terceiro termo corresponde à influência da entrada de controle u , ajustando os estados em função das diferenças entre os valores de entrada $x_{i,in}$ e os estados atuais x_i .

A matriz jacobiana correspondente a esse sistema em x , é:

$$Df(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \frac{\partial f_1}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \frac{\partial f_2}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} & \frac{\partial f_3}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_4}{\partial x_1} & \frac{\partial f_4}{\partial x_2} & \frac{\partial f_4}{\partial x_3} & \frac{\partial f_4}{\partial x_4} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

em que:

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} = \frac{k_1 x_1 x_2 + k_2 x_1 x_3}{(x_1 + K)^2} - \frac{k_1 x_2 + k_2 x_3}{x_1 + K} - u; \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_2} = -\frac{k_1 x_1}{x_1 + K}; \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_3} = -\frac{k_2 x_1}{x_1 + K}; \quad \frac{\partial f_1}{\partial x_4} = k_8.$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_1} = k_3; \frac{\partial f_2}{\partial x_2} = k_4 - u - \frac{k_5}{x_2 + K} + \frac{k_5 x_2}{(x_2 + K)^2}; \frac{\partial f_2}{\partial x_3} = 0; \frac{\partial f_2}{\partial x_4} = k_9.$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_1} = k_6 x_3; \frac{\partial f_3}{\partial x_2} = 0; \frac{\partial f_3}{\partial x_3} = k_6 x_1 - u - k_7; \frac{\partial f_3}{\partial x_4} = 0.$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial x_1} = 0; \frac{\partial f_4}{\partial x_2} = 0; \frac{\partial f_4}{\partial x_3} = -\frac{k_{11} x_4}{K + x_4}; \frac{\partial f_4}{\partial x_4} = k_{10} - k_9 - k_8 - u - \frac{k_{11} * x_3}{x_4 + K} + \frac{k_{11} x_3 x_4}{(x_4 + K)^2}.$$

Os parâmetros cinéticos considerados neste estudo são os mesmos escolhidos inicialmente em Killory et al. (Killory; Rossler; Hudson, 1987) e também em R. Aguilar-López (Aguilar-López, 2018).

Os seguintes valores para as constantes de taxa são:

- $k_1 = 1; k_2 = 1; k_3 = 1; k_4 = 0,25; k_5 = 152,5; k_6 = 1,0; k_7 = 130; k_8 = 0,001; k_9 = 1; k_{10} = 1,051; k_{11} = 0,5.$

Constante de Michaelis-Menten:

- $K = 0,001.$

As concentrações de entrada do reator são as seguintes:

- $x_{1,in} = 150; x_{2,in} = x_{3,in} = x_{4,in} = 0.$

O valor nominal do controle é considerado como:

- $u = 0,015.$

As perturbações constantes que são incluídas para simular a operação realista do processo são:

- $d_0 = 90; d_1 = 2,2.$

Observação 4.1. *As constantes d_0 e d_1 representam perturbações constantes adicionadas para simular de forma mais realista a operação de um CSTR. Essas perturbações são comumente associadas a influências externas, como variações nos fluxos mássicos de entrada ou flutuações nas concentrações dos reagentes. Esse conceito também pode ser relacionado ao que é discutido na literatura sobre CSTRs, onde os fluxos de entrada e saída do sistema podem ser tratados como perturbações exógenas, que impactam diretamente o desempenho do reator. Além disso, no artigo de A. Sinha e R.K. Mishra (Sinha; Mishra, 2018), os parâmetros d_0 e d_1 são descritos como perturbações limitadas e mensuráveis, representando variações externas, como alterações na composição ou temperatura da alimentação. Essas perturbações são essenciais para testar a robustez do sistema de controle frente a condições operacionais mais realistas e desafiadoras.*

Por último, as condições iniciais são:

$$\begin{aligned}
 \bullet \quad x_{10} &= 129,1 \\
 \bullet \quad x_{20} &= 76,06 \\
 \bullet \quad x_{30} &= 0,5895 \\
 \bullet \quad x_{40} &= 21,38
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Dada a complexidade e a forte não linearidade do sistema descrito em (2.21), a determinação de seus pontos de equilíbrio foi realizada numericamente por meio da função *fsolve* do MATLAB® (versão R2023a). Como resultado, são obtidos o ponto de equilíbrio $x^* = (x_1^*, x_2^*, x_3^*, x_4^*)$, cujas coordenadas são: $x_1^* = 125,042798$, $x_2^* = 89,938941$, $x_3^* = 0,442459$ e $x_4^* = 6,319856$.

A matriz jacobiana correspondente a esse sistema em \vec{x}^* , é:

$$Df(x^*) = A = \begin{bmatrix} -0,0150 & -0,9999 & -0,9999 & 0,0010 \\ 1 & 0,2349 & 0 & 1 \\ 0,4425 & 0 & -4,9722 & 0 \\ 0 & 0 & -0,4999 & 0,0349 \end{bmatrix} \tag{4.3}$$

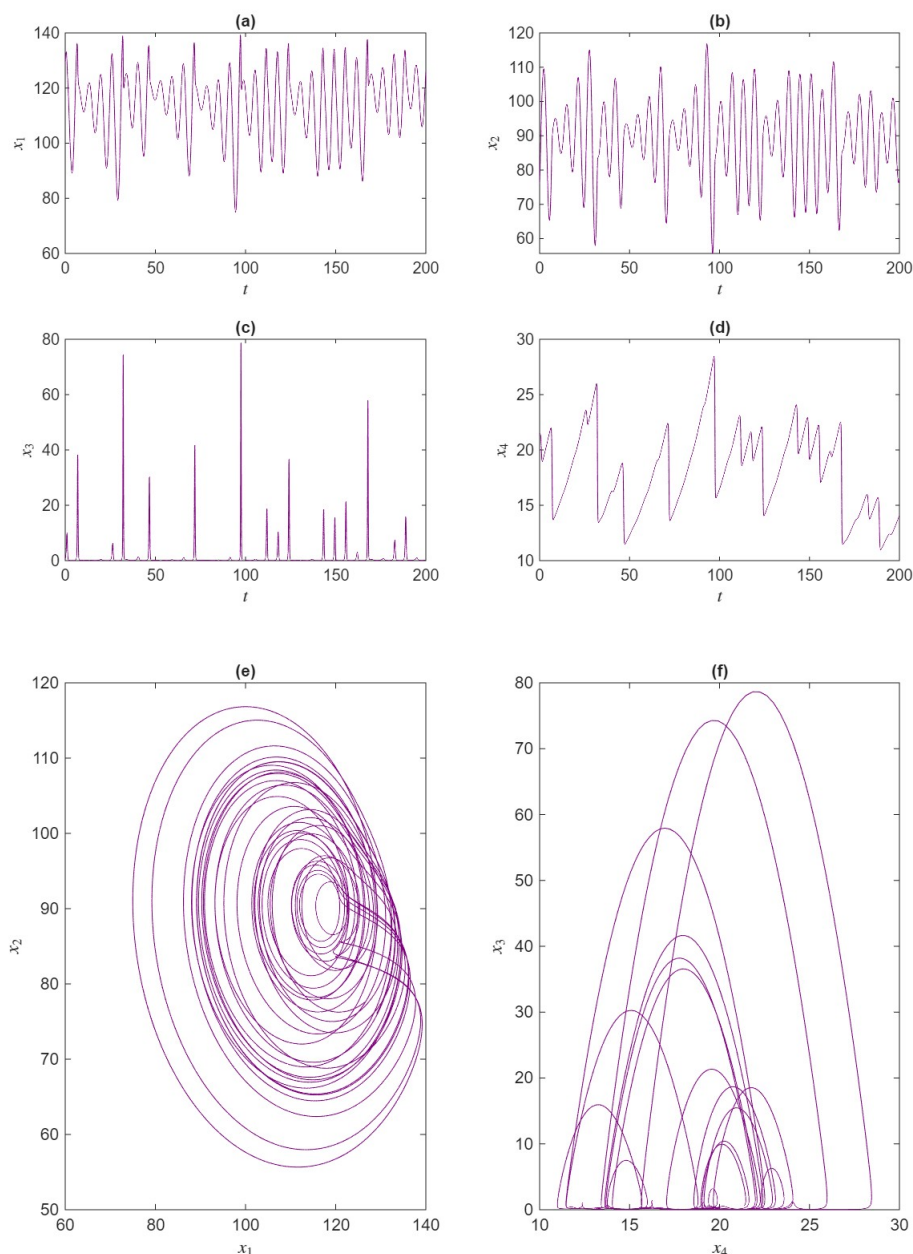
O cálculo dos autovalores da matriz jacobiana A do sistema linearizado, considerando os valores das constantes cinéticas, resulta em: $\lambda_1 = -4,8866$, $\lambda_2 = 0,0447 + 0,9987i$, $\lambda_3 = 0,0447 - 0,9987i$ e $\lambda_4 = 0,0801$. Visto que as partes $\alpha_j \neq 0, \forall \lambda_j$, o ponto x^* é hiperbólico.

Com base nos autovalores, pode-se concluir que o sistema apresenta um comportamento oscilatório e instável. Isso é evidenciado na Figura 10, que ilustra oscilações crescentes no comportamento dinâmico em malha aberta das concentrações de massa de $x_i, i = 1, \dots, 4$, bem como nos retratos de fase. O ponto de equilíbrio é instável devido à presença de autovalores com parte real positiva, como $\lambda_2 = 0,0447 + 0,9987i$ e $\lambda_3 = 0,0447 - 0,9987i$, que indicam uma instabilidade oscilatória. Além disso, o autovalor real positivo $\lambda_4 = 0,0801$ reforça a instabilidade na direção correspondente. Embora exista um autovalor real negativo $\lambda_1 = -4,8866$, que sugere estabilidade em uma direção, isso não é suficiente para estabilizar o sistema como um todo, pois a instabilidade prevalece nas direções associadas aos autovalores com partes reais positivas.

As trajetórias no espaço de fase tridimensional e os mapas de Poincaré apresentados na Figura 11, sugerem fortemente que o sistema em questão é caótico. A dispersão complexa dos pontos nos mapas, a ausência de periodicidade clara nas trajetórias e a sensibilidade a diferentes condições iniciais são características típicas de sistemas dinâmicos caóticos (Norouzi; Younesian, 2023).

Para verificar a presença de comportamento caótico no sistema, foi realizada a análise dos expoentes de Lyapunov, apresentada na Figura 12. Observa-se que dois deles

Figura 10 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) e condição inicial (4.2): (a) concentração de x_1 ; (b) de x_2 ; (c) de x_3 ; (d) concentração de x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_1 em função de x_3

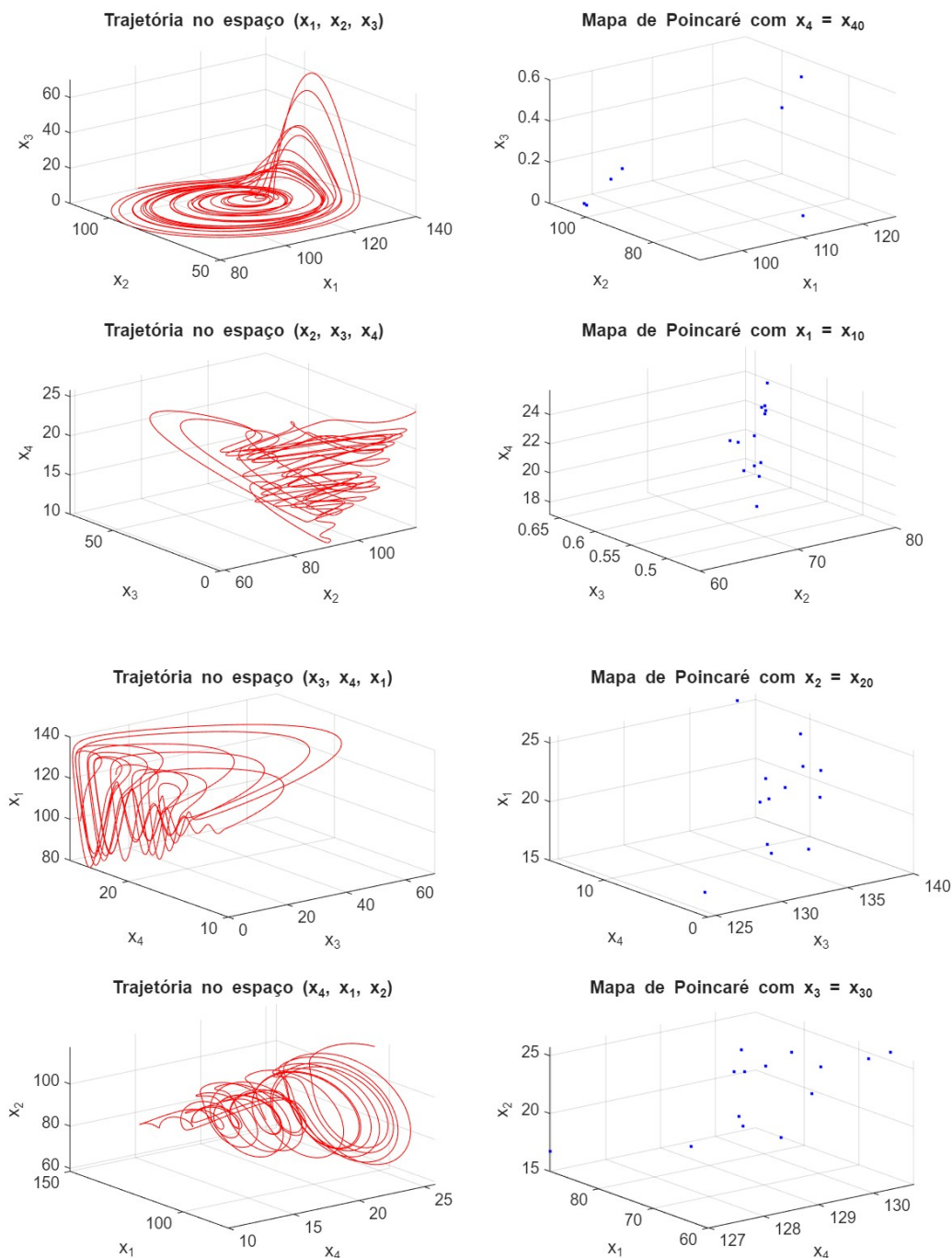


Fonte: Próprio autor

são positivos, $\Lambda_1 = 0,1039$ e $\Lambda_2 = 0,0133$, o que confirma a ocorrência de caos. A presença de um expoente positivo também indica a existência de um atrator estranho, ilustrado na Figura 10(e), que apresenta o retrato de fase de x_2 em função de x_1 . O atrator estranho caracteriza-se por trajetórias que se organizam em torno de uma estrutura complexa e não periódica, com propriedades fractais.

Conforme observado por Killory et al. (Killory; Rossler; Hudson, 1987), o espectro dos expoentes de Lyapunov $[\Lambda_1, \Lambda_2, \Lambda_3, \Lambda_4] = [+ , + , 0 , -]$ é característico de regimes de caos

Figura 11 – Mapas de Poincaré



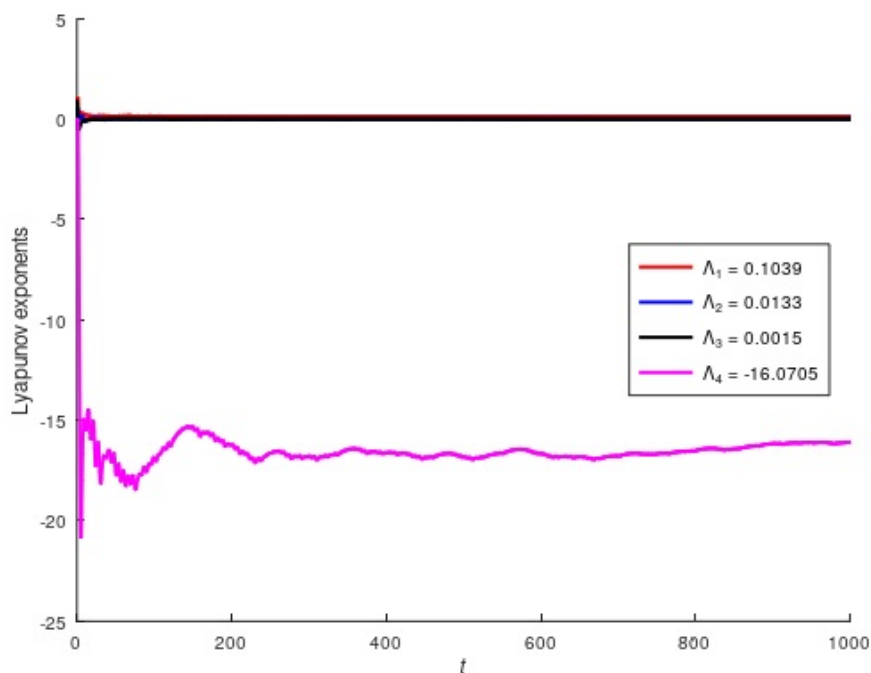
Fonte: Próprio autor

mais intenso. Em sistemas dissipativos contínuos, um dos expoentes deve ser idênticamente nulo, pois não há separação exponencial de trajetórias na direção do fluxo. O valor ligeiramente positivo obtido numericamente (por exemplo, $\Lambda_3 = 0,0015$) indica apenas uma limitação na precisão dos cálculos, sendo compatível com um expoente teoricamente nulo.

Além disso, a presença de um expoente fortemente negativo (Λ_4) garante que o

sistema seja dissipativo, ou seja, que ele apresente uma tendência de contrair o volume das trajetórias no espaço de fase, o que é necessário para que um atrator exista. Esse comportamento pode ser verificado pela soma dos expoentes de Lyapunov, $\sum_{n=1}^4 \Lambda_i = -15,9518 < 0$, o que confirma a dissipatividade do sistema e implica que ele não conserva volumes no espaço de fase, mas sim os reduz ao longo do tempo (Nikravesh, 2018).

Figura 12 – Dinâmica dos expoentes de Lyapunov.



Fonte: Próprio autor

Seguindo a análise de (Vaidyanathan *et al.*, 2021), a dimensão de Kaplan-Yorke, (3.27), do sistema (2.21) é calculada como segue:

$$D_{KY} = 3 + \frac{\Lambda_1 + \Lambda_2 + \Lambda_3}{|\Lambda_4|} = 3,0074 \quad (4.4)$$

O alto valor de D_{KY} indica a alta complexidade do sistema 4- D .

4.2 DIAGRAMA DE ESTABILIDADE ESTRUTURAL, BIFURCAÇÃO E INCERTEZAS NOS PARÂMETROS

Segundo M.A. Savi (Savi, 2017), o conceito de estabilidade estrutural está relacionado a ideia de robustez de um determinado sistema dinâmico. Para o modelo de um sistema dinâmico aproximar a realidade de forma consistente ele não deve ser sensível a perturbações. Assim, diz-se que um sistema dinâmico possui estabilidade estrutural se modelos próximos, que diferem apenas por pequenas perturbações, possuem qualitativamente a mesma dinâmica.

4.2.1 Diagrama de estabilidade estrutural

Os diagramas de estabilidade estrutural dos pares de estados em relação ao vetor de controle u são uma ferramenta de análise utilizada na teoria de controle de sistemas dinâmicos. Eles ajudam a visualizar como as diferentes combinações de estados de um sistema respondem às entradas de controle.

Esses diagramas podem ser úteis para projetar estratégias de controle que visam estabilizar o sistema ou melhorar seu desempenho em diferentes regiões do espaço de estados. Eles fornecem uma maneira visual de entender como as entradas de controle afetam a dinâmica do sistema e podem auxiliar na construção de sistemas de controle mais eficazes.

A estabilidade estrutural do sistema (2.21) foi analisada com base nos autovalores da matriz Jacobiana e resolvendo a equação de Lyapunov para cada ponto de equilíbrio, conforme a expressão:

$$A^T L + LA = -N \quad (4.5)$$

em que A representa a matriz Jacobiana, L é a solução da equação de Lyapunov e N é uma matriz definida positiva. Essa abordagem permite avaliar a estabilidade estrutural, pois os autovalores de L determinam se o sistema é estruturalmente estável, com estabilidade garantida quando todos os autovalores são positivos.

Para essa análise, variou-se $x_i, i = 1, 2, \dots, 4$, e o parâmetro u , mantendo os demais parâmetros fixos, o que resultou no diagrama ilustrado na Figura 13. Cada ponto da figura foi calculado computacionalmente utilizando a teoria de estabilidade estrutural juntamente com os parâmetros já informados. Esta estabilidade estrutural ocorre quando o sistema não está sob a influência de nenhum controle ótimo, fornecendo informações sobre a localização onde um projeto de controle pode ser aplicado. A cor azul denota a região de estabilidade, enquanto a cor vermelha denota instabilidade. Para ilustrar, na Figura 13 (a), o ponto amarelo tem coordenadas $x_1 = 129$ e $u = 0,15$, e está na *fronteira* das regiões; em (b), o ponto amarelo tem coordenadas $x_2 = 76$ e $u = 0,015$; em (c), possui coordenadas $x_3 = 5$ e $u = 0,015$; e em (d), tem coordenadas $x_4 = 10$ e $u = 0,015$.

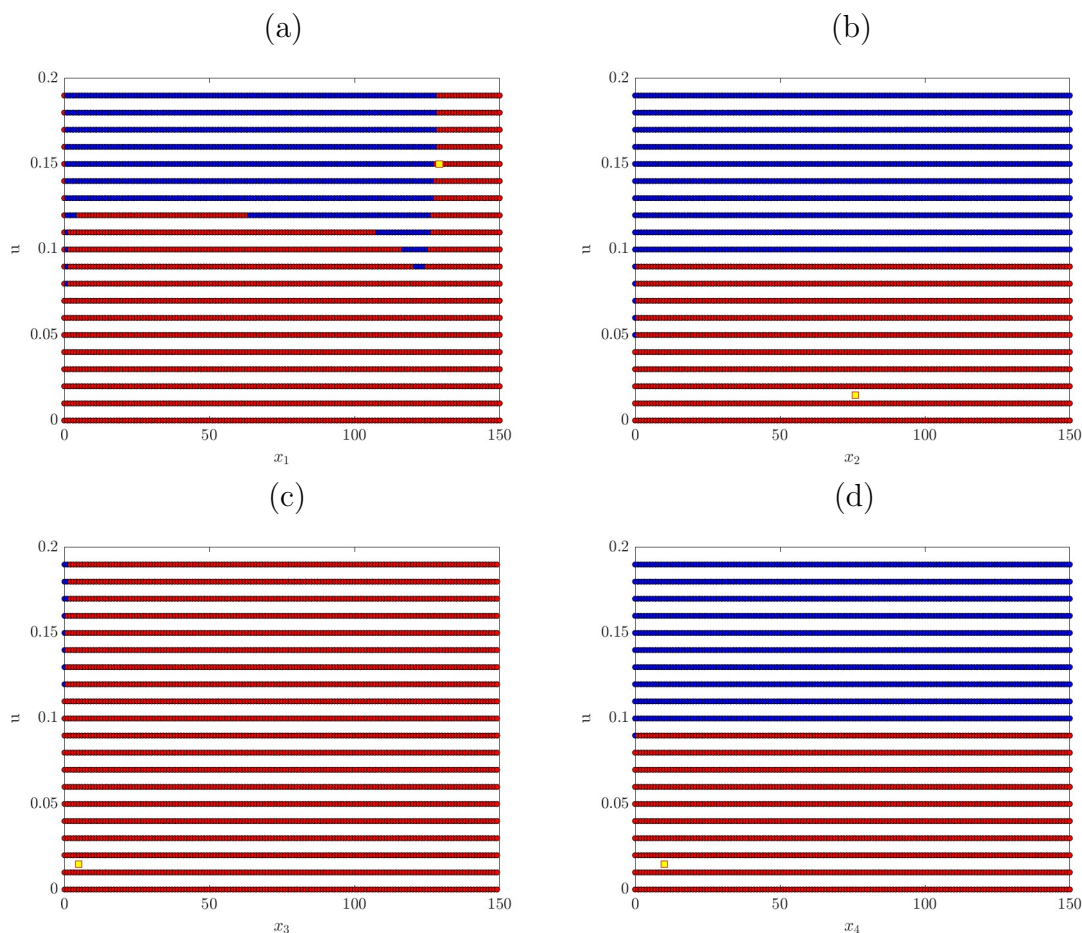
As figuras resultantes ilustram as regiões de estabilidade e instabilidade dentro do espaço de parâmetros definido por x_i e u .

1. Regiões categorizadas por cor:

Cor azul: indica que o sistema é estável para os valores de x_i e u dentro desta região. Isso implica que todos os autovalores da matriz de Lyapunov são positivos, sugerindo que o sistema é estável nesses pontos.

Cor vermelha: indica que o sistema é instável para os valores de x_i e u dentro desta

Figura 13 – Diagramas de estabilidade estrutural para $0 \leq x_i \leq 150$ e $u = 0,01i, i = 0, 1, \dots, 20$.



Fonte: Próprio autor

região. Isso implica que pelo menos um autovalor da matriz de Lyapunov é negativo ou zero, sugerindo que o sistema é instável nesses pontos.

2. Ponto amarelo:

O ponto amarelo, localizado na região azul (ou vermelha), representa uma configuração específica do sistema. Sua posição dentro da região azul (ou vermelha) indica que esta configuração é estável (ou instável).

No caso do ponto amarelo da fronteira com coordenadas $x_1 = 129$ e $u = 0,15$, ele é um ponto instável, pois, os autovalores da matriz de Lyapunov são $\lambda_1 = -9,988618$, $\lambda_2 = 0,463842$, $\lambda_3 = 3,179999$ e $\lambda_4 = 4,351544$.

O gráfico (c) mostra que o sistema é predominantemente instável para quase a totalidade dos valores de x_3 , e u . Isso indica que, para essa variável, o controle u tem um impacto limitado e que estratégias de controle mais robustas são necessárias para garantir a estabilidade em uma faixa maior de operação.

A perda de estabilidade estrutural é denominada uma bifurcação.

4.2.2 Bifurcação pelo mecanismo de feedback

O mecanismo de *feedback*, também conhecido como realimentação, é um conceito fundamental em sistemas dinâmicos e controle. Ele se refere a um processo em que uma parte da saída de um sistema é retornada e usada para influenciar a entrada do sistema, com o objetivo de ajustar o comportamento do sistema.

Método Iterativo (Lynch, 2004): Um parâmetro é variado e a solução da iteração anterior é usada como condição inicial para a próxima iteração. Dessa forma, um mecanismo de feedback é introduzido. Neste caso, há uma história associada ao processo e apenas um ponto é plotado para cada valor do parâmetro.

De acordo com a Figura 14, cada gráfico representa a evolução da variável (x_1, x_2, x_3, x_4) em resposta à variação do parâmetro de bifurcação u , que varia de 0 a 1 com uma resolução de 100 pontos. O intervalo de tempo para cada simulação é de 0 a 150 unidades de tempo. O mecanismo de feedback é implementado atualizando as condições iniciais com o último ponto da solução da iteração anterior.

A variável x_1 exibe uma pequena variação para u próximo de zero e suaviza progressivamente à medida que u aumenta, sugerindo uma resposta estável, sem bifurcações significativas. As variáveis x_2 e x_4 permanecem praticamente constantes, indicando estabilidade absoluta sem sinais de transição dinâmica. A variável x_3 apresenta oscilações sutis, sugerindo uma possível instabilidade ou início de bifurcação, mas sem evidências de mudanças qualitativas marcantes no comportamento do sistema.

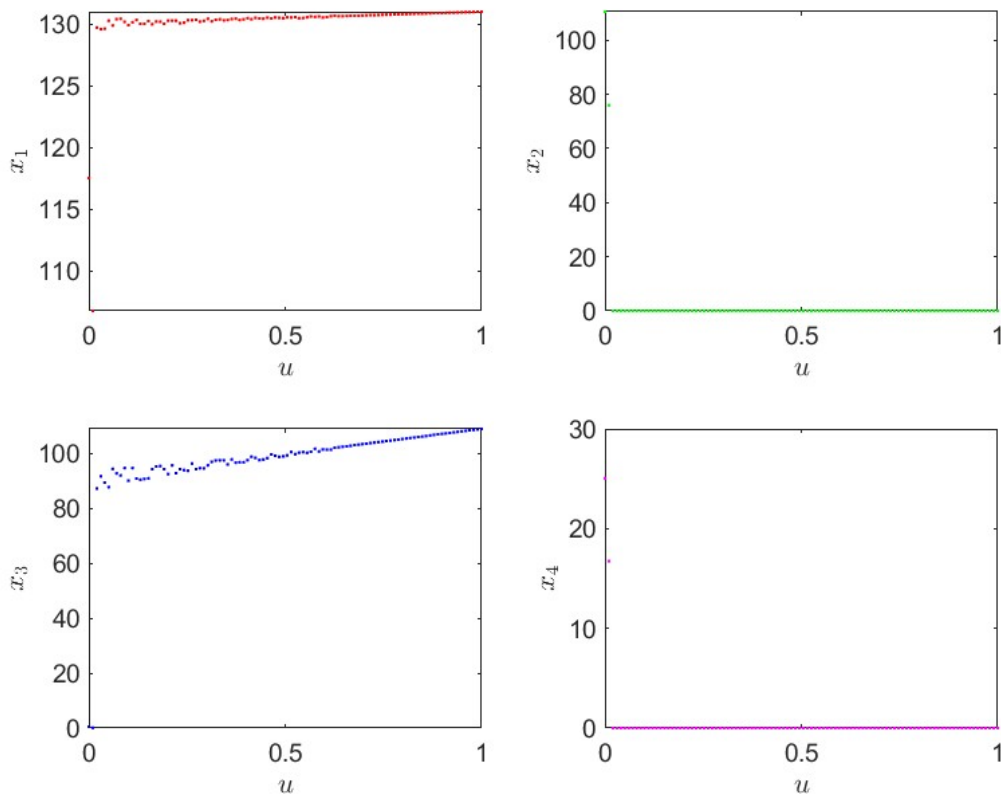
4.2.3 Quantificação de incertezas nos parâmetros cinéticos

Para quantificar as incertezas no modelo estudado, são empregadas abordagens probabilísticas, que envolvem a definição de intervalos ou a aplicação da teoria das probabilidades (Moffat, 1988; Didier; Faverjon; Sinou, 2012; Chavarette, 2013). O conceito de variável aleatória, amplamente explorado em Probabilidade e Estatística, é crucial para analisar parâmetros incertos ao investigar o comportamento de sistemas dinâmicos.

Como os computadores digitais são sistemas determinísticos, a geração de variáveis aleatórias (ou números aleatórios) requer técnicas específicas para representar incertezas em simulações. Nesse contexto, emprega-se o conceito de pseudo-aleatoriedade, formulado por P. L'Ecuyer (L'Ecuyer, 1994). Segundo esse autor, um gerador de números pseudo-aleatórios uniformes em computadores digitais é caracterizado por um estado interno que evolui dentro de um espaço S , composto por um número finito de estados. Essa evolução ocorre por meio de uma relação de recorrência

$$s_n = f(s_{n-1}), \quad (4.6)$$

Figura 14 – Diagrama de bifurcação pelo mecanismo de feedback



Fonte: Próprio autor

em que $n \in \mathbb{N}$, $s_0 \in S$ é a semente e $f : S \rightarrow S$ é a função de transição. No n -ésimo passo, a saída do gerador é definida por $u_n = g(S_n)$, em que $g : S \rightarrow [0, 1]$ é a função de saída.

Para gerar números aleatórios na versão R2023a do MATLAB, foi utilizada a função *rand*.

Para levar em conta as incertezas, elas são associadas à diferença entre os valores reais e os parâmetros do modelo matemático, com uma variação de 20%. A variável $r(t)$ varia aleatoriamente dentro do intervalo fechado $[0, 1]$, para todo t . A adaptação dos novos parâmetros, considerando as incertezas, é calculada como:

$$\bar{a} = (a - 20\% \cdot a) + [a - (a - 20\% \cdot a)] \times 2 \times r(t). \quad (4.7)$$

Por exemplo, para o valor $a = 1$:

$$\bar{1} = (1 - 20\%) + [1 - (1 - 20\%)] \times 2 \times r(t) = 0,8 + 0,4r(t).$$

Define-se então para os parâmetros apresentados na Seção 4.1, a Tabela 5 contendo os parâmetros incertos, conforme (4.7).

Tabela 5 – Parâmetros incertos

Parâmetro	Valor
\bar{k}_1	$0,8 + 0,4 r(t)$
\bar{k}_2	$0,8 + 0,4 r(t)$
\bar{k}_3	$0,8 + 0,4 r(t)$
\bar{k}_4	$0,2 + 0,1 r(t)$
\bar{k}_5	$122 + 61 r(t)$
\bar{k}_6	$0,8 + 0,4 r(t)$
\bar{k}_7	$104 + 52 r(t)$
\bar{k}_8	$0,0008 + 0,0004 r(t)$
\bar{k}_9	$0,8 + 0,4 r(t)$
\bar{k}_{10}	$0,8408 + 0,4204 r(t)$
\bar{k}_{11}	$0,4 + 0,2 r(t)$
\bar{K}	$0,0008 + 0,0004 r(t)$
$\bar{x}_{1,in}$	$120 + 60 r(t)$
$\bar{x}_{2,in}$	$0 + 0 r(t)$
$\bar{x}_{3,in}$	$0 + 0 r(t)$
$\bar{x}_{4,in}$	$0 + 0 r(t)$
\bar{u}	$0,012 + 0,006 r(t)$
\bar{d}_0	$72 + 36 r(t)$
\bar{d}_1	$1,76 + 0,88 r(t)$

Fonte: Próprio autor

Na Figura 15, a curva com linha sólida representa o sistema não controlado sob a influência de parâmetros incertos. Enquanto a curva em linha pontilhada representa o sistema não controlado sob a influência de parâmetros fixos. A variação dos parâmetros incertos levou a um comportamento muito mais imprevisível e caótico na dinâmica temporal (a) e (c). A presença de expoentes de Lyapunov positivos nas simulações com parâmetros incertos indica que o sistema é mais propenso a comportamentos caóticos e instáveis, resultando em oscilações mais intensas e complexas.

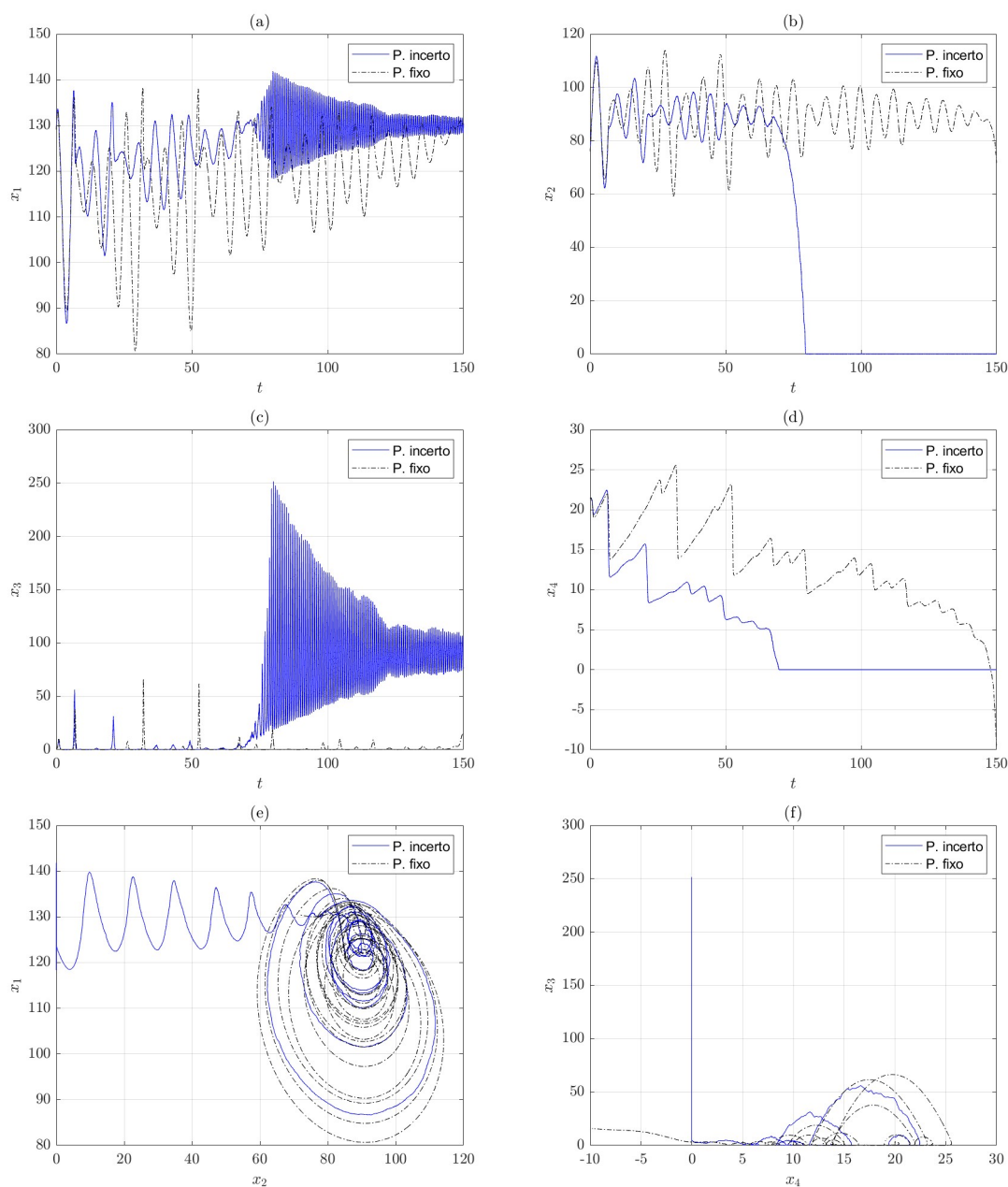
4.2.4 Incertezas na condição inicial

Para avaliar a sensibilidade às condições iniciais (4.2), foram aplicadas perturbações de 1% em cada variável, introduzindo incertezas conforme apresentado na Tabela 6.

Pode-se observar na Figura 16 que as trajetórias divergem ao longo do tempo. As trajetórias vermelhas e pontilhadas começam próximas, mas rapidamente divergem ao longo do tempo em todas as variáveis. Essa divergência crescente é uma característica clássica de sistemas caóticos, nos quais pequenas diferenças nas condições iniciais levam a grandes diferenças no comportamento ao longo do tempo.

As Figuras 16 (a) e (b) mostram um comportamento oscilatório irregular tanto

Figura 15 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) e condição inicial (4.2) com parâmetros incertos e fixos: (a) concentração de x_1 ; (b) de x_2 ; (c) de x_3 ; (d) concentração de x_4 . Retratos de fase: x_2 versus x_1 e (f) x_4 versus x_3 .



Fonte: Próprio autor

para X_1 quanto para X_2 , com ambas as variáveis apresentando variações significativas ao longo do tempo. A divergência entre as curvas pontilhada e vermelha torna-se rapidamente aparente, indicando que o sistema é altamente sensível às variações nas condições iniciais. Na Figura 16 (c), X_3 exibe picos acentuados seguidos de períodos de baixa atividade. A presença desses picos e sua irregularidade reforçam a natureza caótica do sistema. A diferença entre as trajetórias com e sem variação na condição inicial também é evidente, com os picos ocorrendo em diferentes momentos e intensidades. A Figura 16 (d) mostra um comportamento mais sistemático, com X_4 apresentando um padrão de crescimento

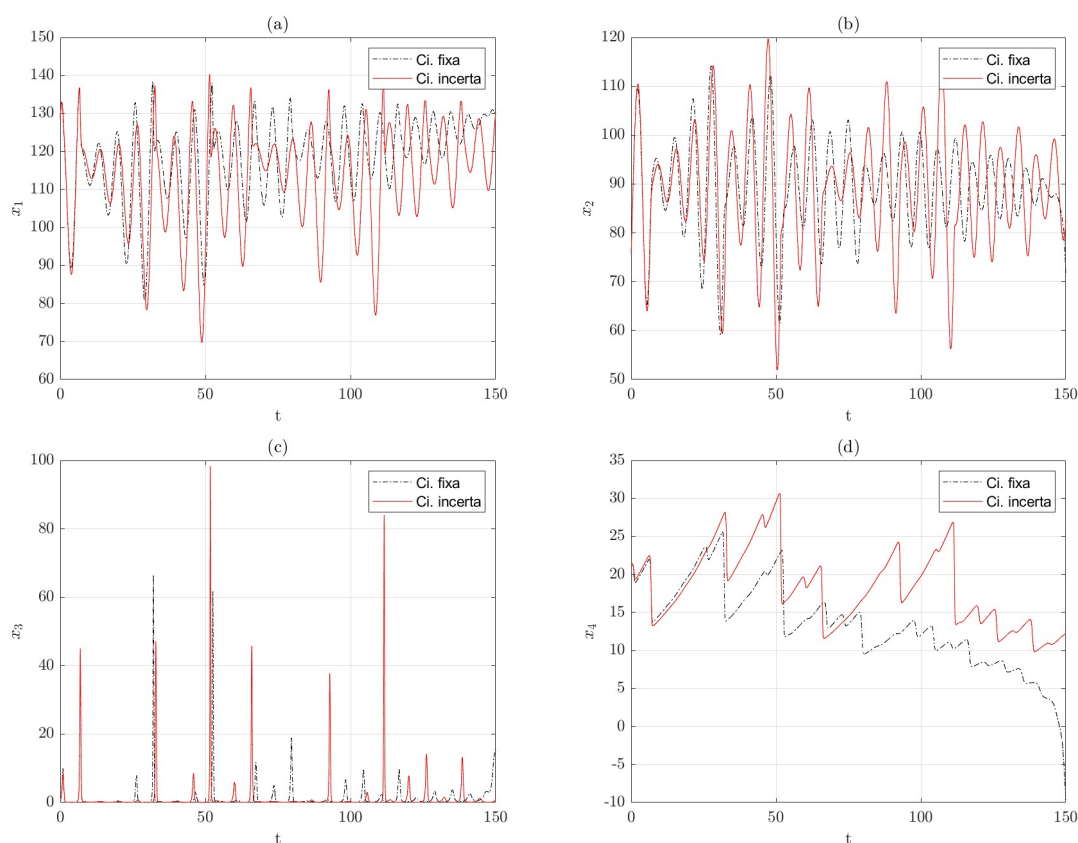
Tabela 6 – Parâmetros incertos na condição inicial

Parâmetro	Valor
\bar{x}_{10}	$116,19 + 25,82 r(t)$
\bar{x}_{20}	$68,454 + 15,212 r(t)$
\bar{x}_{30}	$0,53055 + 0,1179 r(t)$
\bar{x}_{40}	$19,242 + 4,276 r(t)$

Fonte: Próprio autor

seguido de um decaimento na condição inicial fixa (linha pontilhada). No entanto, com a variação da condição inicial (linha vermelha), o comportamento de X_4 se torna muito diferente. Ao invés de seguir o mesmo padrão de crescimento e decaimento, a trajetória com a condição inicial ligeiramente alterada exhibe um crescimento contínuo e irregular, sem o decaimento que aparece na condição inicial fixa.

Figura 16 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) com e sem incertezas na condição inicial (4.2): (a) concentração de x_1 ; (b) de x_2 ; (c) de x_3 ; (d) concentração de x_4 .



Fonte: Próprio autor

Essas diferenças destacam como pequenas variações nas condições iniciais podem levar a comportamentos drasticamente diferentes, uma característica central dos sistemas caóticos, ou mais especificamente, sistemas *hipercaóticos*.

Definição 4.1. *Para que um sistema de equações em 4D seja hipercaótico, ele deve satisfazer três condições: (Gang-Quan; Hui; Yan-Bin, 2012).*

1. *É necessário que o sistema de quatro dimensões seja autônomo;*
2. *Sensibilidade nas condições iniciais;*
3. *Existência de dois ou mais expoentes de Lyapunov positivos e a soma de todos os expoentes de Lyapunov deve ser menor que zero.*

De acordo com a definição 4.1, o sistema (2.21) é hipercaótico.

5 Controle para o Sistema de Reação Química

5.1 CONTROLE PARA O SISTEMA DE REAÇÃO QUÍMICA

Neste capítulo, são investigadas estratégias de controle aplicadas ao sistema de reação química estudado, com foco em duas abordagens distintas: o Controle Regulador Quadrático Linear (LQR) e o Controle de Realimentação Linear (CRL). Inicialmente, o desempenho desses controladores é avaliado em condições ideais, isto é, considerando os parâmetros do modelo conhecidos e fixos. Em seguida, analisa-se a influência de incertezas paramétricas, que representam variações reais e inevitáveis em processos químicos, verificando a robustez e a eficácia de cada técnica diante dessas variações.

Para todas as estratégias de controle desenvolvidas, considera-se a matriz de entrada de controle

$$B = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

Isso implica que a ação de controle atua exclusivamente sobre a espécie X_1 , a qual exerce papel central na rede reacional. A escolha justifica-se pelo fato de X_1 funcionar como precursor em vias fundamentais: (i) na formação simultânea de X_2 e X_3 a partir do intermediário X_1^* , e (ii) no equilíbrio com X_4 , que também contribui para a geração de X_2 . Dessa forma, ao regular X_1 , torna-se possível influenciar de maneira indireta os demais intermediários, a distribuição entre os caminhos cinéticos e a taxa global de produção dos produtos finais.

O capítulo está estruturado da seguinte forma:

- Na primeira parte, apresenta-se a aplicação do LQR, discutindo sua formulação, implementação e resultados, tanto no caso nominal quanto sob incertezas nos parâmetros.
- Em seguida, aborda-se a aplicação do CRL, explorando sua capacidade de lidar com a não linearidade intrínseca do sistema, também considerando cenários com e sem incertezas.
- Por fim, realiza-se uma comparação entre os dois métodos de controle, destacando vantagens, limitações e aspectos de desempenho em relação à estabilidade e à atenuação do comportamento caótico do sistema.

Dessa forma, este capítulo busca fornecer uma análise crítica das técnicas de controle aplicadas, avaliando sua aplicabilidade prática e eficiência no tratamento da dinâmica não linear e caótica dos sistemas de reação química. A seguir, apresenta-se a aplicação do método LQR ao sistema em estudo e resultados numéricos.

5.2 APLICAÇÃO DO MÉTODO LQR E SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Neste estudo aplica-se o controle LQR no sistema (2.21) para otimizar o comportamento dinâmico e estabilizar o comportamento caótico. Reatores químicos, frequentemente caracterizados por não linearidade e sensibilidade às condições iniciais, podem se beneficiar significativamente da aplicação do LQR para aprimorar estabilidade e desempenho. Inicialmente, o sistema de reação química é linearizado em torno de um ponto operacional específico para facilitar a aplicação da teoria LQR, especialmente eficaz em sistemas lineares. A solução do problema de controle LQR envolve a resolução da equação da matriz de Riccati, associada à minimização da função de custo, fornecendo matrizes de ganho de realimentação e de alimentação direta para o controlador ótimo. As simulações numéricas realizadas ilustram a eficácia do LQR em estabilizar o comportamento caótico, direcionando as oscilações das concentrações dos balanços de massa para um estado estável. Esta técnica de controle tem potencial para aplicações em reações químicas com múltiplos componentes.

As equações do sistema principal (2.21) são reescritas a seguir para conveniência do leitor e para facilitar a análise do comportamento do sistema.

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= d_0 + k_8 x_4 - k_1 \frac{x_1 x_2}{x_1 + K} - k_2 \frac{x_1 x_3}{x_1 + K} + (x_{1,in} - x_1)u \\ \dot{x}_2 &= k_3 x_1 + k_4 x_2 + k_9 x_4 - k_5 \frac{x_2}{x_2 + K} + (x_{2,in} - x_2)u \\ \dot{x}_3 &= d_1 + k_6 x_1 x_3 - k_7 x_3 + (x_{3,in} - x_3)u \\ \dot{x}_4 &= (k_{10} - k_8 - k_9)x_4 - k_{11} \frac{x_3 x_4}{x_4 + K} + (x_{4,in} - x_4)u\end{aligned}$$

As matrizes associadas com o sistema são:

$$A = \begin{bmatrix} -0,0150 & -0,9999 & -0,9999 & 0,0010 \\ 1 & 0,2349 & 0 & 1 \\ 0,4425 & 0 & -4,9722 & 0 \\ 0 & 0 & -0,4999 & 0,0349 \end{bmatrix}; Q = I_4; R = [1] \quad (5.2)$$

em que, $A = Df(x^*)$ já considerada em (4.3), Q e R matrizes de peso dadas e B dada em (5.1), matriz de entrada, que define como as entradas de controle u afetam os estados do

sistema ¹. Segundo L.H.A. Monteiro (Monteiro, 2019), o sistema é controlável visto que a matriz quadrada de ordem 4, $[B \ AB \ A^2B \ A^3B]$, tem determinante diferente de zero. A matriz P , solução da equação de Riccati apresentada em (3.46), é:

$$P = 10^3 \begin{bmatrix} 0,0016421 & 0,0025968 & -0,0038961 & 0,0370191 \\ 0,0025968 & 0,0232720 & -0,0405390 & 0,4069828 \\ -0,0038961 & -0,0405390 & 0,0787841 & -0,7899739 \\ 0,0370190 & 0,4069828 & -0,7899739 & 7,9351274 \end{bmatrix} \quad (5.3)$$

e a matriz K , dada em (3.44), é:

$$K = \begin{bmatrix} 1,6421 & 2,5968 & -3,8962 & 37,0191 \end{bmatrix}. \quad (5.4)$$

Observação 5.1. *As matrizes P e K são calculadas pelo comando em MATLAB: $[K,P,E] = lqr(A,B,Q,R)$. A matriz de ganho do controlador é K . Esta matriz contém os ganhos ótimos que minimizam o funcional de custo do controlador LQR. O vetor E representa os autovalores do sistema de malha fechada, que são os autovalores da matriz $A - BK$. Se todos os autovalores da matriz $A - BK$ tiverem partes reais negativas, o sistema será estável.*

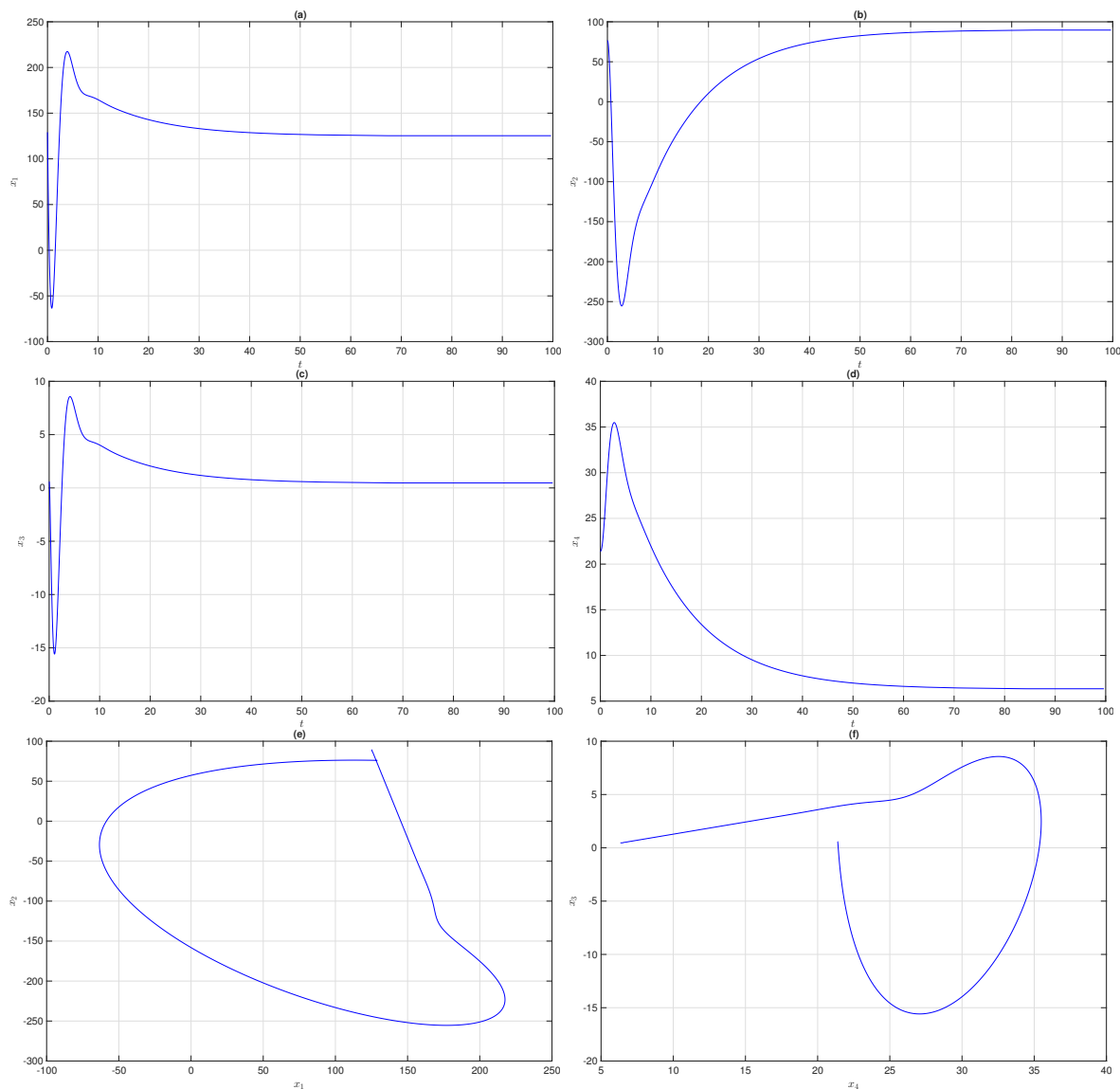
Em comparação com a Figura 10, a Figura 17 ilustra a eficácia do método LQR na estabilização do sistema. Nas subfiguras (a) a (d), observa-se um transiente inicial nas concentrações das espécies químicas, seguido por uma convergência assintótica ao ponto de equilíbrio, caracterizada por uma estabilização gradual após o transiente inicial. Esse comportamento indica que o controle LQR atua de forma eficiente na regulação das variáveis de estado.

A subfigura (e) apresenta a trajetória do sistema no espaço de fases x_1 versus x_2 , evidenciando uma dinâmica previsível e estável. De forma semelhante, a subfigura (f), que representa x_4 versus x_3 , mostra trajetórias que convergem para o ponto de equilíbrio, reforçando a capacidade do controlador LQR em reduzir oscilações e garantir a estabilidade do sistema.

O sinal de controle $u(t)$ apresenta variações dinâmicas durante as simulações para ajustar as concentrações até que o equilíbrio seja alcançado. A Figura 18 apresentada a seguir ilustra de maneira clara o desempenho do controlador, mostrando a evolução do sinal de controle ao longo do tempo. Como indicado no gráfico, o sinal atinge um valor estável, o que valida a eficiência do controlador em alcançar o equilíbrio desejado.

¹ B deve ser escolhida de modo que o sistema seja controlável.

Figura 17 – Dinâmica temporal do sistema (2.21) e condição inicial (4.2) com controle LQR: (a) concentração x_1 ; (b) concentração x_2 ; (c) concentração x_3 ; (d) concentração x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_4 em função de x_3 .

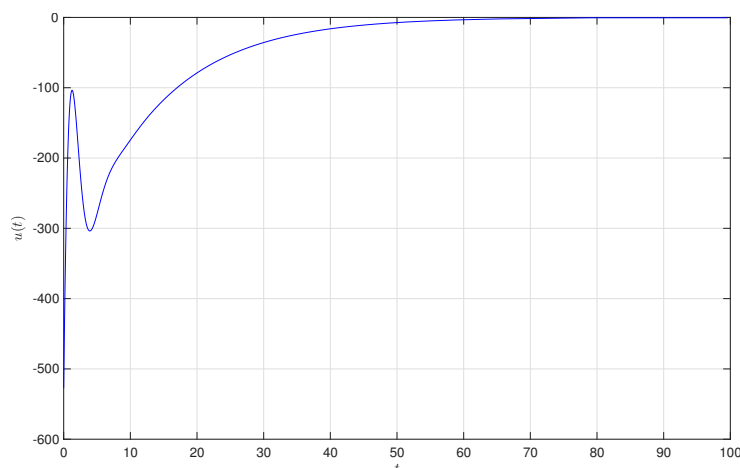


Fonte: Próprio autor

À medida que a tolerância (ϵ) diminui, os tempos de convergência aumentam, como mostrado na Figura 19 (a). Isso ocorre porque tolerâncias menores exigem uma aproximação mais precisa ao equilíbrio, levando mais tempo para atingir o critério estabelecido.

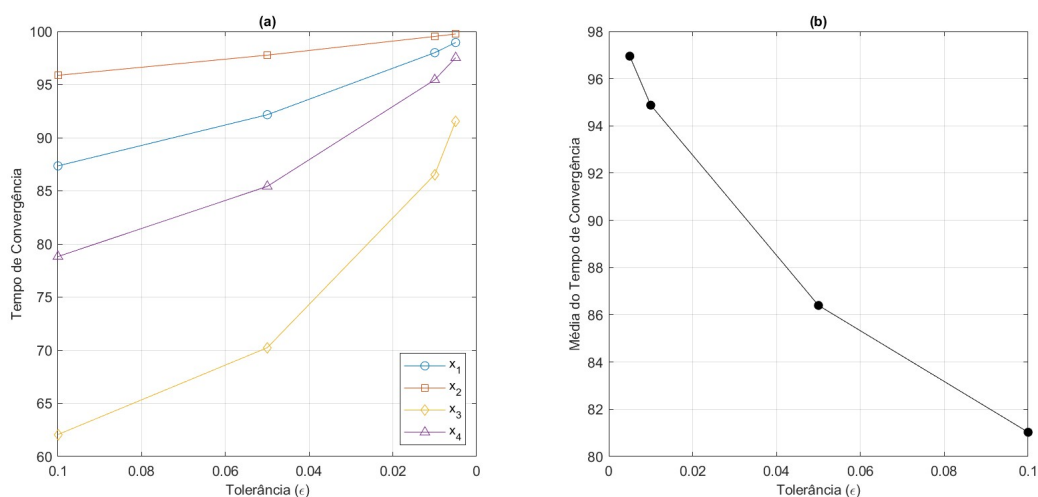
As variáveis x_1 , x_2 , x_3 , e x_4 possuem tempos de convergência distintos, sendo em x_3 o mais rápido e, em x_2 , o mais lento. Isso pode ser atribuído a diferentes dinâmicas ou influências das condições iniciais e parâmetros do sistema. A média dos tempos de convergência também aumenta conforme a tolerância diminui, como destacado na Figura 19 (b). Esse comportamento é esperado e evidencia que tolerâncias menores resultam em maior esforço computacional e maior tempo de resposta.

Figura 18 – Sinal de controle LQR.



Fonte: Próprio autor

Figura 19 – Tempo de convergência do controle LQR. (a) tempo de convergência vs tolerância. (b) média dos tempos de convergência vs tolerância.



Fonte: Próprio autor

5.3 APLICAÇÃO DO CONTROLE CRL E SIMULAÇÃO NUMÉRICA

A técnica de controle nesta seção foi proposta por Rafikov e Balthazar (Rafikov; Balthazar, 2007), na qual foram encontradas as condições que garantem a aplicação do controle linear em sistemas não lineares. Esta técnica foi aplicada com sucesso nas seguintes publicações de F.R. Chavarette (Chavarette, 2013), (Chavarette *et al.*, 2009), (Chavarette *et al.*, 2011a), (Chavarette *et al.*, 2011b), entre outras.

Considera-se a matriz de entrada dada em (5.1), e as matrizes em (5.2). As matrizes P e K associadas ao controle ótimo, são as mesmas apresentadas em (5.3) e (5.4),

respectivamente.

O vetor de desvios y e a trajetória desejada \tilde{x} são dados por:

$$y = \begin{bmatrix} x_1 - \tilde{x}_1 \\ x_2 - \tilde{x}_2 \\ x_3 - \tilde{x}_3 \\ x_4 - \tilde{x}_4 \end{bmatrix}, \tilde{x} = x^* = \begin{bmatrix} 125,0428 \\ 89,9389 \\ 0,4425 \\ 6,3199 \end{bmatrix}. \quad (5.5)$$

A Figura 20 ilustra a resposta temporal das quatro concentrações x_1, x_2, x_3, x_4 e dois retratos de fase sob a lei de controle por realimentação linear (CRL). Observa-se que, a partir das condições iniciais escolhidas, todas as variáveis convergem para o ponto de equilíbrio x^* . A convergência ocorre em um intervalo de tempo muito curto frente à janela de simulação (0–100): a solução atinge e permanece dentro de uma vizinhança do equilíbrio em ordem de poucos instantes de tempo (aproximadamente de 1 a 5 unidades de tempo, conforme cada variável).

Especificamente: x_1 apresenta um ajustamento rápido com pequeno overshoot inicial antes de estacionar em torno de 125; x_2 sobe rapidamente desde o valor inicial e aproxima-se de 89,9 com leve overshoot; x_3 decai do valor inicial até cerca de 0,44, sem oscilações prolongadas; x_4 apresenta uma redução rápida do valor inicial para aproximadamente 6,32. Os retratos de fase confirmam uma aproximação direta ao equilíbrio, sem trajetórias periódicas ou ciclos limitantes persistentes.

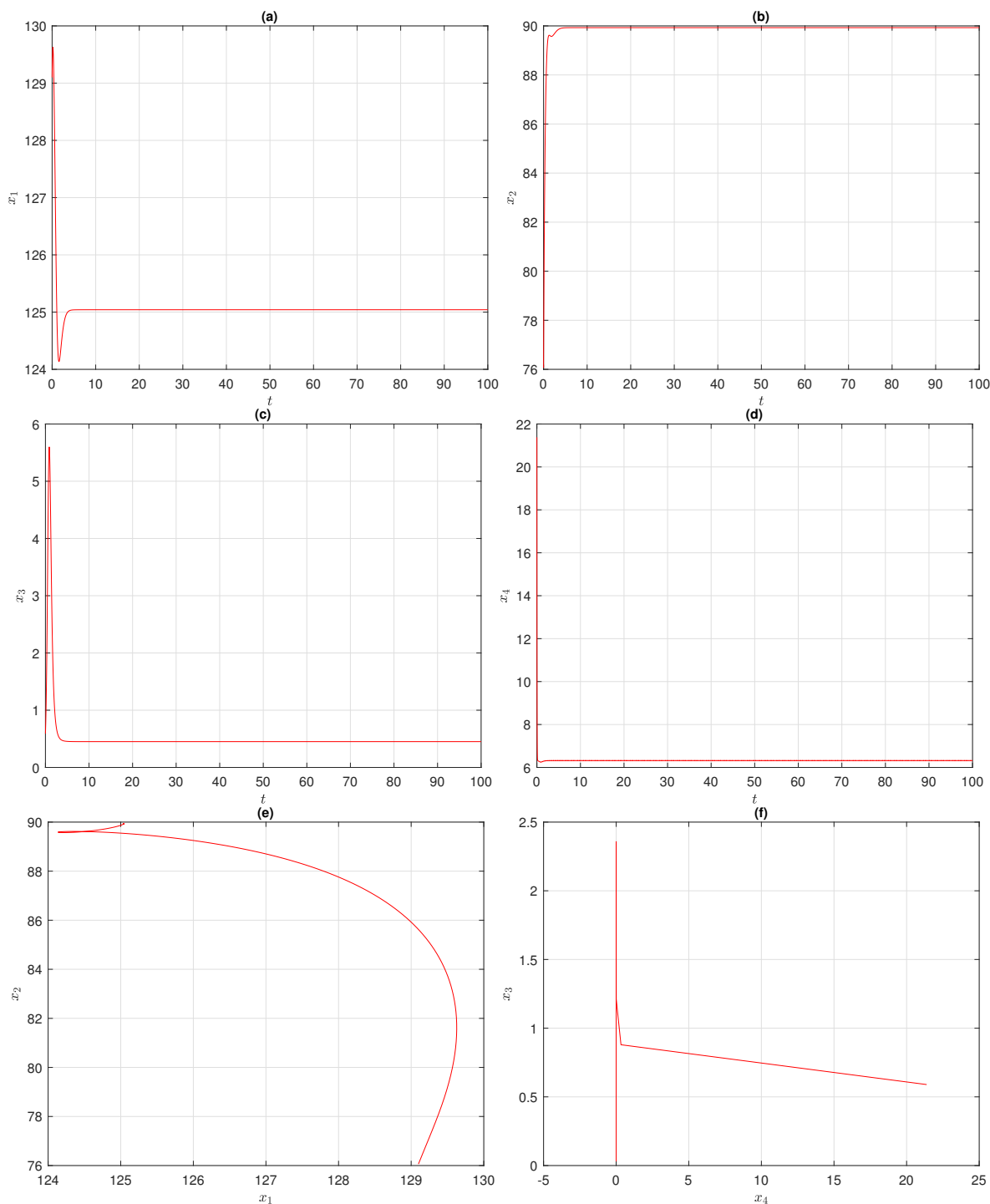
O fato de todo o sistema estabilizar controlando apenas x_1 (matriz de entrada $B = [1 \ 0 \ 0 \ 0]^T$) indica que a dinâmica está suficientemente acoplada: a ação sobre o precursor x_1 é suficiente para regular indiretamente as demais espécies. Em termos de amortecimento, a malha fechada mostra comportamento bem amortecido (sem oscilações sustentadas), indicando que os autovalores de $A - BK$ estão em regiões do plano complexo com parte real negativa e distância razoável do eixo imaginário.

Assim, o controlador projetado garante a estabilidade assintótica local do ponto de equilíbrio e proporciona uma resposta em malha fechada rápida, estável e bem amortecida. As variáveis de estado convergem de forma eficaz para seus valores de equilíbrio, sem oscilações persistentes, demonstrando a eficiência do controle por realimentação linear na estabilização do sistema.

A Figura 21 exhibe o esforço de controle $u(t)$ associado ao CRL. Nota-se que, logo no instante inicial, o controlador aplica uma ação relativamente intensa (valor próximo de -500) para corrigir a diferença entre as condições iniciais e o ponto de equilíbrio. Em seguida, o sinal converge rapidamente para uma faixa próxima de zero, mantendo-se praticamente constante e sem oscilações significativas ao longo da simulação.

Esse comportamento está em concordância com a resposta temporal dos estados

Figura 20 – Dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com controle CRL: (a) concentração x_1 ; (b) concentração x_2 ; (c) x_3 ; (d) x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_4 em função de x_3 .

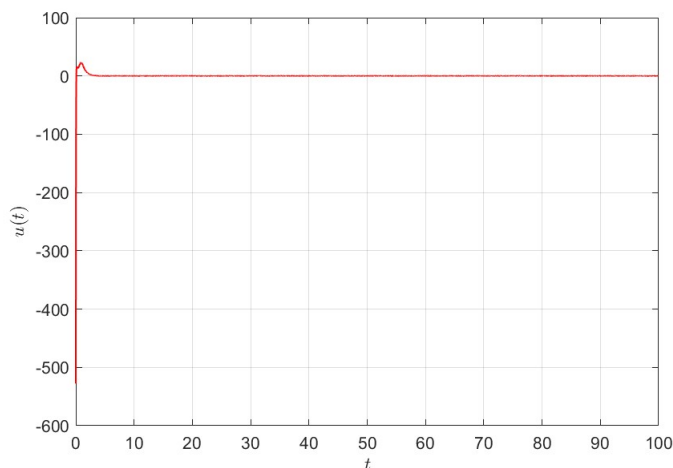


Fonte: Próprio autor

(Figura 20): a ação inicial forte é responsável por acelerar a estabilização das variáveis x_1, x_2, x_3, x_4 , e a baixa variação de $u(t)$ após o transiente indica que o controlador consegue manter o equilíbrio com esforço reduzido. Em termos de projeto, trata-se de um sinal de controle suave e bem amortecido, sem indícios de saturação ou instabilidades, reforçando

a eficiência do CRL na regulação do sistema.

Figura 21 – Sinal de controle CRL.



Fonte: Próprio autor

A Figura 22 apresenta a análise dos tempos de convergência do sistema sob controle CRL para diferentes valores de tolerância ϵ . Observa-se em 22(a) que, à medida que a tolerância se torna mais rigorosa (menores valores de ϵ), todos os estados tendem a demandar mais tempo para atingir a vizinhança do ponto de equilíbrio. As variáveis x_1 , x_2 e x_3 apresentam crescimento suave e consistente do tempo de convergência, variando aproximadamente de 3 a 5 unidades de tempo. Já a variável x_4 mostra comportamento distinto: para tolerâncias mais brandas ($\epsilon > 0,04$), praticamente não há convergência mensurável dentro da janela de simulação, mas, conforme a tolerância se reduz, o tempo de convergência cresce abruptamente.

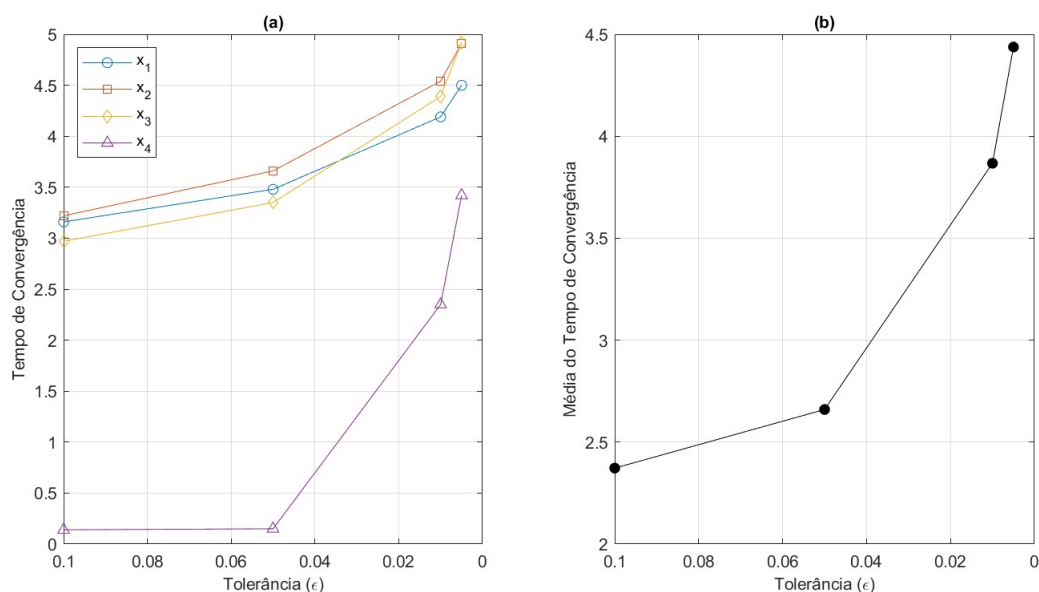
Na Figura 22(b), a média dos tempos de convergência reflete esse padrão: valores mais relaxados de tolerância resultam em médias próximas de $2,5 u.t.$, enquanto tolerâncias mais exigentes elevam o tempo médio para cerca de $4,5 u.t.$. Esses resultados estão em consonância com as análises anteriores: embora a Figura 20 tenha evidenciado uma resposta rápida e bem amortecida, e a Figura 21 tenha mostrado um sinal de controle moderado após o transiente inicial, a presente análise destaca que a definição do critério de tolerância exerce impacto direto no tempo necessário para se considerar a convergência.

Portanto, a malha fechada com CRL não apenas garante estabilidade e rápida aproximação ao equilíbrio, como também permite quantificar a relação entre precisão desejada e tempo de estabilização efetivo.

5.3.1 Aplicação do controle CRL com incertezas nos parâmetros

Neste caso, consideram-se os parâmetros incertos apresentados na Tabela 5. A Figura 23 ilustra a dinâmica temporal das quatro concentrações do sistema sob a ação

Figura 22 – Tempo de convergência do controle CRL. (a) tempo de convergência vs tolerância. (b) média dos tempos de convergência vs tolerância.



Fonte: Próprio autor

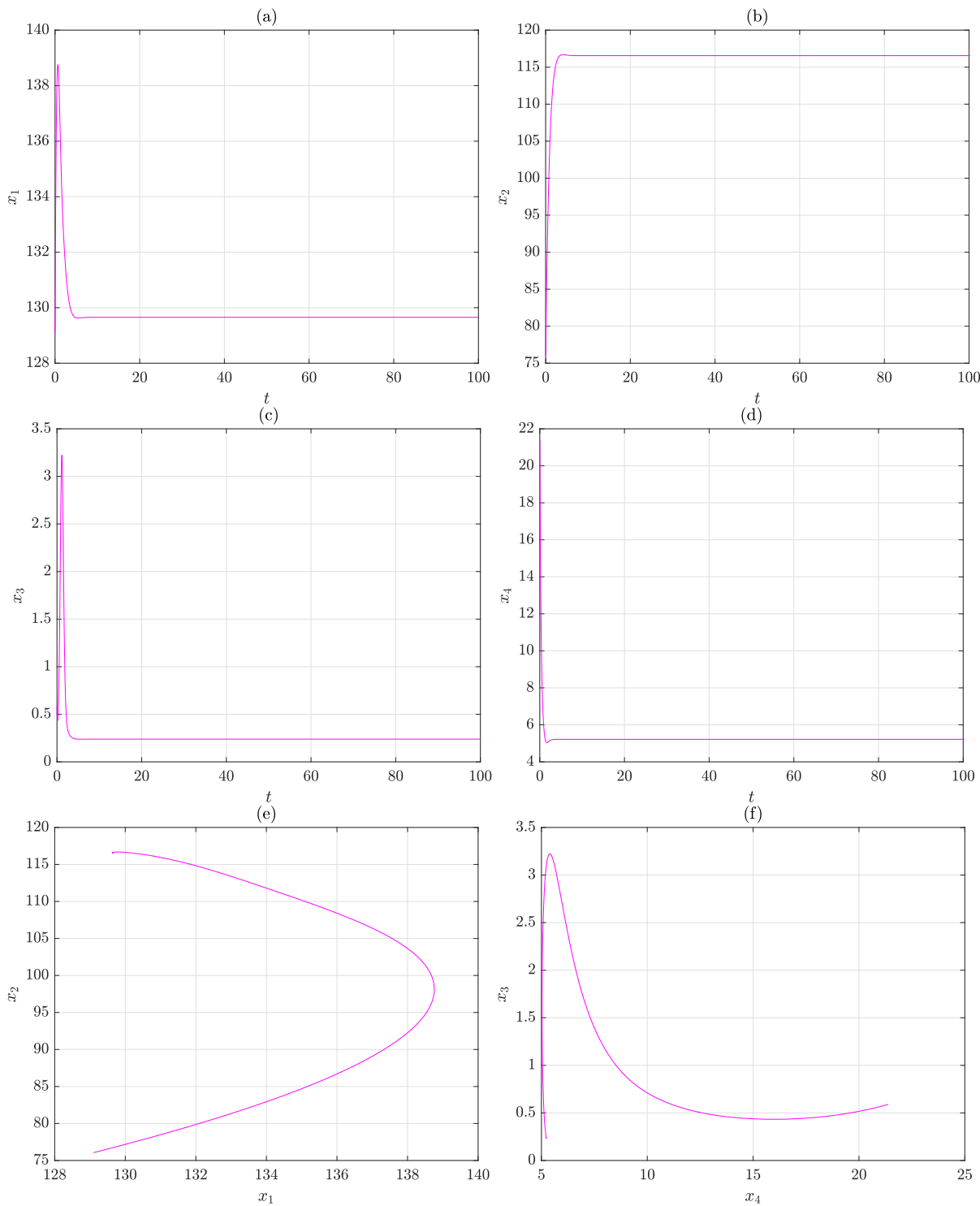
do controle CRL, bem como dois retratos de fase. Diferentemente do caso nominal, em que os parâmetros eram fixos, aqui a matriz jacobiana do sistema foi calculada em um ponto de equilíbrio associado aos parâmetros sorteados. Para garantir consistência nos experimentos numéricos, os parâmetros incertos foram gerados uma única vez no início da simulação por meio das funções `persistent`, `isempty` e `rng`, assegurando que o mesmo conjunto seja utilizado ao longo de toda a integração.

Observa-se que todas as variáveis de estado x_1 , x_2 , x_3 e x_4 convergem para um ponto de equilíbrio distinto daquele obtido com parâmetros fixos, refletindo a nova configuração dinâmica induzida pelas incertezas. Ainda assim, o comportamento qualitativo é preservado: há um transiente inicial com pequenas oscilações seguido de convergência rápida para a vizinhança do equilíbrio, evidenciando que o CRL mantém a estabilidade mesmo sob variações paramétricas. Os retratos de fase confirmam essa trajetória em direção ao equilíbrio sem ciclos limitantes ou oscilações sustentadas.

A apresentação das matrizes de projeto — a matriz jacobiana A linearizada no novo equilíbrio, a solução P da equação de Riccati e o ganho ótimo K — pode ser de grande interesse para a tese. Essas matrizes permitem documentar como as incertezas afetam a estrutura do controlador e dão transparência ao processo de realimentação adotado, fortalecendo a análise de robustez.

Em síntese, o controle por realimentação linear mostra-se capaz de lidar com incertezas moderadas nos parâmetros, estabilizando o sistema em torno de novos equilíbrios e preservando o comportamento dinâmico desejado.

Figura 23 – Controle CRL na dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com incertezas nos parâmetros: (a) concentração x_1 ; (b) concentração x_2 ; (c) concentração x_3 ; (d) concentração x_4 . Retratos de fase: (e) x_1 em função de x_2 e (f) x_4 em função de x_3 .



Fonte: Próprio autor

Tabela 7 – Comparação entre ponto de equilíbrio e ganho LQR nos casos nominal e com incertezas.

Quantidade	Nominal	Com incertezas
x^*	$[125,043 \ 89,939 \ 0,443 \ 6.320]^T$	$[129,633 \ 116,597 \ 0,237 \ 5,272]^T$
K	$[1,6421 \ 2,5968 \ -3,8962 \ 37,0191]$	$[1,613 \ 1,025 \ -0,338 \ 3,095]$

5.4 COMPARANDO OS CONTROLES SEM INCERTEZAS NOS PARÂMETROS

Nesta seção, são analisados o desempenho dos controladores projetados considerando parâmetros fixos e conhecidos, ou seja, sem a presença de incertezas. A comparação será feita com base na dinâmica temporal dos estados, no tempo de assentamento e no esforço de controle aplicado.

Como anteriormente, usa-se as matrizes dadas em (5.1)-(5.4).

A matriz de entrada $B = [1 \ 0 \ 0 \ 0]^T$ implica que o controle age diretamente apenas na variável x_1 influenciando sua dinâmica ao longo do tempo. Isso significa que as demais variáveis de estado (x_2, x_3, x_4) não recebem influência direta do controle, mas são estabilizadas de forma indireta devido à interação entre as variáveis no sistema dinâmico.

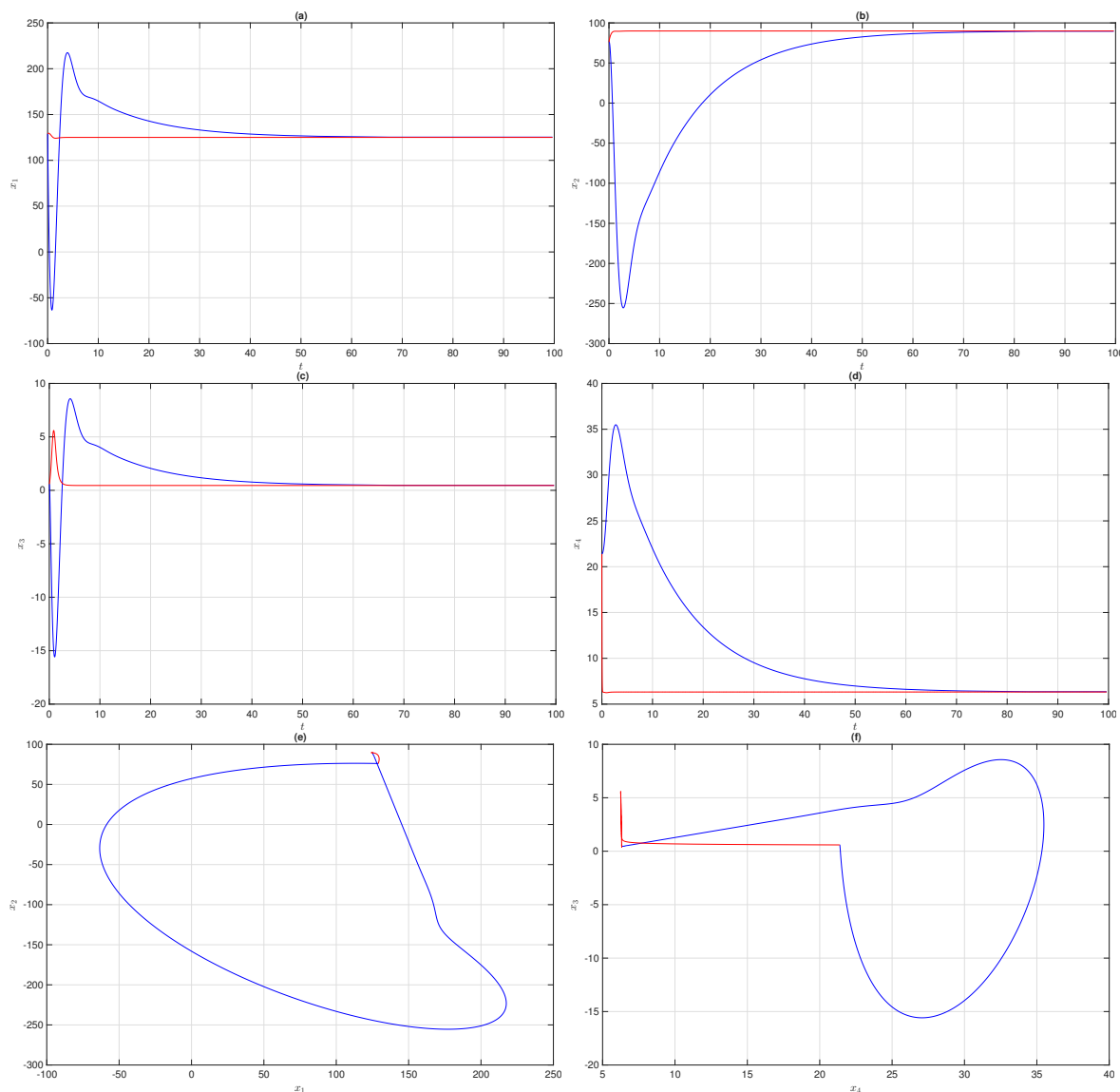
De acordo com a Tabela 8, o controlador CRL apresenta desempenho significativamente superior ao LQR em todos os níveis de tolerância analisados. Observa-se que os tempos médios de convergência do CRL permanecem sempre abaixo de $4,5 \text{ u.t.}$, enquanto os tempos correspondentes para o LQR ultrapassam consistentemente 80 u.t. , evidenciando a eficiência do primeiro em acelerar a estabilização do sistema.

Nas Figuras 24 e 25, nota-se que o CRL promove uma estabilização muito mais rápida, com oscilações de baixa amplitude, em contraste com a resposta mais lenta e prolongada obtida pelo LQR.

Para uma tolerância de $\epsilon = 0,1$, por exemplo, o tempo médio de convergência do LQR é de $81,03 \text{ u.t.}$, enquanto o CRL atinge o equilíbrio em apenas $2,37 \text{ u.t.}$. Essa diferença se intensifica quando a tolerância é mais restritiva: para $\epsilon = 0,005$, o LQR demanda em média $96,95 \text{ u.t.}$, ao passo que o CRL estabiliza o sistema em apenas $4,44 \text{ u.t.}$.

Esses resultados confirmam a robustez e a eficiência do CRL, que se mostra mais adequado para o controle do sistema analisado, mesmo sob tolerâncias rigorosas.

Figura 24 – Controles LQR (azul) e CRL (vermelho) com parâmetros fixos, condição inicial (4.2), e B dada em (5.1).

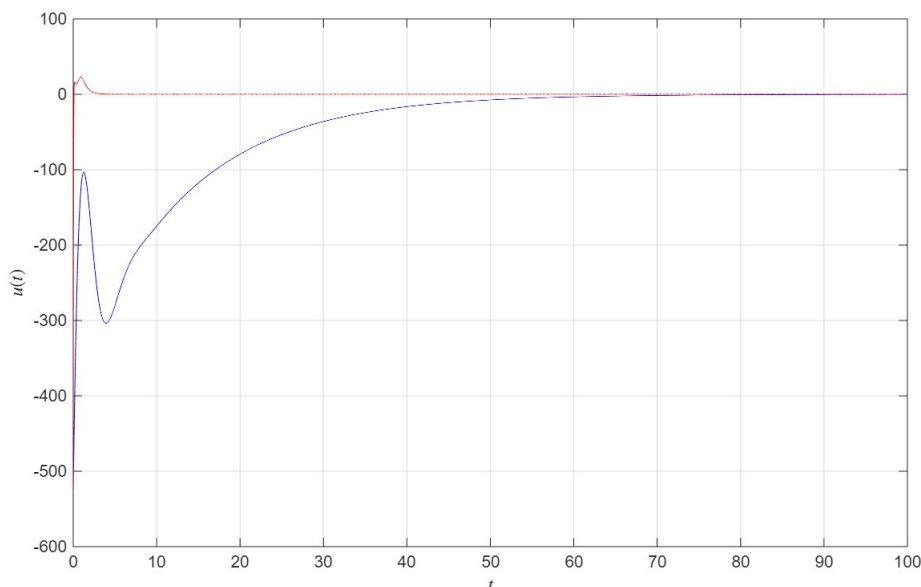


Fonte: Próprio autor

Tabela 8 – Tempos de convergência para diferentes tolerâncias e a média

Tol	Controle LQR					Controle CRL				
	x_1	x_2	x_3	x_4	Média	x_1	x_2	x_3	x_4	Média
0,1	87,35	95,87	62,07	78,82	81,028	3,16	3,22	2,97	0,14	2,3725
0,05	92,16	97,77	70,24	85,42	86,398	3,48	3,66	3,35	0,15	2,66
0,01	98,00	99,53	86,53	95,45	94,877	4,19	4,54	4,39	2,35	3,8675
0,005	98,96	99,76	91,56	97,53	96,952	4,5	4,91	4,92	3,42	4,4375

Figura 25 – Sinal de Controle LQR (azul) e CRL (vermelho) com parâmetros fixos.



Fonte: Próprio autor

5.5 COMPARANDO OS CONTROLES COM INCERTEZAS NOS PARÂMETROS

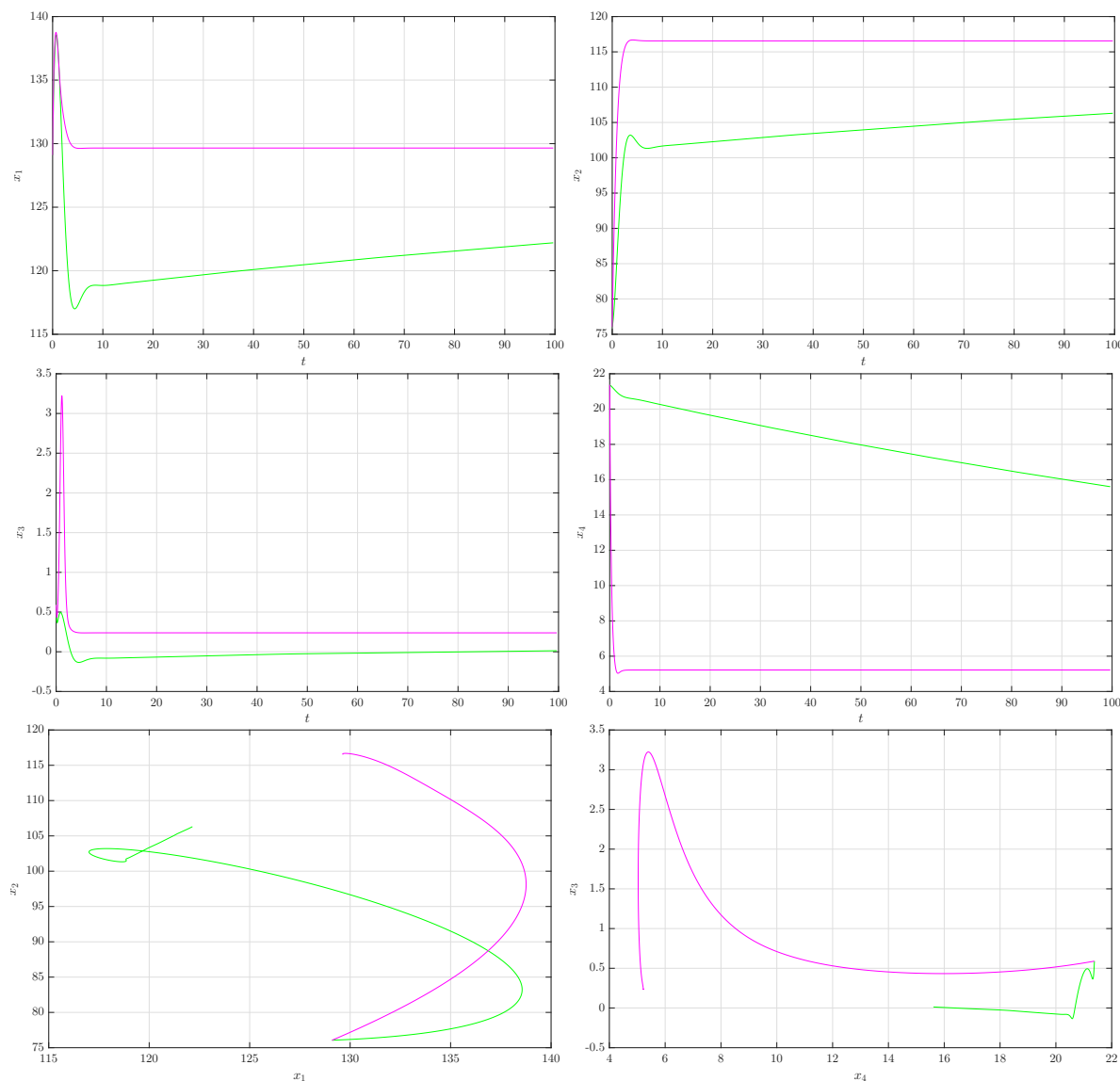
As Figuras 26 e 27 apresentam a resposta temporal das variáveis de estado do sistema sob ação dos controles LQR (verde) e CRL (magenta), considerando incertezas paramétricas. Embora ambos os controladores consigam estabilizar o sistema, conduzindo as trajetórias para uma vizinhança do ponto de equilíbrio x^* , é possível identificar diferenças significativas no comportamento dinâmico.

Do ponto de vista do tempo de convergência, o CRL destaca-se ao estabilizar todas as variáveis de estado em intervalos muito curtos, praticamente imediatos, o que fica evidente nas subfiguras (a)–(d). Em contraste, o LQR apresenta um *tempo de assentamento* consideravelmente maior, ainda que mantenha a trajetória livre de oscilações abruptas. Essa diferença é particularmente notável nas variáveis x_1 e x_2 , em que o CRL rapidamente conduz a resposta ao regime permanente, enquanto o LQR avança de forma mais lenta e gradual.

Quanto ao amortecimento e comportamento transitório, observa-se que o LQR tende a fornecer trajetórias mais suaves e progressivas, sem grandes variações instantâneas, ainda que com maior demora até a estabilização. Já o CRL, apesar de ser mais agressivo, atinge o equilíbrio com mínimos overshoots e tempo de ajuste reduzido, caracterizando-se por uma resposta transitória muito mais rápida e eficiente.

Os retratos de fase (subfiguras (e)–(f)) reforçam essas observações: sob ação do

Figura 26 – Controles LQR (verde) CRL (magenta) na dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com incertezas nos parâmetros. Ponto de equilíbrio $x^* = [129,6329 \ 116,5971 \ 0,2369 \ 5,2721]^T$. Matriz de ganho $K = [1,6128 \ 1,0254 \ -0,3380 \ 3,0948]$.

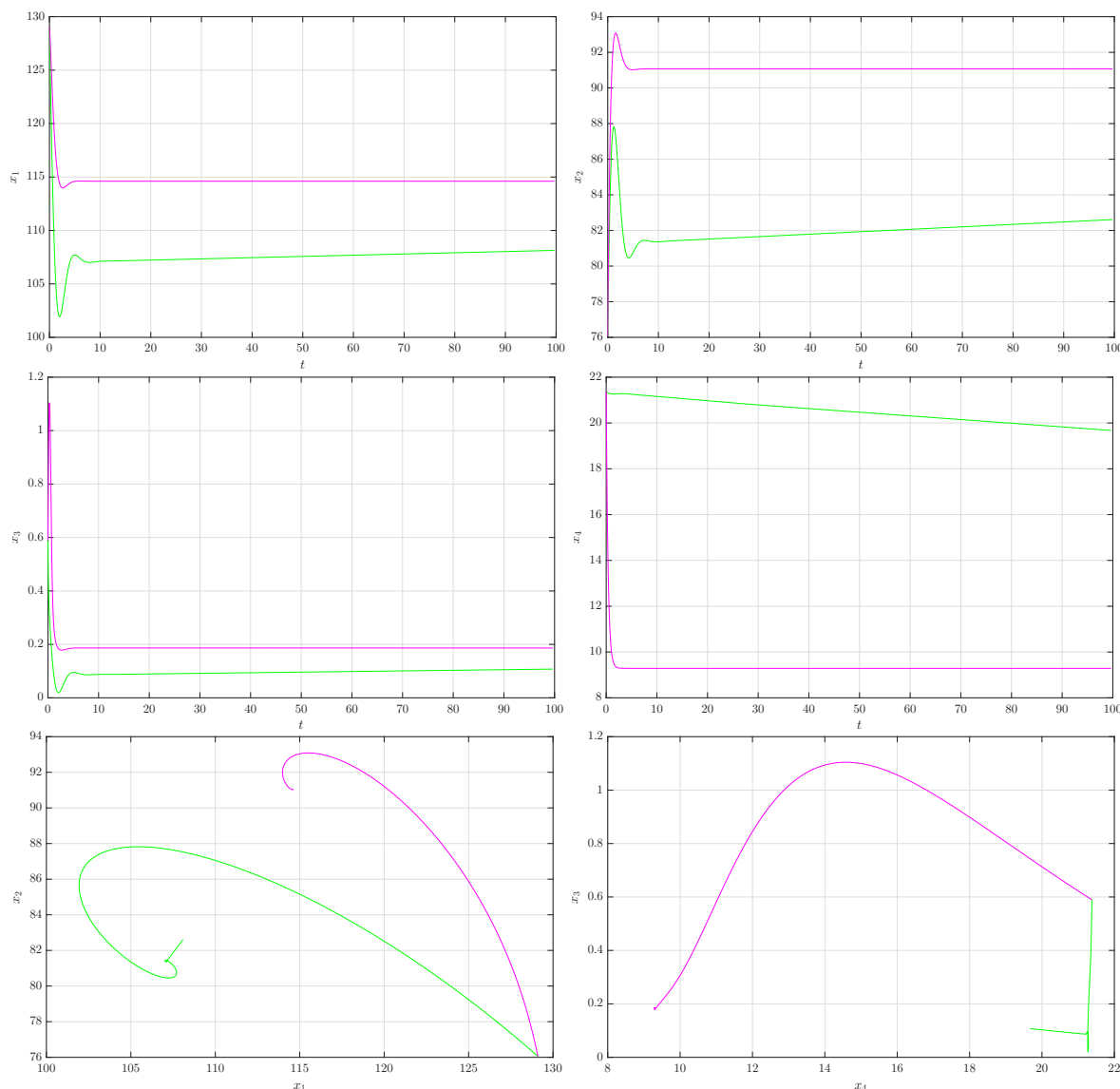


Fonte: Próprio autor

CRL, as trajetórias convergem rapidamente e de forma quase direta para o ponto de equilíbrio, evidenciando a forte capacidade de estabilização. Sob o LQR, embora o sistema também tenda ao equilíbrio, as trajetórias descrevem caminhos mais longos e suaves, revelando a diferença estrutural entre as estratégias de controle.

Ambos os controladores — LQR e CRL — demonstraram-se estáveis e robustos diante de incertezas paramétricas, garantindo a convergência para a região de equilíbrio do sistema. O LQR apresentou desempenho estável e regular, com trajetórias suaves ao longo do tempo, sendo uma alternativa conservadora e de fácil interpretação em termos de projeto. O CRL, por sua vez, mostrou-se consideravelmente superior em termos de rapidez

Figura 27 – Controles LQR (verde) CRL (magenta) na dinâmica temporal do sistema (2.21), condição inicial (4.2), com incertezas nos parâmetros. Ponto de equilíbrio $x^* = [114,4556 \ 91,3018 \ 0,1839 \ 9,3454]^T$. Matriz de ganho $K = [1,6125 \ 0,8141 \ -0,2036 \ 2,5850]$.



Fonte: Próprio autor

de estabilização, com tempos de convergência muito menores e comportamento transitório mais eficiente, mesmo sob perturbações paramétricas.

Esses resultados sugerem que, para aplicações em que a velocidade de estabilização e a rápida rejeição de incertezas sejam critérios prioritários, o CRL constitui a alternativa mais vantajosa. Já em cenários em que se prioriza uma resposta mais suave, com menor agressividade na ação de controle, o LQR permanece como uma solução viável. Assim, ambos os métodos podem ser considerados eficientes, mas a escolha entre eles deve levar em conta o compromisso entre rapidez, suavidade de resposta e esforço de controle.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, são detalhadas as principais conclusões que surgiram ao longo de toda a pesquisa, ressaltando os pontos mais relevantes, além de algumas sugestões para projetos futuros.

6.1 CONCLUSÕES

Todo o trabalho analítico-computacional desenvolvido nesta tese teve como objetivo investigar a dinâmica não linear, o caos e o controle do comportamento caótico de um sistema de reações químicas com quatro componentes em um reator CSTR.

O sistema dinâmico analisado, representado pela equação (2.21), evidenciou comportamentos característicos de instabilidade oscilatória e caos, refletindo a complexidade inerente a sistemas não lineares. A análise espectral da matriz Jacobiana revelou autovalores complexos com partes reais positivas, indicando comportamento oscilatório crescente e instabilidade dinâmica típica de sistemas dissipativos.

As trajetórias no espaço de fase convergiram para um atrator estranho, confirmando a presença de caos determinístico e sensibilidade às condições iniciais. Esse diagnóstico foi reforçado pelo cálculo dos expoentes de Lyapunov, que apresentaram dois valores positivos, um próximo de zero e um negativo, caracterizando um regime hipercaótico dissipativo.

Diagramas de estabilidade identificaram regiões distintas em função do parâmetro de controle u , permitindo mapear transições críticas de estabilidade. Além disso, a análise bifurcacional revelou que a introdução de realimentação pode induzir oscilações, bifurcações e transições dinâmicas, ampliando o entendimento sobre o rico comportamento não linear do sistema. Para complementar, distribuições pseudo-aleatórias foram utilizadas para quantificar incertezas nos parâmetros cinéticos, destacando o impacto de variações paramétricas no comportamento dinâmico e na robustez do controle.

As técnicas de controle LQR e CRL foram aplicadas com sucesso para estabilizar o comportamento caótico do sistema dinâmico no CSTR. Ambas as abordagens apresentaram respostas estáveis e controladas, inclusive diante de incertezas paramétricas. Contudo, observou-se que o controlador LQR apresentou lentidão na convergência quando submetido a parâmetros incertos, enquanto o CRL manteve uma rápida estabilização das variáveis de estado tanto para parâmetros fixos quanto para incertos. O LQR, por sua vez, garantiu respostas mais suaves e com oscilações reduzidas, porém à custa de maior tempo de convergência.

Em síntese, ambos os controles mostraram-se eficazes, estáveis e robustos na mitigação do regime caótico e na promoção da estabilidade do sistema. O CRL destacou-se pela rapidez, e o LQR pela suavidade da resposta, mesmo em cenários adversos. Essas técnicas apresentam grande potencial de aplicação em sistemas químicos multicomponentes e com múltiplos parâmetros, contribuindo para avanços no controle de processos industriais baseados em reatores de fluxo contínuo. Além disso, a metodologia pode ser estendida para outros sistemas dinâmicos não lineares, ampliando o alcance e a relevância científica deste trabalho.

6.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Testar, analisar e implementar o controle SDRE para estabilizar e controlar o comportamento caótico de reações químicas ocorrendo em um reator contínuo de tanque agitado em um sistema de quatro componentes.

REFERÊNCIAS

- AGUILAR-LÓPEZ, R. Chaos suppression via euler-lagrange control design for a class of chemical reacting system. **Mathematical Problems in Engineering**, Hindawi, v. 2018, p. Article ID 3802801, 6 pages, 2018. Citado 6 vezes nas páginas 21, 22, 24, 36, 40 e 68.
- ALLIGOOD, K.; SAUER, T.; YORKE, J. **Chaos: An Introduction to Dynamical Systems**. New York, USA: Springer-Verlag, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 55, 56 e 58.
- ALSHAMMARI, O.; MAHYUDDIN, M. N.; JERBI, H. Applications of hybrid models in chemical, petroleum, and energy systems: a systematic review. **Journal of Engineering Science and Technology**, v. 13 N.10, p. 3277–3296, 2018. Citado na página 17.
- BAHITA, M.; BELARBI, K. Neural network approach to support modelling of chemical reactors: problems, resolutions, criteria of application. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 42 N.8–9, p. 675–695, 2003. Citado na página 17.
- BAHITA, M.; BELARBI, K. Fuzzy modelling and model reference neural adaptive control of the concentration in a chemical reactor (cstr). **AI & Society**, v. 33 N.2, p. 189–196, 2018. Citado na página 17.
- BARUAH, S.; DEWAN, L. A comparative study of pid based temperature control of cstr using genetic algorithm and particle swarm optimization. In: IEEE. in **Proceedings of the 2017 International Conference on Emerging Trends in Computing and Communication Technologies (ICETCCT)**. [S.l.], 2005. Citado na página 17.
- BRIGGS, G. E.; HALDANE, J. B. S. A note on the kinetics of enzyme action. **Biochemical Journal**, Biochemical Society, v. 19, p. 338–339, 1925. Citado na página 29.
- BROWN, T. **Bioquímica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2018. Citado na página 29.
- CHAVARETTE, F. R. **Dinâmica e Controle Não Lineares de um Sistema Neuronal Ideal e Não-ideal**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica (Unicamp), Campinas - SP, Brazil, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 65.
- CHAVARETTE, F. R. Optimal linear control to parametric uncertainties in a micro electro mechanical system. **International Journal of Pure and Applied Mathematics, Sófia**, v. 83, n. 4, p. 539–548, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 75 e 85.
- CHAVARETTE, F. R.; BALTHAZAR, J. M.; FELIX, J. L. P.; RAFIKOV, M. A reducing of a chaotic movement to a periodic orbit, of a micro-electro-mechanical system, by using an optimal linear control design. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, Elsevier, v. 14, n. 5, p. 1844–1853, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 85.

- CHAVARETTE, F. R.; CAMPODONIO, G. R.; BARBANTI, L.; DAMASCENO, B. C. State dependent riccati equation control of nonlinear vibrations in a microelectro-mechanical gyroscope system. **International Journal of Applied Mathematics**, v. 24, p. 131–148, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 85.
- CHAVARETTE, F. R.; PERUZZI, N. J.; BALTHAZAR, J. M.; BARBANTI, L.; DAMASCENO, B. C. On an optimal linear control applied to a non-ideal load transportation system, modeled with periodic coefficients. **Applied Mechanics and Materials**, Trans Tech Publ, v. 52, p. 13–18, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 85.
- DIDIER, J.; FAVERJON, B.; SINOUE, J. J. Analysing the dynamic response of a rotor system under uncertain parameters by polynomial chaos expansion. **Journal of vibration and control, London**, v. 18, n. 5, p. 712–732, 2012. Citado na página 75.
- FARUK, B. P.; MUKHERJEE, D.; BANERJEE, D.; GUIN, S. Implementation of linear quadratic regulator for cstr tank. **UACEE International Journal of Advancements in Electronics and Electrical Engineering – IJAEEE**, v. 2, n. 2, 2013. ISSN 2319-7498. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 41.
- FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. [S.l.]: 4^a Edição, Tradução de Paulo Cezar de Andrade. Rio de Janeiro: LTC, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 41.
- GANG-QUAN, S.; HUI, C.; YAN-BIN, Z. A new four-dimensional hyperchaotic lorenz system and its adaptive control. **Chinese Physics B**, Elsevier, v. 20, n. 1, 010509, 2012. Citado na página 80.
- GHADIPASHA, N.; ZHU, W.; ROMAGNOLI, J. A.; MCAFEE, T.; ZEKOSKI, T.; REED, W. F. Online optimal feedback control of polymerization reactors: Application to polymerization of acrylamide-water-potassium persulfate (kps) system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56 N.25, p. 7322–7335, 2017. Citado na página 18.
- IVANOVIC-SASIC, A. Z.; MARKOVIC, V. M.; ANIC, S. R.; KOLAR-ANIC, L. Z.; CUPIC, Z. D. Structures of chaos in open reaction systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 47, p. 20162–20171, 2011. ISSN 1463-9076. Citado na página 41.
- JCT Mixing Equipment. **Chemical Reactor - CSTR**. 2025. Disponível em: <https://www.jctmixingequipment.com/pt/ChemicalReactor-CSTR>. Citado na página 37.
- KAMALAPURKAR, R.; WALTERS, P.; ROSENFELD, J.; DIXON, W. **Reinforcement Learning for Approximate Optimal Control**. [S.l.]: Communications and Control Engineering. Springer, 2018. Citado na página 18.
- KATSANIKAS, M.; AGAOGLOU, M.; MONTOYA, F. G. Introduction to special issue: Chaos indicators, phase space and chemical reaction dynamics. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 439, 133385, 2022. Citado na página 17.
- KILLORY, H.; ROSSLER, O. E.; HUDSON, J. L. Higher chaos in a four-variable chemical reaction model. **Physics Letters A**, v. 122, n. 6-7, p. 341–345, 1987. Citado 8 vezes nas páginas 19, 21, 24, 38, 40, 42, 68 e 70.

- KUMAR, M.; SINGH, R. S. Comparison of non-linear, linearized 2nd order and reduced to fopdt models of cstr using different tuning methods. **Resource-Efficient Technologies**, v. 2, n. 1, p. 71–75, 2016. ISSN 2405-6537. Citado na página 41.
- L'ECUYER, P. Uniform random number generation. **Journal of King Saud University - Computer and Information Sciences**, Springer, v. 53, n. 1, p. 77–120, 1994. Citado na página 75.
- LI, H.; SHEN, Y.; HAN, Y.; DONG, J.; LI, J. Determining lyapunov exponents of fractional-order systems: A general method based on memory principle. **Chaos, Solitons & Fractals**, v. 168, 2023. Citado na página 56.
- LibreTexts. **Continuously stirred tank reactors**. 2023. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- LIMA, R. S. d. **Controle de caos no modelo neuronal de Hindmarsh-Rose**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista (Unesp), Ilha Solteira - SP, Brazil, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 60.
- LYNCH, S. **Dynamical systems with applications using MATLAB**. [S.l.]: Springer, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 54 e 75.
- MARTINEZ, M. D.; CHAVARETTE, F. R. Dynamic and control in a three-variable chemical reaction model. **Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería**, RIMNI, v. 10, 2025. Recebido: 06/05/2025; Aceito: 10/07/2025. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 103.
- MARTINEZ, M. D.; CHAVARETTE, F. R. Managing chaos in chemical reactions with uncertain system parameters: exploring 4-d hyperchaotic system. **SeMA Journal**, v. 82(1), 2025. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 103.
- MOFFAT, R. J. Describing the uncertainties in experimental results. **Experimental thermal and fluid science**, v. 1, n. 1, p. 3–17, 1988. Citado na página 75.
- MONTEIRO, L. H. A. **Sistemas Dinâmicos**. São Paulo, Brazil: Editora Livraria da Física, 2019. 693 p. Citado 12 vezes nas páginas 27, 28, 43, 45, 46, 47, 51, 53, 54, 59, 60 e 83.
- NAIFEH, A. H.; BALACHANDRAN, B. **Applied Nonlinear Dynamics**. [S.l.]: John Wiley, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 55.
- NIK, H. S.; SHATEYI, S. Application of optimal ham for finding feedback control of optimal control problems. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2013, ID=914741, p. 10 pages, 2013. Citado na página 18.
- NIKRAVESH, S. K. Y. **Nonlinear systems stability analysis: Lyapunov-based approach**. [S.l.]: CRC Press, 2018. 320. Citado na página 72.
- NOROUZI, H.; YOUNESIAN, D. Fluid-structure interactions in nonlinear plates subjected to sub and supersonic airflow: A review. **Thin-Walled Structures**, Elsevier, v. 192, 2023. Citado na página 69.
- OGATA, K. **Engenharia de Controle Moderno**. São Paulo, Brazil: Pearson Prentice Hall, 2010. 809 p. Citado 3 vezes nas páginas 59, 60 e 61.

OTT, E. **Chaos in Dynamical Systems**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 58.

OTT, E.; GREBOGI, C.; YORKE, J. A. Controlling chaos. **Physical review letters**, APS, v. 64, n. 11, p. 1196, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 60.

RAFIKOV, M.; BALTHAZAR, J. M. On control and synchronization in chaotic and hyperchaotic systems via linear feedback control. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, Elsevier, v. 13, n. 7, p. 1246–1255, 2007. Citado 7 vezes nas páginas 18, 19, 24, 26, 60, 65 e 85.

SALMI, T. O.; MIKKOLA, J. P.; WÄRNÄ, J. P. **Chemical reaction engineering and reactor technology**. [S.l.]: CRC Press, 2019. Citado na página 17.

SAVI, M. A. **Dinâmica Não-Linear e Caos**. Rio de Janeiro, Brazil: Editora E-papers, 2017. 392 p. Citado 11 vezes nas páginas 43, 47, 50, 52, 54, 55, 57, 58, 59, 60 e 72.

SINHA, A.; MISHRA, R. K. Control of a nonlinear continuous stirred tank reactor via event triggered sliding modes. **Chemical Engineering Science**, v. 187, n. 1, p. 52–59, 2018. ISSN 0009-2509. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009250918302783>. Citado na página 68.

SINHA, S. C.; HENRICHS, J. T.; RAVINDRA, B. A general approach in the design of active controllers for nonlinear systems exhibiting chaos. **International Journal of Bifurcation and Chaos**, v. 10, n. 1, p. 165–178, 2000. Citado na página 18.

STROGATZ, S. H. **Nonlinear Dynamics and Chaos: with applications to Physics, Biology, Chemistry, and Engineering**. Florida, USA: CRC Press, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 43, 50, 55, 56 e 58.

University of Michigan Chemical Engineering. **Reactors**. 2023. Citado na página 32.

VAIDYANATHAN, S.; LIEN, C. H. Adaptive integral sliding mode control of a chemical chaotic reactor system. in applications of sliding mode control in science and engineering. In: **Studies in Computational Intelligence**. [S.l.]: Springer, 2017. Citado na página 17.

VAIDYANATHAN, S.; MOROZ, I. M.; SAMBAS, A.; MOHAMED, M. A.; JOHANSYAH, D.; MAMAT, M.; AHMAD, M. Z. A new multistable 4-d hyperchaotic four-scroll system, its dynamic analysis and circuit design. **Engineering Letters**, v. 29, n. 4, p. 1311–1318, 2021. Citado na página 72.

VIANA, R. L. **Introdução à Dinâmica Não-Linear e Caos**. [S.l.]: Universidade Federal do Paraná, 2023. Citado 3 vezes nas páginas 53, 54 e 60.

VICENTE, J. P. G.; CHAVARETTE, F. R.; ROÉFERO, L. G. P. Controle de caos via sistema mathieu-van der pol e projeto de controle linear Ótimo com excitação não ideal e incertezas paramétricas. **Revista Internacional de Metodos Numericos para Calculo y Diseno en Ingenieria**, v. 35, p. 37–47, 2019. Citado na página 17.

VILLATE, J. E. **Dinâmica e Sistemas Dinâmicos**. [s.n.], 2019. ISBN 78-972-99396-5-5. Disponível em: https://villate.org/dinamica/sistemas_lineares.html. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 49.

VOET, D.; VOET, J. G.; PRATT, C. W. **Fundamentos de bioquímica**. Porto Alegre, RS: Artmed, 2000. ISBN 87-7307-677-1. Citado na página 29.

WIGGINS, S. **Introduction to Applied Nonlinear Dynamical Systems and Chaos**. [S.l.]: Springer Science, 2003. Citado 6 vezes nas páginas 43, 50, 51, 53, 56 e 58.

WOLF, A.; SWIFT, J. B.; SWINNEY, H. L.; VASTANO, J. A. Determining lyapunov exponents from a time series. **Physica D: nonlinear phenomena**, Elsevier, v. 16, n. 3, p. 285–317, 1985. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 57.

YONG-QUAN, M.; HONG-XING, Q. Integrated multiobjective optimal design for active control system based on genetic algorithm. **Mathematical Problems in Engineering**, 2014. Citado na página 18.

ZENDEHBOUDI, S.; REZAEI, N.; LOHI, A. Applications of hybrid models in chemical, petroleum, and energy systems: a systematic review. **Applied Energy**, v. 228, p. 2539–2566, 2018. Citado na página 17.

ZHANG, R.; WU, S.; GAO, F. State space model predictive control for advanced process operation: A review of recent development, new results, and insight. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56 N.18, p. 5360–5394, 2017. Citado na página 17.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO ACADÊMICA

A.1 PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- VIII ERMAC Regional 9 – UNESP, Ilha Solteira, 2024.
- XII CONEM – Natal, RN, 2024.

A.2 APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

- **Controle de Caos Aplicado a um Sistema de Reações Químicas com Comportamento Caótico** (Trabalho Completo) – VIII ERMAC, 2024.
- **Dinâmica e Controle via LQR Aplicado a uma Classe de Sistemas de Reação Química** (Trabalho Completo) – XII CONEM, 2024.

A.3 PRODUÇÃO ACADÊMICA

Artigo publicado:

- Martinez, M. D.; Chavarette, F. R. Managing Chaos in Chemical Reactions with Uncertain System Parameters: Exploring 4-D Hyperchaotic System. *SeMA Journal*, 2025. (Martinez; Chavarette, 2025b)

Artigo aceito:

- Martinez, M. D.; Chavarette, F. R. Dynamic and Control in a Three-Variable Chemical Reaction System. *RIMNI - An International Journal of Numerical Methods for Calculation and Design in Engineering (Revista Internacional de Métodos Numéricos para Cálculo y Diseño en Ingeniería)*, 2025. (Martinez; Chavarette, 2025a)