PROGRAMA EQ-ANP

Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural

Proposição de procedimento híbrido para otimização de redes de água: aplicação em refinarias de petróleo

Nathalia Corrêa de Sá

Dissertação de Mestrado

Orientadores
Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, DSc.

Abril de 2015

PROPOSIÇÃO DE PROCEDIMENTO HÍBRIDO PARA OTIMIZAÇÃO DE REDES DE ÁGUA: APLICAÇÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Nathalia Corrêa de Sá

Dissertação de Mestrado submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. (UFRJ)
(Orientador – Presidente da banca)

_____

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc. (UFRJ)
(Orientador)

_____

Prof. Miguel J. Bagajewicz, Ph.D.(OU)

_____

Prof. André Luiz Hemerly Costa, D.Sc. (UERJ)

_____

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc. (UFRJ)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2015

Sá, Nathalia Corrêa de

Proposição de procedimento híbrido para otimização de redes de água: aplicação em refinarias de petróleo/ Nathalia Corrêa de Sá. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015.

xv, 92 p.: il.

Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Eduardo Mach Queiroz.

1. Otimização 2. Redes de Água 3. Linguagem C 4. Teses (Mestrado – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, Eduardo Mach Queiroz. I. Título.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que tornou esse momento possível, cobrindo-me de incontáveis graças durante toda a minha vida.

Aos meus pais, Emilson e Elza, pelo amor, ensinamentos e suporte.

Aos meus amigos, por proporcionarem tantas lembranças alegres e me fazerem rir frente às dificuldades.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências, com ênfase na área de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

PROPOSIÇÃO DE PROCEDIMENTO HÍBRIDO PARA OTIMIZAÇÃO DE REDES DE ÁGUA: APLICAÇÃO EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

Nathalia Corrêa de Sá

Abril, 2015

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, DSc.

Perante crises de disponibilidade de água torna-se urgente a necessidade do setor industrial adotar a prática de reuso, reciclo ou regeneração de correntes aquosas. Nesse contexto, a otimização da rede de água de uma indústria reduz efetivamente os custos operacionais, aliando benefícios ambientais e econômicos.

O presente trabalho tem seu foco nas Técnicas Híbridas para síntese de redes de água aplicada a refinarias de petróleo com a proposição de um algoritmo computacional que promove a integração dos métodos Diagrama de Fontes de Água (DFA) e Programação Matemática Não-Linear, de forma que usuários não familiarizados com algoritmos para otimização de processos possam aplicá-lo na prática. É incluída também uma ferramenta de condicionamento de fontes externas. Ao testar a metodologia proposta em exemplos encontrados na literatura, fica claro que a abordagem híbrida é capaz de não apenas contornar problemas de inviabilidade em *solvers* de Programação Não-Linear, mas também evoluir soluções obtidas por DFA parcial em termos de remover violações ao alterar a superestrutura e de obtenção de menor custo total da rede. O programa, desenvolvido em linguagem C, mostrou-se funcional e versátil, com a limitação de ser dependente do software de otimização comercial GAMS.

Palavras-chave: otimização, redes de água, Programação Não-Linear, refinarias, linguagem C.

Abstract of a Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - EQ/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science with emphasis on Petroleum, Natural Gas and Biofuels.

PROPOSAL OF A HYBRID PROCEDURE FOR THE OPTIMIZATION OF WATER NETWORKS: APPLICATIONS FOR OIL REFINERIES

Nathalia Corrêa de Sá

April, 2015.

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Prof. Eduardo Mach Queiroz, DSc.

Facing the current water shortage crisis, the need for industries to adopt reuse, recycle and regeneration of water streams becomes even more urgent. On that regard, the optimization of water networks effectively reduces operational costs, combining environmental and economic benefits.
The present work focuses on Hybrid Techniques for the synthesis of water networks in oil refineries, aiming to develop a C program that combines the methods Water Sources Diagram (WSD) and Non-linear Mathematical Programming in a way that any user unfamiliar to optimization algorithms can solve real water allocation problems. Also included is a feature for treatment of external water sources. By applying the proposed methodology to examples found in the literature, it is evident that the hybrid approach is capable of not only avoiding infeasibility issues usually encountered by the use of Non-Linear Programming solvers, but also evolve partial WSD solutions in terms of removal of violations through altering the superstructure and lowering total network costs. The beta program proved to be consistently functional and versatile, with the limitation of being dependent of the commercial optimization software GAMS.

Keywords: optimization, water networks, Non-Linear Programming, refineries, C language.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO ……1

1.1 Contextualização ……..1

1.1.1 A água como recurso natural 1

1.1.1.1 Disponibilidade de água 1

1.1.1.2 Consumo de água 3

1.1.2 Refino de petróleo 6

1.1.3 Consumo de água em refinarias de petróleo 11

1.1.3.1 Estratégias para redução do consumo 15

1.2 Revisão da literatura ……..……..……..17

1.2.1 Métodos de Programação Matemática ……..…..……17

1.2.2 Métodos estocásticos 25

1.2.3 Algoritmos Heurísticos ……..……26

1.2.4 Uso combinado de Programação Matemática e Algoritmos Heurísticos ……..……...31

1.3 Objetivos do presente trabalho …… ……..……33

2. MODELAGEM MATEMÁTICA ……..……...……35

2.1 Formulação do problema de otimização ……35

2.2 Equações de WAPs (*Water Allocation Problems*) ……35

3. ANÁLISE DE MÉTODOS DE SOLUÇÃO ……...……..39

3.1 Algoritmos de otimização 39

3.2 Rede simples (WANG e SMITH, 1994) ……41

3.3 Rede com alta não-convexidade (HUANG et al., 1999/ULLMER et al., 2005) 42

4. APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA DESENVOLVIDO ……..…..47

4.1 Inicialização ……48

4.1.1 Condicionamento de água ……..…….……48

4.1.2 Determinação e preparação da rotina para reuso direto ou regeneração com reuso ……..…….…….50

4.2 Comunicação C-GAMS-C ……51

4.3 Leitura dos resultados …….……52

5– EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO PROGRAMA ……53

5.1 Problema 1: WANG e SMITH (1994) …….……53

5.2 Problema 2: LEEWONGTANAWIT e KIM (2008) …….……57

5.3 Problema 3: HUANG et al. (1999)/ULLMER et al.(2005) e MIRRE (2007) 65

5.4 Problema 4: Regeneração com reuso simples (YANG et aI., 2000) ……69

5.5 Problema 5: GUNARATNAM et al. (2005) ……73

5.6 Teste da função de condicionamento de fontes externas ……..76

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES …….....……..…79

REFERÊNCIAS ……...……...81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Disponibilidade das reservas de água do planeta Terra. Dados de: UNEP, 2008. ……..……..…1

Figura 2 - Distribuição das fontes de água limpa no planeta. Fonte: UN WATER, 2014.....2

Figura 3 - Distribuição per capta da captação de água limpa no Brasil por bacia hidrográfica em 2010. Fonte: ANA, 2013.....3

Figura 4 - Porcentagem das captações de água limpa destinadas às indústrias. Fonte dos dados: UN WATER, 2014…. ……....……...4

Figura 5 - Distribuição do consumo de água por setor, médias do Brasil e do mundo. Fontes: UNESCO, 2014 e ANA, 2013.....4

Figura 6 - Matriz energética mundial. TEP = toneladas equivalentes de petróleo. Fonte: UNESCO, 2014.....7

Figura 7 - Reservas totais confirmadas de petróleo em bilhões de barris, equivalente ao ano de 2013. Fonte: ANP, 2014.....8

Figura 8 - Produção mundial de petróleo no período 2004-2013. Fonte: ANP, 2014.....8

Figura 9 - Consumo de petróleo no período 2004-2013. Fonte: ANP, 2014.....9

Figura 10 - Estrutura de uma refinaria genérica (Elaboração própria).....11

Figura 11 - Distribuição do consumo de água em uma refinaria (Adaptado de VANELLI, 2004).....12

Figura 12 – Esquema geral do condicionamento de água bruta para o consumo em refinarias (Adaptado de: COLLARES, 2004 e GONDIM, 2014) ……..14

Figura 13 - Estratégias prioritárias na minimização de efluentes.....15

Figura 14 - Esquemas dos arranjos de correntes para reuso direto (A), regeneração com reuso (B) e reciclo (C). Adaptado de GOMES, 2002.....16

Figura 15 - Início da execução do programa.....53

Figura 16 - Preenchimento dos dados referentes à fonte externa (Exemplo WANG e SMITH, 1994).....54

Figura 17 - Preenchimento dos dados referentes às operações (Exemplo WANG e SMITH, 1994).....54

Figura 18 - Requisição do arquivo com resultados do DFA, detalhado em termos do arranjo das informações.....55

Figura 19 - Resultados do problema 1 (WANG e SMITH, 1994) impressos em tela.....55

Figura 20 - Fluxograma final obtido para o problema 1 (WANG e SMITH, 1994).....56

Figura 21 - Fluxograma original para o problema 1 (WANG e SMITH, 1994)....56

Figura 22 - Fluxograma para o problema 1 (WANG e SMITH, 1994) obtido por DFA (GOMES, 2002).....57

Figura 23 - Teste para mensagem de erro de comando inválido.....60

Figura 24 - Execução do problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008): input dos dados.....60

Figura 25 - Execução do problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008): resultados (parcial).....61

Figura 26 - Fluxograma para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) obtido por DFA parcial, com violações (CALIXTO, 2011).....62

Figura 27 - Fluxograma obtido para problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).....63

Figura 28 - Execução do problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) com opção de proibição de reciclo.....63

Figura 29 - Fluxograma obtido para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) sem reciclo.....64

Figura 30 - Fluxograma original para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).....65

Figura 31 - Fluxograma para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) obtido por DFA final.....65

Figura 32 - Uso da opção de perdas de vazão na execução do programa.....66

Figura 33 - Execução do problema 3 (HUANG et al., 1999/ ULLMER et al., 2005): resultados (parcial).....67

Figura 34 - Fluxograma obtido para o problema 3 (HUANG et al., 1999/ULLMER et al., 2005) 67

Figura 35 - Fluxograma obtido para o problema 3 (HUANG et al., 1999/ ULLMER et al., 2005) sem reciclo.....68

Figura 36 - Fluxograma para o problema 3 (HUANG et al./ULLMER et al., 2005), obtido por DFA parcial.....69

Figura 37 - Execução do programa com opção de regeneração: escolha de contaminantes.....70

Figura 38 - Execução do programa com opção de regeneração: pedido do arquivo com resultados do DFA.....71

Figura 39 – Execução do problema 4 (YANG et al., 2000): resultados (parcial) para problema com regeneração.....71

Figura 40 - Fluxograma para o problema 4 (YANG et al., 2000) obtido por DFA (DELGADO, 2008).....72

Figura 41 - Fluxograma obtido para o problema 4 (YANG et al., 2000).....72

Figura 42- Fluxograma para o problema 5 (GUNARATNAM et al., 2005) obtido por DFA parcial (DELGADO, 2008).....74

Figura 43 - Execução do problema 5 (GUNARATMAN et al., 2005): resultados (parcial).....74

Figura 44 - Fluxograma obtido para o problema 5 (GUNARATNAM et al., 2005).....75

Figura 45 - Fluxograma para o problema 5 obtido por GUNARATNAM et al., 2005.....75

Figura 46 - Execução da sub-rotina de condicionamento de águas: início ……76

Figura 47 - Execução da sub-rotina de condicionamento: recolhimento de dados operacionais.....77

Figura 48 - Execução da sub-rotina de condicionamento de água: impressão de resultados.....77

Figura 49 - Fluxograma da ETA obtida pela sub-rotina de condicionamento para o exemplo dado.....78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de água na geração de combustíveis. TEP = Toneladas equivalentes de petróleo = 11,63 MWh. Fonte: UNESCO, 2014.....5

Tabela 2 - Formas de consumo de água na geração de diferentes tipos de energia e seus respectivos impactos ambientais. Fonte: UNESCO, 2014.....6

Tabela 3 - Capacidade das refinarias brasileiras referente a 2013. Fonte: ANP, 2014.....9

Tabela 4 - Consumo de água em refinarias brasileiras (Adaptado de: VANELLI, 2004)…….....……12

Tabela 5 – Teores máximos permitidos de contaminantes na entrada de torres de resfriamento e caldeiras de geração de vapor. SDT = sólidos dissolvidos totais; SST = sólidos suspensos totais. (Fonte: VANELLI, 2004).....14

Tabela 6 - Contaminantes presentes no efluente aquoso de operações de refinarias. Adaptado de: ALVA-ARGAEZ, 2007 e IPIECA, 2010.....16

Tabela 7 - Dados do problema de WANG e SMITH, 1994.....41

Tabela 8 - Resultados da comparação de métodos para o problema de WANG e SMITH (1994).....42

Tabela 9 - Dados do problema adaptado de HUANG et al. (1999)/ULLMER et al.(2005).....43

Tabela 10 - Resultados da comparação de métodos para o problema adaptado de HUANG et al. (1999)/ULLMER et al. (2005).....44

Tabela 11 - Taxas de remoção de contaminante para diferentes operações de tratamento de uma ETA (Adaptado de DELGADO, 2008 e GE, 2012).....48

Tabela 12 - Parâmetros de custo operacional referentes às operações de tratamento consideradas para a ETA (Adaptado de DELGADO, 2008).....49

Tabela 13 - Taxas de remoção de contaminantes e parâmetros de custo para as operações de tratamento adicionais consideradas para a regeneração parcial de correntes a rede (Adaptado de DELGADO, 2008 e GENERAL ELECTRIC, 2012).....50

Tabela 14 - Dados para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).....70

Tabela 15 - Dados para o problema 4 (YANG et al., 2000).....70

Tabela 16- Dados para o problema 5 (GUNARATMAN et al., 2005).....73

LISTA DE SIGLAS

UNEP	United Nations Environment Programme (Programa Ambiental da Organização das Nações Unidas)
UN WATER	United Nations Inter-Agency Mechanism on all Freshwater Related Issues
ANA	Agência Nacional de Águas
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HDT	Hidrotratamento
FCC	Craqueamento Fluido-catalítico
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
IPIECA	International Petroleum Industry Environmental Conservation Association[1]
PL	Programação Linear
PNL	Programação Não-Linear
PQ	Programação Quadrática
GRG	Método do Gradiente Reduzido
SQP	Método de Substituições Quadráticas Sucessivas
PLIM	Programação Linear Inteira Mista
PNLIM	Programação Não-Linear Inteira Mista
GA	Genetic Algorithms
WAP	Water Allocation Problems
GDP	Generalized Disjunctive Programming

[1] Hoje se declaram como "IPIECA, the Global Oil and Gas Industry Association for Environmental and Social Issues".

DFA	Diagrama de Fontes de Água
WPA	Water Pinch Analysis
NNA	Nearest Neighbor Algorithm
SSA	Source Shift Algorithm
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
GAMS	Generic Algebraic Modeling System
SNOPT	Sparse Nonlinear Optimizer
DQO	Demanda Química de Oxigênio
POA	Processos Oxidativos Avançados

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
i	Índice usado para indicar correntes de separadores	-
j	Índice para contaminantes das correntes aquosas	-
k	Índice para operações da refinaria	-
s	Índice para fontes de água externas (de ETA)	-
t	Índice para processos de tratamento de efluentes	-
$\Delta m_{j,k}$	Carga mássica de j referente a uma operação k	g/h
$F_{MAX\ k}$	Vazão máxima permitida para a operação k	t/h
$C_{IN\ MAX\ j,k}$	Concentração máxima de contaminante j na entrada de k	ppm
$C_{OUT\ MAX\ j,k}$	Concentração máxima do contaminante j na saída de k	ppm
Fe_{k}	Vazão de entrada calculada para a operação k	t/h
Fs_{k}	Vazão de saída calculada para a operação k	t/h
$Ce_{j,k}$	Concentração do contaminante j na entrada de k	ppm
$Cs_{j,k}$	Concentração do contaminante j na saída da operação k	ppm
$FR_{i,k}$	Vazão de reuso direto alocada do separador i para k	t/h
$FRR_{i,k,t}$	Vazão de reuso regenerada por t alocada de i para k	t/h
$Ffw_{s,k}$	Vazão da fonte limpa s alocada na operação k	t/h
Fww_{i}	Vazão de efluente final que deixa o separador i	t/h
$CR_{j,i}$	Concentração de j na corrente de reuso direto i	ppm
$CRR_{j,i,t}$	Concentração de j na corrente i regenerada por t	ppm
$Cfw_{j,s}$	Concentração de j na fonte limpa s	ppm
$Cww_{j,i}$	Concentração de j no efluente final que deixa i	ppm
$RR_{j,t}$	Taxa de remoção do contaminante j pelo tratamento t	-
$Custo_{s/t}$	Parâmetro de custo relacionado à fonte limpa s	$/h
f	Parâmetro de operação anual na refinaria (8600 h/ano)	

1 – INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

1.1.1 A água como recurso natural

1.1.1.1 Disponibilidade de água

Essencial para a vida no planeta, a água é frequentemente o foco em discussões sobre o desenvolvimento sustentável. Assim como outros recursos naturais, durante as primeiras décadas da industrialização ela foi considerada inesgotável e as consequências da crescente captação e despejo dos efluentes nos corpos hídricos não foram consideradas.

Apesar de 70% da superfície terrestre ser coberta por água (UNEP, 2008), apenas cerca de 0,0075% desse total corresponde à água potável acessível em rios e lagos. A Figura 1 mostra a distribuição das fontes de água do planeta segundo os dados do Programa Ambiental da Organização das Nações Unidas:

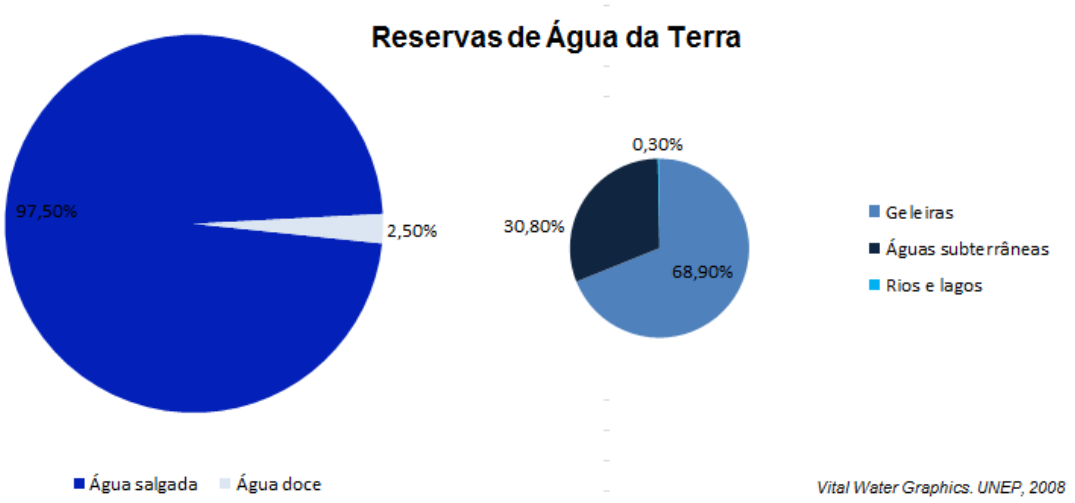

Figura 1 - Disponibilidade das reservas de água do planeta Terra. Dados de: UNEP, 2008.

A distribuição per capita das fontes de água doce é mostrada na Figura 2, onde valores abaixo de aproximadamente 2000 m³ por habitante ao ano já são

considerados como escassez moderada. Em países do Golfo Pérsico, onde as reservas de água são baixas, mas as de óleo e gás são abundantes, tem-se instalado cada vez mais unidades de dessalinização de água, um processo altamente custoso em termos de energia (UNESCO, 2014).

Figura 2 - Distribuição das fontes de água limpa no planeta. Fonte: UN WATER, 2014.

No Brasil, devido à grande disponibilidade de recursos hídricos, parecíamos estar em posição confortável. No entanto, estamos vivendo atualmente uma grave crise de escassez de água devido à redução dos níveis de reservatórios, especialmente no Rio de Janeiro e São Paulo. Frente à ameaça de interrupção do abastecimento, surgem pressões pela economia no consumo tanto doméstico quanto industrial. Recentemente, o Governo do Estado do Rio de Janeiro anunciou a possibilidade de criação de uma lei que obrigue empresas de grande porte a reusarem efluentes aquosos (REUTERS BRASIL, 2015).

Dados levantados pelo IBGE em 2010 e divulgados pela última publicação da Agência Nacional de Águas (ANA, 2013) mostram a distribuição per capita das fontes de água por bacia hidrográfica. Nesses dados, mostrados na Figura 3, percebe-se a escassez de fontes limpas na região Sudeste, a mais populosa do país. As recentes crises de abastecimento em São Paulo e Rio de Janeiro são um reflexo da queda no volume das precipitações aliada ao forte aumento do consumo nos últimos anos.

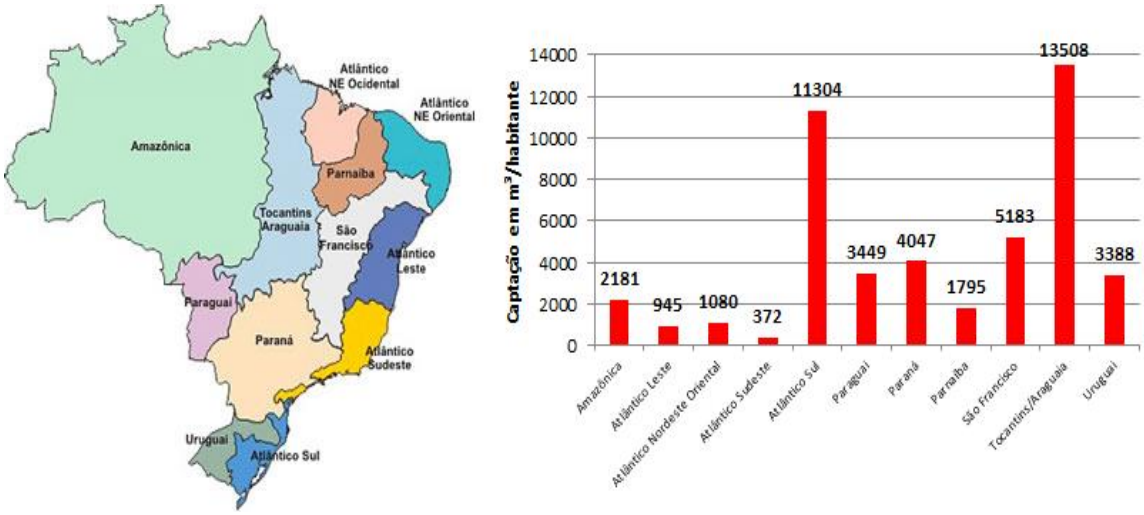

Figura 3 - Distribuição per capta da captação de água limpa no Brasil por bacia hidrográfica em 2010. Fonte: ANA, 2013.

1.1.1.2 Consumo de água

A água doce disponível no planeta é dividida entre o setor agrícola, o setor industrial e o uso doméstico. De acordo com dados da UN WATER, uma agência da Organização das Nações Unidas, o consumo de água total tem crescido mais rápido que a própria população do planeta. A agência estima que, até 2025, o consumo de água aumente em 50% nos países em desenvolvimento e 18% nos países desenvolvidos devido ao aumento da demanda nas indústrias, na geração de energia e no consumo doméstico, o que deixará cerca de 1,8 bilhão de pessoas vivendo em situação de total escassez de água. Mais de 65% da população mundial enfrentará racionamentos ou escassez parcial, sendo que a proporção atual está em 40%.

Focando na captação de água pelas indústrias, percebe-se pela Figura 4 que a porcentagem da captação total destinada ao setor varia imensamente por região.

Figura 4 - Porcentagem das captações de água limpa destinadas às indústrias. Fonte dos dados: UN WATER, 2014.

O setor industrial consome cerca de 17% da água disponível no Brasil (ANA, 2013), com a média mundial ficando em torno de 20% (UNESCO, 2014), como ilustra a Figura 5. Nas indústrias, a água é destinada principalmente a resfriamento, geração de vapor e diluições.

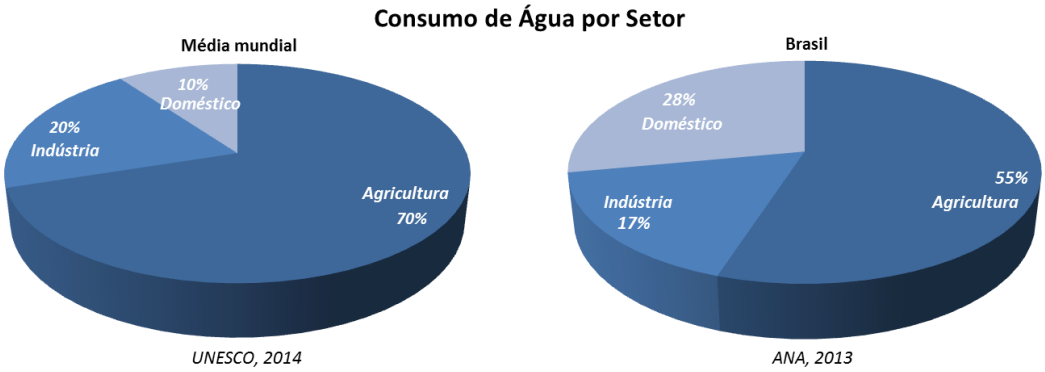

Figura 5 - Distribuição do consumo de água por setor, médias do Brasil e do mundo. Fontes: UNESCO, 2014 e ANA, 2013.

As indústrias despejam anualmente 300 a 400 megatoneladas de efluentes em cursos hídricos ao redor do planeta (UNESCO, 2014). A presença de compostos químicos poluentes ou tóxicos nos efluentes pode não apenas acarretar a contaminação da água, tornando-a imprópria para consumo direto humano ou mesmo industrial, mas também ameaçar a fauna aquática local e trazer pesadas multas à empresa responsável, já que as legislações ambientais

estão cada vez mais rigorosas. Apesar dos recentes avanços na adoção de medidas de preservação ambiental por muitas empresas, inclusive na completa análise do ciclo de vida de seus produtos, há ainda um longo caminho a se seguir.

Indústrias químicas são tradicionalmente vistas como grandes poluidoras, responsáveis pelo despejo de efluentes não tratados em corpos hídricos. Por exemplo, as indústrias de alimentos são responsáveis pela geração de mais da metade dos contaminantes orgânicos presentes nas fontes de água limpa, enquanto a indústria de fertilizantes é a maior responsável pelos contaminantes inorgânicos (UN WATER, 2012). Com as previsões de aumento da demanda de produtos químicos (31% até 2020, segundo a UNEP) e de redução da disponibilidade de água limpa, e pressões pela preservação dos recursos do planeta e pela adoção de políticas sustentáveis, percebe-se gradual reversão desse quadro. Hoje, as empresas que atuam no ramo da química se esforçam para integrar o grupo de indústrias consideradas verdes.

A produção de diferentes combustíveis também pode ser analisada quanto ao seu impacto no consumo das reservas de água, como mostra a Tabela 1. Cerca de 15% da captação total de água no mundo é usada na geração de energia (UNESCO, 2014).

Tabela 1 - Consumo de água na geração de combustíveis. TEP = Toneladas equivalentes de petróleo = 11,63 MWh. Fonte: UNESCO, 2014.

Combustível	Água captada para geração, m^3/TEP*	Água consumida na geração, m^3/TEP*
Gás natural	0,001-0,01	0,001-0,01
Carvão	0,2-4,0	0,2-3,8
Gás de xisto	0,09-8,0	0,09-8,0
Derivados de petróleo	8,4-40,0	8,0-38,0
Biodiesel de palma	0,85-50,0	0,85-8,0
Biodiesel de canola	0,85-80,0	0,85-30,0
Biodiesel de soja	0,85-1100,0	0,85-900,0
Etanol de milho	8,0-1300,0	8,0-1000,0
Etanol de cana	3,0-9000,0	2,8-4000,0
Etanol lignocelulósico	3,0-30,0	3,0-28,0

Os exemplos de usos de água em diferentes tipos de plantas de geração de energia e seus impactos no ambiente são listados na Tabela 2:

Tabela 2 - Formas de consumo de água na geração de diferentes tipos de energia e seus respectivos impactos ambientais. Fonte: UNESCO, 2014.

Tipo de fonte de energia	Formas de consumo	Impactos
Hidroelétrica	Direcionamento de cursos d'água a turbinas	Inundações; Ecossistema aquático; Transporte de sedimentos
Biomassa	Irrigação; Geração de biomassa	Efluentes; Produção de alimentos
Combustíveis fósseis	Extração; Refino	Efluentes; Erosão; Emissão de gases
Termoelétrica	Resfriamento	Ecossistemas, especialmente aquáticos

Com a previsão do aumento da demanda de combustíveis de aproximadamente 33% até 2035, o que pode aumentar a captação de água em até 20% (UM WATER, 2014), torna-se evidente a importância de se investir em aumento da eficiência no uso das fontes de água também no setor energético.

1.1.2 Refino de petróleo

A partir da Segunda Revolução Industrial, o petróleo se tornou a principal fonte de energia no mundo. Além disso, os produtos da destilação do petróleo (principalmente GLP e Nafta) geram diversos outros compostos ao longo da cadeia petroquímica, como os polímeros (plásticos, borrachas, resinas, etc.), que estão fortemente integrados ao dia-a-dia da sociedade moderna.

A forte dependência do mundo em relação ao petróleo tem sido até causa de múltiplos conflitos políticos e diplomáticos. Altas nos preços dos barris de

petróleo causam impactos em toda a economia global. Hoje, estima-se que 81% da matriz energética mundial venha de combustíveis fósseis, sendo o petróleo e gás responsáveis por mais de 50% e o carvão pelo restante (PAINEL FGV, 2013). Muitos esforços têm sido concentrados em reduzir a participação do petróleo e gás natural na matriz energética, de forma que as reservas atuais durem o máximo possível. A Figura 6 ilustra a participação do petróleo na matriz energética mundial, com estimativas para os próximos anos, caso o cenário atual de investimentos em fontes renováveis se mantenha. Os combustíveis fósseis continuarão como as fontes de energia mais importantes, mas sua participação na matriz mundial cairá.

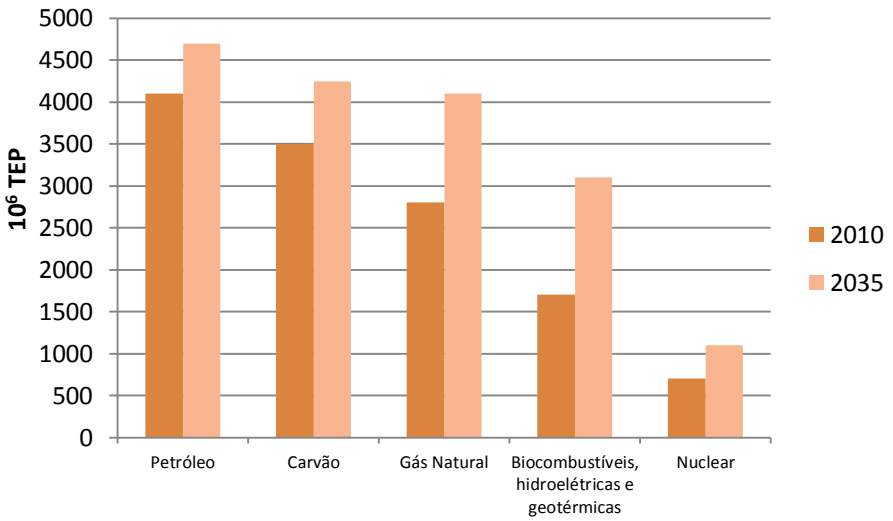

Figura 6 - Matriz energética mundial. TEP = toneladas equivalentes de petróleo. Fonte: UNESCO, 2014.

A Figura 7 mostra como essas reservas são distribuídas geograficamente. Os números do Brasil tendem a aumentar significativamente nos próximos anos, à medida que novos campos do Pré-Sal são catalogados. Na Figura 8 é mostrada a evolução temporal da produção e, na Figura 9, do consumo. Com a demanda aumentando em grande parte dos países, há uma grande preocupação com o aumento das importações dos derivados de petróleo em alguns países, sobretudo no Brasil, enquanto as reservas do Pré-Sal ainda apresentam dificuldades para serem exploradas e processadas. Os efeitos dessa tendência são sentidos, por exemplo, no preço da gasolina.

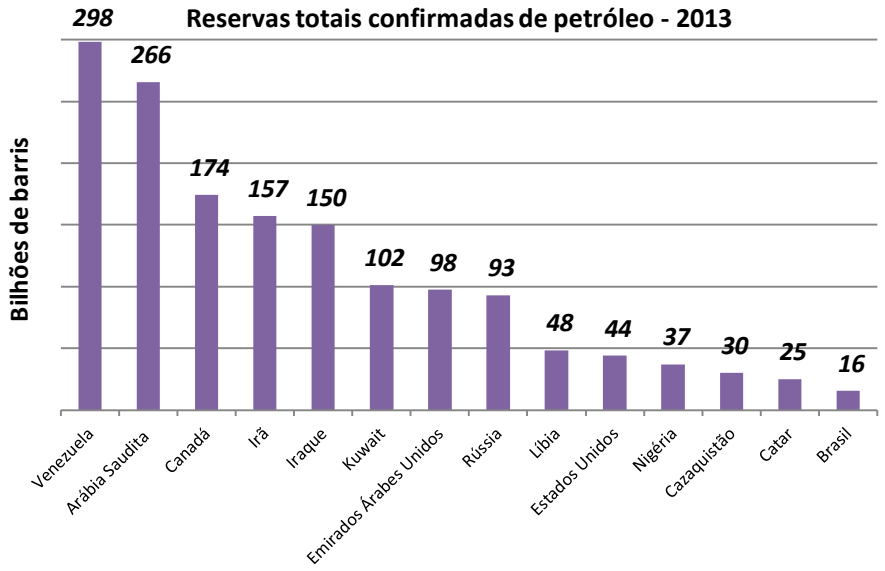

Figura 7 - Reservas totais confirmadas de petróleo em bilhões de barris, equivalente ao ano de 2013. Fonte: ANP, 2014.

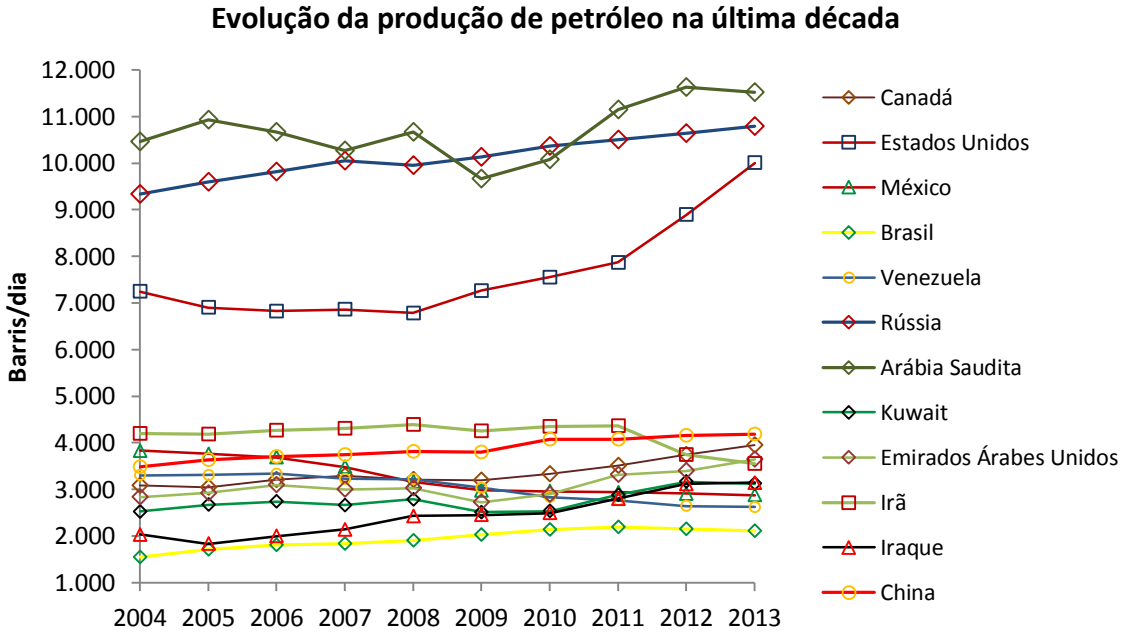

Figura 8 - Produção mundial de petróleo no período 2004-2013. Fonte: ANP, 2014

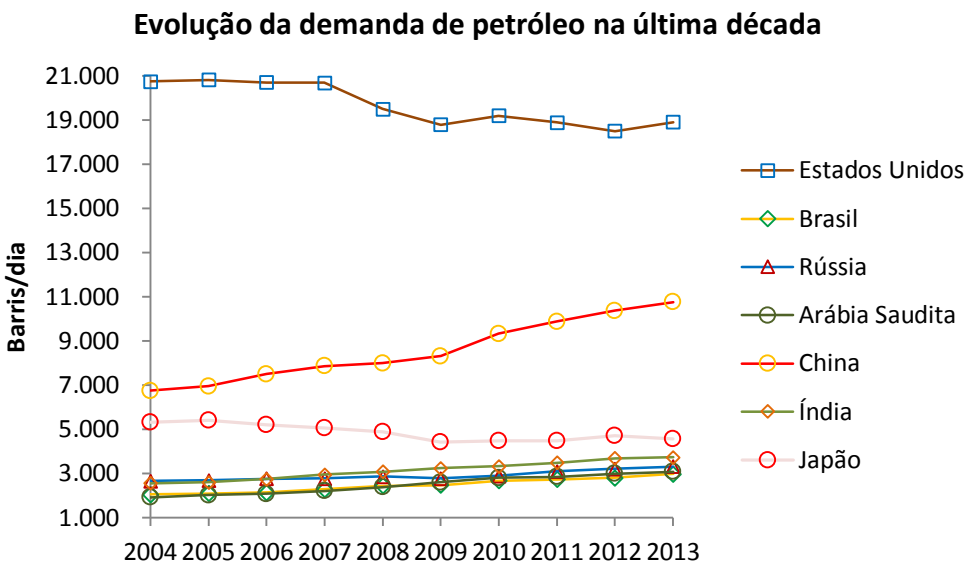

Figura 9 - Consumo de petróleo no período 2004-2013. Fonte: ANP, 2014.

A primeira etapa no processamento do petróleo produzido é o refino, que é o fracionamento do petróleo nos compostos que são de fato usados para gerar combustíveis e os demais produtos da cadeia, chamados "petroquímicos básicos". A Tabela 3 mostra a localização e capacidade de refino das refinarias brasileiras segundo dados da ANP (ANP, 2014).

Tabela 3 - Capacidade das refinarias brasileiras referente a 2013. Fonte: ANP, 2014.

Refinaria	Localização	Capacidade (Barris/dia)
REPLAN	Paulínia (SP)	415.128
RLAM	São Francisco do Conde (BA)	377.389
REVAP	São José dos Campos (SP)	251.593
REDUC	Duque de Caxias (RJ)	242.158
REPAR	Araucária (PR)	207.564
REFAP	Canoas (RS)	201.274
RPBC	Cubatão (SP)	169.825
REGAP	Betim (MG)	150.956
RECAP	Mauá (SP)	53.463
REMAN	Manaus (AM)	45.916
RPCC	Guamaré (RN)	37.739
Riograndense	Rio Grande (RS)	17.014
Univen	Itupeva (SP)	9.158
Lubnor	Fortaleza (CE)	8.177
Dax Oil	Camaçari (BA)	2.095

As refinarias são adequadas à qualidade do petróleo, já que a presença de compostos como enxofre e sais em maior ou menor quantidade afeta o número e tamanho de equipamentos necessários para a obtenção das frações puras. O grau API, relacionado à densidade do óleo, determina se haverá rendimento maior de frações leves ou pesadas, o que também influencia na configuração da refinaria.

A primeira etapa do refino consiste na dessalgação e aquecimento do petróleo bruto para então seguir para a coluna de destilação atmosférica, onde ocorre a primeira separação de frações. Nessa fase são geradas, na ordem de mais leves a mais pesadas, as correntes de gás de refinaria, GLP, nafta, diesel, querosene, gasóleo leve e o resíduo atmosférico. As frações dos gases, nafta e diesel, compostas por hidrocarbonetos de dois a doze carbonos, são as de maior importância, tanto para a geração de energia quanto para a fabricação de outros petroquímicos.

Os produtos da destilação atmosférica passam ainda por uma série de outras operações, como hidrotatamento (HDT, para adequação das propriedades dos compostos), craqueamento catalítico (para quebra de moléculas grandes em menores), destilação a vácuo (do resíduo atmosférico) e coqueamento retardado (para transformar o resíduo de vácuo em moléculas menores). A Figura 10 mostra o esquema de uma refinaria genérica.

Essas operações exigem diferentes condições de temperatura e pressão, de forma que constantes aquecimentos e resfriamentos devem ser feitos. Para isso, peças chaves para o funcionamento da refinaria são as caldeiras de geração de vapor e as torres de resfriamento.

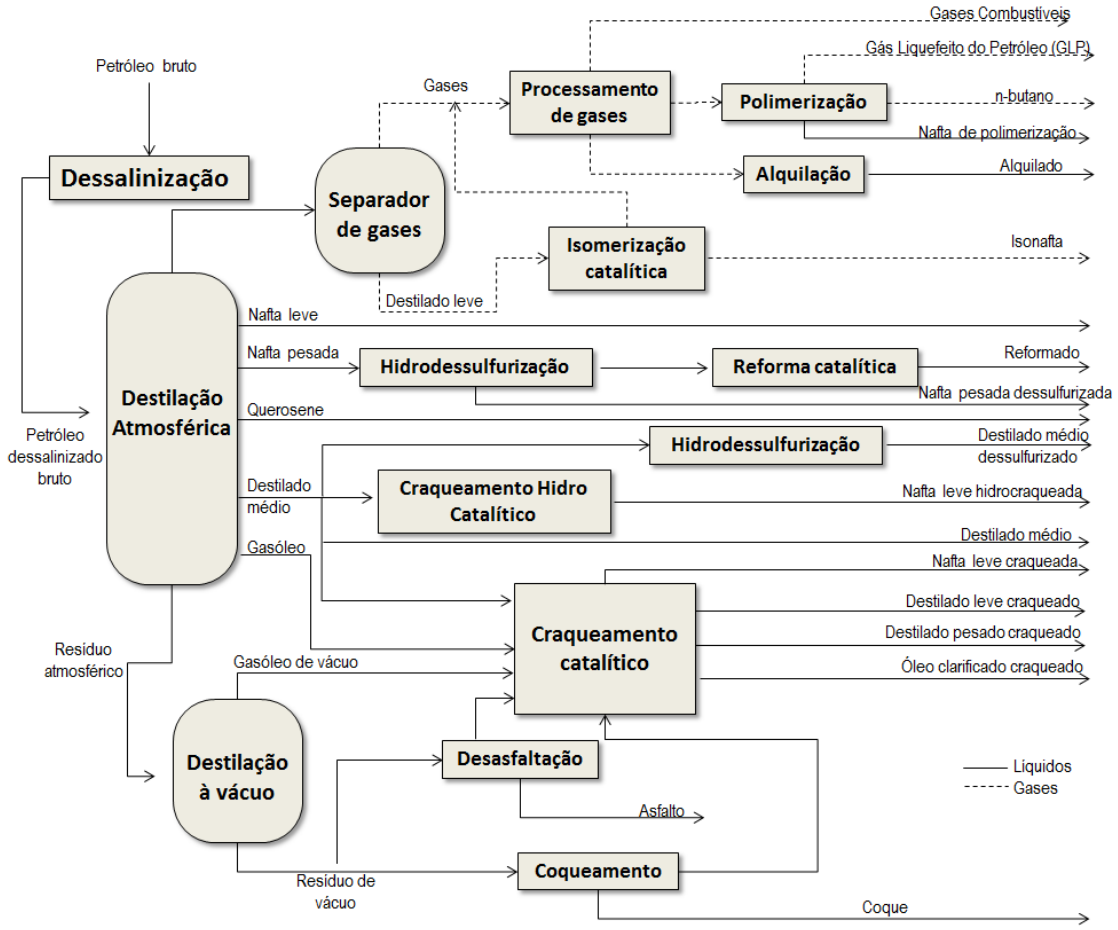

Figura 10 - Estrutura de uma refinaria genérica (Elaboração própria).

1.1.3 Consumo de água em refinarias de petróleo

Refinarias são grandes consumidoras de água. Estima-se que em geral sejam usadas 0,5 a 1,5 m³ de água para processar cada m³ de petróleo (HWANG et al., 2011). No Brasil, a geração de combustíveis derivados de petróleo, nucleares e de etanol é o segmento responsável pela quinta maior captação de água do setor industrial, com cerca de 52 m³/s, provenientes majoritariamente da bacia Atlântico Sudeste (ANA, 2013). A Tabela 4 mostra dados das vazões consumidas por refinarias brasileiras.

Tabela 4 - Consumo de água em refinarias brasileiras (Adaptado de: VANELLI, 2004)

Refinaria	Bacia de Captação	Consumo (m^3/dia)
REPLAN	Rio Piracicaba (SP)	38.400
RLAM	Rio São Francisco (BA)	28.800
REVAP	Rio Paraíba do Sul (SP)	22.800
REDUC	Rio Guandu e Saracuruna (RJ)	35.800
REPAR	Rio Paraná (PR)	14.880
REFAP	Rio Sinos (RS)	15.035
RPBC	Baixada Santista (SP)	31.200
REGAP	Rio Paraopeba (MG)	21.870
RECAP	Alto Tietê (SP)	6.100
REMAN	Rio Negro (AM)	5.330

Conforme já mencionado, as gerações de água de resfriamento e de vapor para a troca de calor constituem importantes unidades das refinarias. As reposições das torres de resfriamento e das caldeiras de geração de vapor são também as operações que mais consomem água fresca, como mostra a Figura 11.

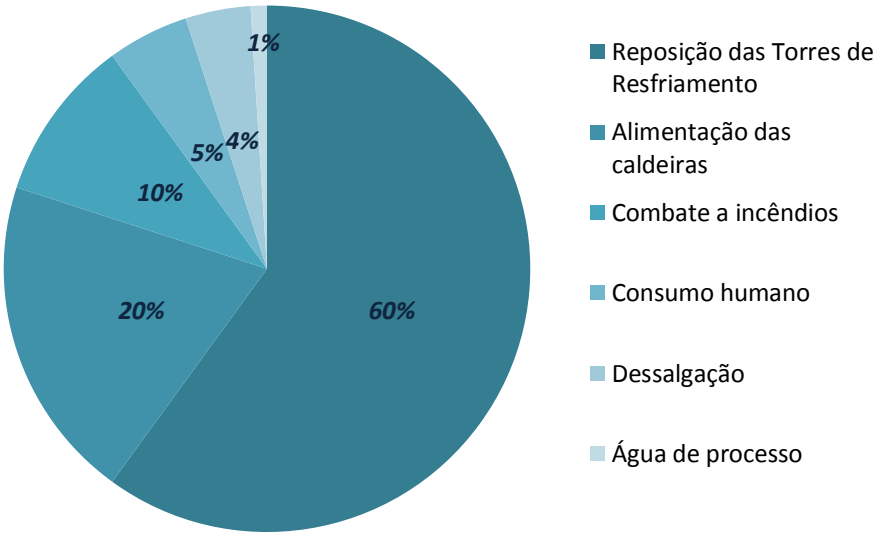

Figura 11 - Distribuição do consumo de água em uma refinaria (Adaptado de VANELLI, 2004).

Outra operação com significativo consumo de água é a dessalinização do óleo cru, onde é necessária a adição de água fresca para diluir os sais dissolvidos nas partículas de água que formam uma emulsão com o óleo. Outras operações que consomem pequenas vazões de água são:

- Hidrodessulfurização (HDS) e outras operações de hidrotratamento, onde água é usada para trocas de calor e massa na recuperação de produto;
- Craqueamento fluido-catalítico (FCC) e craqueamento térmico, onde vapor d'água pode ser usado na remoção de depósitos de coque no catalisador;
- Reforma a vapor;
- Coqueamento retardado, onde jatos de água podem ser usados para recuperar os depósitos de coque nos tambores;
- Adoçamento de gases com aminas, onde vapor é usado para recuperar as aminas solventes por *stripping*.
- Na própria coluna de destilação do petróleo, onde vapor entra em contato com o óleo.

Naturalmente, cada uso requer uma determinada qualidade da água afluente. Usos como limpeza e combate a incêndios não requerem muitas etapas de condicionamento da água captada, mas a água potável (para consumo humano) e a de caldeira precisam passar por vários níveis de purificação, como esquematizado na Figura 12.

A Tabela 5 traz especificações aproximadas da qualidade necessária das fontes de água para torres de resfriamento e caldeiras. É importante ajustar a concentração de contaminantes que afluem para as operações de forma a se evitar problemas na operação do equipamento e em linhas subsequentes. Por exemplo: cloretos, sulfetos e condutividade são indicadores da possível ocorrência de corrosão em tubos, torres, caldeiras, etc.; dureza e partículas de óleo causam incrustações, principalmente em trocadores de calor; turbidez e sólidos suspensos causam depósitos em tubos, caldeiras, trocadores e outros equipamentos; alcalinidade e sólidos dissolvidos indicam a possibilidade de se formarem névoas em caldeiras; alguns íons causam também envenenamento de catalisadores (IPIECA, 2010).

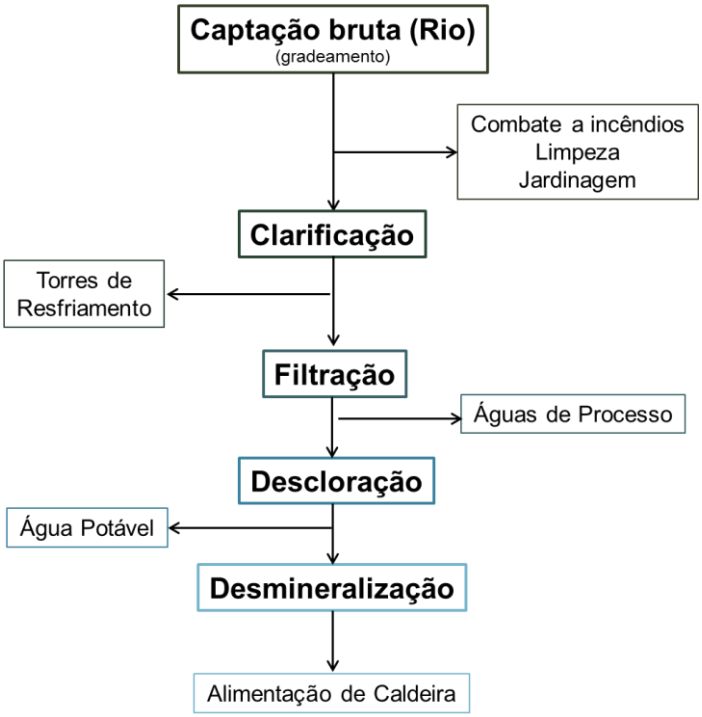

Figura 12 – Esquema geral do condicionamento de água bruta para o consumo em refinarias (Adaptado de: COLLARES, 2004 e GONDIM, 2014)

Tabela 5 – Teores máximos permitidos de contaminantes na entrada de torres de resfriamento e caldeiras de geração de vapor. SDT = sólidos dissolvidos totais; SST = sólidos suspensos totais. (Fonte: VANELLI, 2004)

Parâmetro	Torres de Resfriamento	Caldeiras de Baixa Pressão	Caldeiras de Média Pressão	Caldeiras de Alta Pressão
Cloretos (mg/L)	500	*	*	*
SDT (mg/L)	500	700	500	200
SST (mg/L)	100	10	5	0,5
Dureza (mg/L)	650	350	1	0,07
pH	6,9 – 9,0	7,0 – 10,0	8,2 – 10,0	8,2 – 9,0
N amoniacal (mg/L)	1,0	0,1	0,1	0,1
Sulfetos (mg/L)	200	*	*	*

1.1.3.1 Estratégias para redução do consumo

De forma a preservar os recursos hídricos sem afetar a produção, as principais estratégias seguindo princípios inerentes da Engenharia de Processos são reuso, reciclo e tratamento de correntes aquosas (Figura 13). Como o tratamento *end-of-pipe* não traz benefícios em termos de redução de consumo e de volume de efluentes, além de ser mais custoso quanto maior esse volume, a minimização de efluentes aquosos foca em reuso e reciclo de correntes de água.

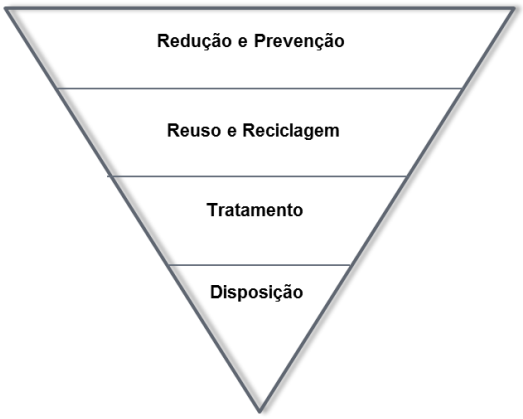

Figura 13 - Estratégias prioritárias na minimização de efluentes.

Segundo GOMES (2002), há três formas principais de reusar efluentes que diferem quanto ao equilíbrio entre custo e eficiência de controle de contaminantes:

- Reuso direto do efluente de uma operação como afluente de outra operação (Figura 14-A);
- Regeneração parcial do efluente de uma operação antes de seu reuso como afluente de outra operação (Figura 14-B);
- Regeneração da mistura de todos os efluentes da unidade para retornar como fonte de água no início do processo (reciclo, Figura 14-C).

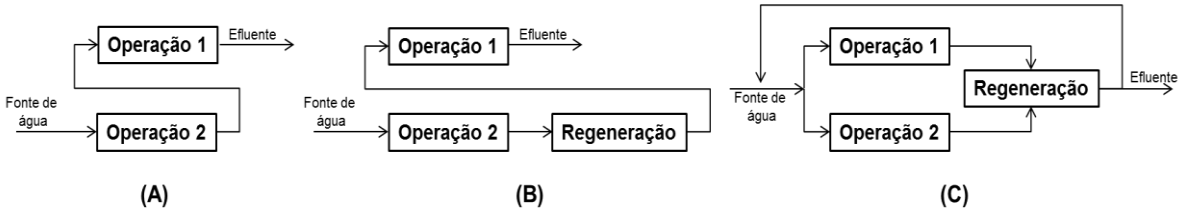

Figura 14 - Esquemas dos arranjos de correntes para reuso direto (A), regeneração com reuso (B) e reciclo (C). Adaptado de GOMES, 2002.

Em uma refinaria de petróleo, para promover o reuso ou reciclo de efluentes, deve-se atentar aos contaminantes típicos presentes nos mesmos, como resume a Tabela 6.

Tabela 6 - Contaminantes presentes no efluente aquoso de operações de refinarias. Adaptado de: ALVA-ARGAEZ, 2007 e IPIECA, 2010.

Operação	Principais contaminantes
Dessalgação	Sulfetos, amônia, óleo livre, sólidos suspensos
Destilação atmosférica	Sulfetos, amônia, óleo, fenóis, cloreto, mercaptanas
Craqueamento térmico	Sulfeto, amônia, fenóis
Craqueamento catalítico	Sulfeto, amônia, óleo, fenóis, cianeto
FCC	Sulfeto, fenóis, cianeto, mercaptanas
HCC	Sulfetos
Reforma a vapor	Sulfetos
HDT	Sulfetos, amônia, fenóis
Coqueamento retardado	Sulfeto, fenóis, cianeto, mercaptanas

Nesse contexto fica claro o papel da Integração de Processos na promoção da sustentabilidade no setor industrial, observando-se aqui o caso das refinarias de petróleo: para determinar a alocação ótima de todas as fontes de água disponíveis no processo, sejam de reuso (internas) ou de captação externa, é preciso considerar a refinaria como um sistema de operações interligadas. O objetivo é encontrar o arranjo no qual as correntes de reuso são aproveitadas de forma a minimizar o consumo de água limpa e de custo de tratamento final, respeitadas as restrições termodinâmicas e dos fenômenos de transporte.

A Integração de Processos, inerentemente à Engenharia de Processos, procura projetar ou reformular os processos químicos de forma adequada,

podendo ser usada para corrigir ineficiências nos processos de forma sistemática, reduzindo os impactos ao meio ambiente. Nesse caso, trata-se de organizar as correntes de água e os equipamentos presentes na refinaria usando todo o potencial de transferência de massa entre fontes internas. Após representar o sistema em um modelo matemático, as ferramentas utilizadas na otimização de processos para obter o melhor arranjo possível da rede podem ser classificadas como: Programação Matemática, Algoritmos Heurísticos e Métodos Híbridos, que são uma combinação dos primeiros.

1.2 Revisão da literatura

1.2.1 Métodos de Programação Matemática

Englobam as técnicas de otimização, onde o custo total da rede de água (ou em alguns casos a vazão total de fonte externa) é a função objetivo e os limites de vazão e concentração das operações, juntamente aos balanços de massa global e por componente, são as restrições.

Dependendo das informações conhecidas sobre o sistema, as variáveis que compõem o modelo podem estar multiplicadas apenas por parâmetros e constantes, constituindo, portanto, equações lineares. Em outros casos, as variáveis dependentes e independentes podem estar multiplicadas entre si, gerando termos bilineares que constituirão equações não-lineares no modelo. Exemplos de equações não lineares são os balanços de massa por componente e relações entre custo e vazão. O tipo de algoritmo de otimização depende do modelo matemático escolhido para descrever o sistema.

De forma resumida, as possíveis maneiras de se estruturar problemas de síntese de redes de água para solução por programação matemática são:

- Programação Linear (PL) – Quando a função objetivo e todas as restrições são equações lineares e todas as variáveis são positivas. Pode ser obtido por linearização dos balanços de massa por

componente. O problema de PL é resolvido pelo algoritmo Simplex, que consiste numa busca orientada pelos vértices da região viável.

- Programação Não-Linear (PNL) – Usada quando a função objetivo ou qualquer uma das restrições é não linear. Para problemas com restrições, usam-se métodos numéricos derivados dos métodos de Newton e quase-Newton, baseados na derivação das funções. Entre os métodos mais usados estão o Gradiente Reduzido (GRG) e a Programação Quadrática Sucessiva (SQP).
- Programação Linear Inteira Mista (PLIM) – É usada quando existem variáveis discretas ou binárias em um modelo linear. Nesse caso, uma variável binária está relacionada a uma opção "Sim e Não" (ex.: usar regeneração ou não usar regeneração em determinada corrente), ou seja, só assume os valores 0 ou 1.
- Programação Não-Linear Inteira Mista (PNLIM) – Aqui, há uma ou mais equações não-lineares no modelo além de variáveis discretas. É um dos métodos mais comuns em síntese de redes de água.

A solução de Problemas de Alocação de Água (*Water Allocation Problems*, WAP) através de Programação Matemática é rápida e pode fornecer o ponto ótimo global se usado um modelo adequado. Porém, o grande desafio que surge ao tentar otimizar modelos complexos e com muitas não linearidades (comuns na síntese de redes de água) é a não-convexidade das regiões viáveis, traduzida na presença de mínimos locais que muitos pacotes de otimização são incapazes de distinguir do mínimo global. Por isso, a vertente que foca no desenvolvimento de métodos que garantam soluções mais próximas do verdadeiro ótimo global é chamada de otimização global.

A seguir, é apresentada uma breve análise bibliográfica de publicações que empregaram Programação Matemática para otimizar redes de água, em ordem cronológica.

TAKAMA et al. (1980) foram dos primeiros a abordar a questão do reuso de água em indústrias, especialmente refinarias, com um modelo não-linear para

a otimização das correntes de reuso com um contaminante, que foi resolvido pela linearização das restrições não-lineares com o método de penalidades.

EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1989) propuseram um modelo considerando transferência de massa das correntes mais ricas no contaminante para as mais pobres no mesmo, considerando as limitações termodinâmicas. Esse modelo foi denominado Redes de Transferência de Massa (RTM, ou Mass Exchange Networks). No ano seguinte (1990a), os autores usaram PL para a otimização de correntes e PLIM para a otimização de equipamentos de forma sequencial, com os custos de investimento e operacional vistos separadamente. No mesmo ano, um segundo trabalho (1990b) dos autores usou PNLIM em dois estágios localizando o ponto do *pinch*.

EL-HALWAGI e EL-HALWAGI (1992) usaram PNLIM para minimizar as utilidades da RTM. Foi o primeiro modelo a incorporar intervalos de concentração como restrições.

PAPALEXANDRI (1994) usou um modelo de PNLIM, baseado no conceito de RTM, otimizando os custos de investimento e operacionais simultaneamente, sem decomposição das correntes.

WILSON e MANOUSIOUTHAKIS (1998) usaram um modelo de PNL para calcular o custo de utilidades mínimo em uma única operação de transferência de massa, um separador com múltiplos contaminantes e multifásico, sendo, portanto, um problema não-convexo. O problema foi resolvido de forma combinatória, o que não é prático para problemas grandes e mais complexos.

GALAN e GROSSMAN (1998) usaram um modelo de redes de tratamento distribuído para múltiplos contaminantes, não-linear e não-convexo. Para resolvê-lo, relaxaram o problema para programações lineares sucessivas, cujas soluções foram usadas como pontos iniciais no PNL não-convexo, obtendo pontos ótimos favoráveis.

HUANG et al. (1999) introduziram um novo modelo não-linear, o WUTN (*Water Usage and Treatment Network*), no qual consideravam múltiplas fontes externas, perdas no processo e tratavam estações de tratamento como

operações de transferência de massa, sendo incluídas na otimização. Foram também os primeiros a usar o modelo de vazões fixas.

BAGAJEWICZ (2000) utilizou o conceito de contaminantes-chave para problemas de alocação de fontes de água e salientaram a importância do emprego de Programação Matemática para a localização do ótimo global.

SAVELSKI e BAGAJEWICZ (2000) propuseram teoremas para atestar as condições necessárias para que uma solução de WAP de um contaminante possa ser considerada ótima (condições de monotonicidade e concentrações máximas). Posteriormente (2003) analisaram essas condições para problemas de múltiplos contaminantes.

GOMÉZ et al. (2001) introduziram um método para síntese de redes com um contaminante baseado em intervalos de concentrações, propondo três alternativas para a alocação de correntes: mistura de correntes do intervalo anterior, uso da fonte mais suja e uso da fonte mais limpa.

BAGAJEWICZ et al. (2002) incluíram pela primeira vez nos modelos a transferência de calor, usando PL num problema de um só contaminante e em seguida PLIM juntando a parte térmica.

FARIA (2004) usou oito modelos matemáticos para vários casos: com ou sem reciclo, vazões fixas ou variáveis, com ou sem regeneração. Os modelos usavam variáveis inteiras para determinar a configuração da rede (PIM).

GUNARATNAM et al. (2005) propuseram um procedimento iterativo para relaxação de PNLIMs de redes de água com taxa de transferência de massa fixa: a cada iteração, são fixadas as concentrações de saída das operações nos valores máximos e as concentrações após regeneração como zero, resolvendo-se o PLIM resultante para encontrar as vazões; com estas, resolve-se um PL para obter as novas concentrações de saída, não permitindo que sejam maiores que os valores máximos. A solução dessa etapa é então usada para inicializar o PNLIM original.

KARUPPIAH e GROSSMAN (2006) desenvolveram um procedimento de otimização global aplicável a problemas de PNL com Programação Disjuntiva

Generalizada (GDP), onde termos não convexos são aproximados por superestimação e subestimação, gerando limites inferiores (*lower bounds)* da solução que é convergida pelo método de busca espacial *branch-and-bound*.

CASTRO e NOVAIS (2008) resolveram problemas de PNL para múltiplos contaminantes por linearizações sucessivas, obtendo em cada PL resultados que foram usados como estimativas iniciais no problema original de PNL. No ano seguinte (TELES et al., 2009), os autores usaram PLIM para obter as estimativas iniciais.

BOGATAJ e BAGAJEWICZ (2008) resolveram um problema de síntese simultânea de redes de água e de trocadores de calor não-isotérmicos integradas, resolvendo inicialmente a rede de água por PNL e usando as vazões obtidas no modelo de PNLIM da rede de trocadores.

PUTRA e AMMINUDIN (2008) focaram na obtenção de múltiplas possíveis soluções para a síntese de redes de água, de forma que se pudesse usar posteriormente à síntese critérios como segurança e controle. Dessa forma, os autores usaram PLIM para obter múltiplas soluções iniciais e então PNL para otimizar cada uma dessas soluções.

PONCE-ORTEGA et al. (2009) resolveram um WAP por PNLIM considerando propriedades das correntes de água muitas vezes ignoradas na literatura até então, como turbidez, pH, cor e odor.

EL-HALWAGI et al. (2010) adicionaram ao problema das RTMs restrições ambientais e linearização das equações não-lineares para reduzir o número de iterações.

FARIA e BAGAJEWICZ (2010) analisaram a forma como o problema de síntese de redes de água (ou WAPs) é modelado na maior parte dos trabalhos na literatura, propondo uma visão mais ampla no sentido de considerar sempre o condicionamento das fontes externas de água, a regeneração parcial de correntes, o tratamento dos efluentes finais e o possível reciclo destes. Esses conceitos foram aplicados na solução de um exemplo por PNLIM e por relaxação em subproblemas de PL.

PEIXOTO (2011) propôs um modelo simples de PNL fixando a variação de concentração nas operações usando o exemplo multicontaminante de WANG e SMITH. Em seguida, linearizou a única restrição não-linear do modelo e resolveu o mesmo problema por PL, obtendo resultados ligeiramente melhores. Por último, o mesmo exemplo foi resolvido por DFA e os resultados dos três métodos comparados, sendo PL aquele que forneceu os melhores resultados.

LI e CHANG (2011a) usaram um procedimento de otimização multiobjectivo com PL para minimizar os custos operacionais do consumo e tratamento de água e PLIM para minimizar as conexões entre correntes e a taxa de transferência de massa ao custo fixo obtido na primeira etapa. Em um segundo trabalho (2011b), usaram PNL e PNLIM, onde os exemplos são primeiramente resolvidos para obter o consumo mínimo de água limpa (etapa PNL) e cada rede obtida é então otimizada para obter o número mínimo de interconexões e em seguida a menor taxa de transferência de massa.

PIBOULEAU et al. (2011) linearizaram um modelo de PNLIM para a otimização simultânea de redes de água de três plantas industriais, integrando-as. Foram comparados os resultados para múltiplas estações de tratamento em cada planta e para uma única unidade de regeneração conjunta.

AHMETOVIC e GROSSMAN (2011) incluíram uma função côncava de custos de tubulação ao modelo de KARUPPIAH e GROSSMAN (2006), resolvendo o PNLIM resultante por um método de otimização global semelhante, estabelecendo limites inferiores (*lower bounds)* para as vazões.

FARIA e BAGAJEWICZ (2011 e 2012) desenvolveram o método de otimização global denominado *bound contraction* para problemas de PNLIM, convertendo-os a uma PLIM, no qual variáveis presentes em bilinearidades são limitadas a intervalos sucessivamente menores a cada etapa.

LIU et al. (2012a) usaram um modelo de PL incorporando o conceito de potenciais de concentração (razão entre a concentração máxima de entrada do contaminante em uma operação e a concentração da fonte) de forma a reduzir a alocação das fontes externas mais limpas. No mesmo ano (2012b) o método foi implementado para casos com regeneração de correntes.

PONCE-ORTEGA et al. (2012) consideraram as vazões específicas de contaminantes como “pseudosolventes”, eliminando as bilinearidades dos balanços de massa por componente e obtendo PLIMs. Foram incluídos no modelo o reciclo, by-pass e tratamento de correntes, bem como custos de tubulação.

RUBIO-CASTRO et al. (2012) dividiram um problema de *revamp* de rede de água, originalmente uma PNLIM, em três etapas: primeiro, as equações de *revamp* são removidas e as bilinearidades e termos exponenciais são linearizadas, caracterizando um problema de síntese por PLIM; essa rede é então usada como estimativa inicial na segunda etapa, onde as equações não lineares de *revamp* retornam, resultando em um PNLIM simplificado. O resultado dessa etapa é a estimativa da terceira etapa, que é o problema PNLIM original.

LIU, Y et al. (2012) fizeram a síntese de uma rede por PNL, na qual foram considerados equipamentos com mais de uma saída de corrente aquosa com concentrações distintas, como por exemplo hidrociclones.

HUNG e KIM (2012) consideraram a perda de carga como restrição e os custos de tubulação e bombeamento em seu modelo de síntese de rede por PNLIM, resolvendo-o em um procedimento iterativo similar ao proposto por GUNARATNAM et al. (2005).

KIM (2012) propôs a inclusão dos custos de disposição dos efluentes na síntese de redes de água, resolvendo dois exemplos através da estratégia de fixar concentrações de saída, resolver PLIM para obter vazões, resolver PL para obter novas concentrações e, após convergência, resolver o PNLIM original para o ótimo.

TELES et al. (2012) reescreveram modelos não-lineares de síntese de redes de água, como PLIMs, através da discretização da região viável.

TOKOS et al. (2013) resolveram um problema biobjetivo para a rede de água de uma cervejaria, no qual uma das funções objetivo eram os custos da rede de água e a outra usava referências de indicadores ambientais, com

equipamentos da rede em batelada simples ou alimentada e considerando também o setor de embalagens.

CASTRO e TELES (2013) compararam duas estratégias de relaxação de PNLIMs: piecewise McCormick (usado em KARUPPIAH e GROSSMAN, 2006) e a discretização multiparamétrica (proposta por TELES et al., 2012), favorecendo o método introduzido pelos próprios autores no ano anterior em termos de esforço computacional, porém atentando à possibilidade de perda de eficiência caso existam termos polinomiais no modelo.

RUBIO-CASTRO et al. (2013) propuseram um novo algoritmo de busca espacial (*branch-and-bound*) no qual operadores representando propriedades das correntes de água (entre elas densidade, DQO, toxicidade, resistividade, pressão de vapor Reid, cor e odor) são divididos em subintervalos, cada qual com seu próprio limite superior (*upper bound*) e inferior (*lower bound*), permitindo a solução do problema por PLIM. A partir dos valores da função objetivo, novos limites são determinados.

GROSSMAN et al. (2014) revisaram as metodologias de otimização de redes de água por Programação Matemática presentes na literatura até então e estudaram a aplicabilidade dessas nos processos de produção de biocombustíveis.

LEE et al. (2014) aplicaram um modelo de PNLIM decomposto em PLs para resolver a síntese de uma rede de múltiplas plantas consumidoras de água, abrigando processos contínuos e em batelada simultaneamente.

CHEN et al. (2014) resolveram o problema das redes de água e de trocadores de calor integradas (PNLIM) usando o software LINGO, que declaram ser menos dependente das estimativas iniciais que o GAMS.

KHOR et al. (2014) levaram em consideração incertezas do gerenciamento de riscos para um modelo de Programação Quadrática Inteira Mista, Quadraticamente Restrita, com vazões fixas.

1.2.2 Métodos estocásticos

Analisam simultaneamente uma série de cenários gerados aleatoriamente, usando critérios para selecionar a solução de melhor desempenho. Apesar de serem pouco sensíveis a estimativas iniciais, esses métodos costumam ter problemas de desempenho quanto maior o número de restrições de igualdade no modelo. Como exemplo dessa abordagem tem-se os Algoritmos Genéticos (GA) e Particle Swarm Optimization (PSO).

Exemplos de trabalhos que usaram métodos estocásticos para a síntese de redes de água são:

GARRARD e FRAGA (1998) resolveram um modelo de PNL não-convexo, para um contaminante, usando Algoritmos Genéticos (GA), uma técnica estocástica já aplicada em diversos problemas de otimização em diferentes ciências.

XUE et al. (2000) usaram um algoritmo híbrido formado por algoritmos genéticos e *ALOPEX* (*Algorithm of Pattern Extraction*, um algoritmo que atualiza uma variável baseada no produto da variação desta na última iteração pelo valor da variação da função objetivo na iteração presente, acrescido de um fator determinado estocasticamente) para acelerar a convergência do modelo não-linear e não-convexo, ou seja, chegar ao ótimo global com menos iterações.

YING et al. (2003) adaptaram um algoritmo genético para problemas multiobjectivo não-convexos, gerando o método batizado de MOASAGA (Multi-Objective Adaptive Simulated Annealing Genetic Algorithm) pelos autores. Foram resolvidos problemas de síntese de novas redes bem como *revamp* de redes existentes.

SEINGHENG et al. (2007) usaram o método estocástico de Otimização por Enxame de Partículas (ou *Particle Swarm Optimization*, PSO) para resolver pequenos WAPs levando em conta a condutividade das correntes como um dos contaminantes, algo que não é feito com frequência. Os autores reconheceram as limitações da otimização estocástica na época, mas concluíram que tanto o

método PSO quanto os GAs ainda possuem grande capacidade para melhorias em termos de inicialização, convergência e qualidade da solução.

LUO et al. (2007), assim como LUO e YUAN (2008), elaboraram uma metodologia para PSO onde um modelo de PNLIM com restrições de igualdade e desigualdade é convertido em um problema apenas com restrições de desigualdade e variáveis reduzidas para expressar as restrições de igualdade. Dessa forma, o algoritmo PSO é aplicado com mais eficiência.

CHAKRABORTY (2009) linearizou equações contendo produtos entre variáveis contínuas e binárias de um modelo de PNLIM, transformando-o em PLIM e comparou a solução com os métodos estocásticos PSO e GA, mostrando que estes ainda eram muito mais lentos e consumiam muito mais recursos computacionais.

TUDOR e LAVRIC (2010) empregaram o GA para resolver problemas de regeneração com reuso, maximizando a vazão de água tratada reusada. No ano seguinte (2011), os autores usaram uma abordagem multiobjetivo separando a rede de processos consumidores de água da rede de equipamentos de tratamento de água, permitindo apenas o reciclo externo entre as duas redes.

ALAUDDIN (2014) empregou o Algoritmo Genético para resolver uma adaptação de dois exemplos apresentados por LI e CHANG (2011) com menos variáveis, justificando seus melhores resultados pelo fato de que não foi preciso gerar uma estimativa inicial para o algoritmo.

1.2.3 Algoritmos Heurísticos baseados em princípios físicos

São métodos desenvolvidos a partir da experiência do engenheiro e de fundamentos básicos da termodinâmica e conservação de massa, momento ou energia para a síntese e evolução da rede. Não há garantia de que o resultado obtido seja o ponto ótimo, mas existem algoritmos capazes de gerar resultados com bastante exatidão em relação aos resultados de Programação Matemática. Alguns exemplos são:

- Pinch mássico ou Water Pinch Analysis (WPA) – Similar ao pinch energético;
- Diagrama de Fontes de Água (DFA) – Requer a divisão do problema em intervalos de concentração estabelecendo uma quantidade máxima de massa (Δm), que cada operação pode trocar em um intervalo (definida na equação 1), ou uma vazão máxima (F_{MAX}) na operação.

$$\Delta m_{j,k} = F_{MAX\ k} * \left(C_{OUT\ MAX\ j,k} - C_{IN\ MAX\ j,k}\right) \quad (1)$$

O diagrama é montado tendo como base um contaminante e, por isso, em modelos com múltiplos contaminantes, deve ser escolhido um contaminante de referência para os cálculos, usando as razões entre os gradientes de concentração do contaminante referência e dos demais para encontrar os intervalos do diagrama. É um método eficiente e de fácil aplicação.

Uma análise da literatura mostra que os algoritmos heurísticos também têm sido amplamente utilizados na solução dos WAPs:

LINHOFF e HINDMARSH (1983) apresentaram a Tecnologia Pinch (ou Tecnologia do Ponto de Estrangulamento), um método heurístico desenvolvido incialmente para síntese de redes de trocadores de calor e amplamente utilizado, que faz uso das informações das correntes e leis termodinâmicas para estabelecer metas de consumo mínimo de utilidades. Após estabelecer as metas é então realizada a síntese da rede.

WANG e SMITH (1994a) ampliaram os conceitos da Tecnologia Pinch para a síntese de redes de água, criando o método conhecido como *Water Pinch Analysis* (WPA). Eles começaram com um problema de máximo reuso de água para um, dois e por fim três contaminantes. Depois, num segundo trabalho (1994b), usaram um sistema de tratamento de correntes de reuso distribuído, em detrimento dos sistemas centralizados, que eram usados até então, obtendo menores custos. Nesse novo sistema de tratamento distribuído as correntes não mais seguiam misturadas para uma mesma unidade de tratamento.

ALMATÓ et al. (1997) foram os primeiros a estudar o reuso em plantas que operam no regime batelada, adaptando o método Pinch de forma a incluir tanques de estocagem e a variável tempo.

KUO e SMITH (1998a) propuseram um método que melhor lidava com algumas limitações do WPA, como a localização do ponto Pinch nos casos com regeneração e a divisão de operações. No mesmo ano (1998b), apresentaram um algoritmo que promovia a interação das operações de uso de água, regeneração de água e tratamento de efluentes para ser feita a síntese de um sistema global.

ALMATÓ et al. (1999) retomaram sua abordagem de sistemas em batelada de 1997, usando agora quatro funções objetivo: demanda de água bruta, custo de água, custo de energia e projeto da rede de reuso de água.

CASTRO et al. (1999) usaram um método também baseado em WPA que fazia simultaneamente o cálculo do consumo mínimo de água e a síntese da rede de água, separando intervalos de concentração, porém sujeito às mesmas limitações do WPA.

NOURELDIN e EL-HALWAGI (1999) sugeriram duas novas estratégias para a elaboração de modelos de integração mássica: a primeira usando metas de poluição máxima e a segunda permitindo a manipulação das unidades, tirando a não-linearidade de muitos modelos. Essas ideias foram incorporadas ao WPA e aplicadas em um estudo de caso.

SORIN e BÉDARD (1999) apresentaram um procedimento para localizar o pinch global na presença de múltiplos pinches no WPA.

HALLALE e FRASER (2000), após vários trabalhos publicados sobre otimização de RTMs para equipamentos com múltiplos estágios, desenvolveram uma técnica baseada no método Pinch para remoção de contaminantes e consequente redução dos efluentes testando diferentes processos de tratamento, como adsorção, *stripping*, troca iônica e extração com solvente.

ZHELEV e BHAW (2000) combinaram o WPA com a análise de oxigênio pelo mesmo algoritmo para melhorar a eficiência do tratamento de efluentes contendo altos níveis de DQO (demanda química de oxigênio).

GOMES (2002) (também GOMES et al. (2006)) introduziu o método do Diagrama de Fontes de Água, que separa o problema em intervalos de concentração obrigando que as fontes de água mais sujas (ricas no contaminante) sejam usadas antes das mais limpas e que fontes internas sejam usadas antes de externas, com a precaução de que uma fonte interna proveniente de determinada operação, que não está terminada no presente intervalo, só pode ser usada para suprir essa mesma operação. O método foi demonstrado para um contaminante nos casos de máximo reuso, restrição de vazão, múltiplas fontes externas, perdas de processo, regeneração e reciclo. Foi também testado para três contaminantes, usando os exemplos do trabalho original de WANG e SMITH (1994).

DELGADO (2003) aplicou o DFA para sistemas com regeneração diferenciada (eficiência de regeneração diferente em função do contaminante, em problemas com múltiplos contaminantes), fazendo uso do conceito de taxa de remoção de contaminantes. O DFA com regeneração diferenciada foi então usado em quatro unidades industriais distintas, mostrando performance compatível com outros métodos.

TAN e FOO (2004) apresentaram uma variação do *Water Pinch Analysis* baseada em gráficos de curvas compostas, o *Water Cascade Analysis* (WCA), que é similar à Cascata de Energia da Tecnologia Pinch.

PRAKASH e SHENOY (2005a) introduziram um algoritmo baseado no Algoritmo do Vizinho Mais Próximo (Nearest Neighbor Algorithm, NNA) onde, para modelo de vazões fixas, as demandas de água devem ser satisfeitas pelas fontes de concentração mais próxima (vizinhas) e, para modelos de taxa de transferência de massa fixa, depende da posição em relação ao pinch. No mesmo ano (2005b), os autores evoluem a ideia para o Source Shift Algorithm (SSA), uma forma simplificada de aplicar o NNA para síntese de água. NG e

FOO (2006) propõem um método derivado do SSA, porém não-iterativo, reduzindo o número de conexões entre correntes.

MAGALHÃES (2005) usou o DFA para comparar dois métodos de regeneração em refinarias: centralizada e distribuída. CUNHA et al. (2005) aplicaram o método DFA em uma refinaria de petróleo, com vários contaminantes. SANTOS (2007) desenvolveu o MINEA, um programa baseado em Excel que aplica o algoritmo DFA em todos os casos abordados por GOMES (2002).

MANAN e ALWI (2007) fizeram a primeira análise da evolução da metodologia WPA, apontando os gargalos que ainda precisavam ser eliminados e comparando-a com outros algoritmos heurísticos, como DFA, até então considerado limitado a um modelo de taxa de transferência de massa constante.

MIRRE (2007) usou o DFA para resolver o problema de síntese de rede de água em dados típicos de uma refinaria apresentados por ULLMER et al. (2005). Em trabalho posterior, MIRRE et al. (2012) aplicaram o método DFA em processos com operações em batelada, adicionando a variável tempo como mais um fator limitante para o emprego de determinada corrente de reuso em dado intervalo de concentração.

MARQUES (2009) aplicou o DFA para quatro tipologias industriais nos casos de máximo reuso e de regeneração com reuso: papel e celulose (reduções no consumo de 89,5% e 100%, respectivamente), têxtil (17,9% e 50,8%), sucos cítricos (24,5% e 31,4%) e complexo petroquímico (13,2% e 20,4%). MOREIRA (2009) aplicou o DFA na Unidade de Tratamento de Água (UTA) da Unidade de Insumos Básicos da Braskem, de Camaçari-BA. Foram considerados três contaminantes, no caso de máximo reuso, com redução no consumo de até 12%. SOUZA et al. (2009) aplicaram o DFA em um estudo de caso para refinaria de petróleo, com consideração tanto da regeneração com reuso quanto do tratamento dos efluentes finais, reportando ao fim resultados de redução de consumo de água limpa melhores do que os da literatura.

TAN et al. (2010) adequaram o WPA para a síntese de redes incluindo o condicionamento de água.

CALIXTO (2011) propõem uma decomposição de grandes problemas, usando o DFA em cada módulo gerado, que permitiu uma melhor adaptação o uso de metodologia baseada no DFA em redes de grande porte, apresentando ainda uma discussão sobre a escolha do contaminante de referência em problemas com múltiplos contaminantes. São utilizados exemplos da literatura para exemplificar a aplicação da metodologia proposta.

MIRRE et al. (2012) demonstraram através de dois estudos de caso, para processos em batelada, que é possível alcançar reduções no volume de efluentes de até 45% e nos custos em tanques de estocagem de até 37% com a aplicação do DFA adaptado a processos em batelada.

GOMES et al. (2013) mostraram a extensão do algoritmo DFA de uma forma sistemática para problemas envolvendo múltiplos contaminantes. São efetuados alguns estudos de casos envolvendo exemplos da literatura e o DFA múltiplos contaminantes mostra desempenho compatível e as vezes melhor.

PARAND et al. (2014) adaptaram o WPA para incluir a regeneração de correntes, fixando inicialmente as concentrações pós-regeneração e então alterando-as dentro da região viável de forma a encontrar seus valores máximos.

1.2.4 Uso combinado de Programação Matemática e Algoritmos Heurísticos

Ambas as abordagens apresentadas nos itens 1.2.1 e 1.2.2 podem ser usadas de forma complementar, geralmente com algoritmos heurísticos empregados ao início ou em etapas intermediárias dos cálculos para contornar problemas inerentes dos métodos de otimização rigorosos, como não convexidades.

ALVA-ARGAEZ et al. (1999) foram os primeiros a propor a integração de métodos heurísticos (no caso o método Pinch mássico, WPA) e Programação Matemática, em problemas envolvendo redes de água. Foi usado um modelo de PNLIM resolvido de forma sequencial, decomposto em vários modelos PLIM, com o algoritmo Pinch usado para detectar pontos inviáveis e descartá-los.

ULLMER et al. (2005) combinaram regras heurísticas e PNLIM para otimizar uma função objetivo custo em seu próprio software, chamado WADO (*Water Design Optimization*). As regras heurísticas determinam a possibilidade de regeneração e superestruturas de PNLIM determinam o ótimo.

ALVA-ARGAEZ et al. (2007) decompuseram um modelo de PNLIM empregando uma rotina de WPA para encontrar uma primeira solução viável, que é usada para inicializar um modelo de PNL. Dois tipos de função objetivo foram também comparados: consumo total de água limpa e custo total da rede, com a última provando ser a mais confiável.

CAO et al. (2007) usaram regras do WPA para limitar as soluções aleatórias geradas por algoritmos genéticos, criando o método Pinch Multi-Agent Genetic Algorithm (PMAGA).

LI et al. (2010) usaram WPA para selecionar soluções viáveis de uma rede de tratamento de efluentes e otimizá-las por PNL. RIYANTO e CHANG (2010) propuseram a síntese de redes por um modelo de PNLIM flexibilizado e o *revamp* das mesmas por regras heurísticas desenvolvidas pelos próprios autores.

KARTHICK et al. (2010) usaram o DFA para gerar a estimativa inicial de um problema de PNL para máximo reuso. Os autores acoplam o DFA a um método de Programação Não Linear, adotando proposta análoga a do presente trabalho. Entretanto a estratégia deles limitou-se ao estudo de caso de WANG e SMITH (1994), sem contemplar problemas mais complexos como os que contêm perdas de vazão, regeneração e grande número de graus de liberdade.

KHOR et al. (2012) realizaram a síntese de redes de água por PNL comparando três diferentes casos envolvendo reuso e regeneração ou reciclo, realizando por fim o *revamp* das redes através de regras heurísticas derivadas do WPA. TRIGUEROS et al. (2012) também usaram conceitos de WPA para evoluir soluções encontradas por um algoritmo PSO modificado para incorporar melhor restrições contendo variáveis binárias.

SÁ (2014) usou resultados do DFA para inicializar três problemas de PNL da literatura, cobrindo problemas com perda de vazão e múltiplas fontes. Foi

constatado que o contaminante de referência do DFA exerce grande influência no ótimo encontrado pelo solver de PNL usado (CONOPT).

1.3 Objetivos do presente trabalho

Dando continuidade ao trabalho anterior (SÁ, 2014), o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de um programa para a solução de problemas não-convexos de síntese de redes de água, fazendo a inicialização de algoritmos de PNL com resultados obtidos com o DFA. A performance da integração de métodos aqui proposta é então avaliada através da comparação de seus resultados com os de outros autores em problemas disponíveis na literatura. Uma ferramenta simples para síntese de ETAs é também incluída.

Os seguintes capítulos estão estruturados da seguinte forma:

- O segundo capítulo descreve a modelagem matemática usada para descrever o problema de otimização de redes de água de forma geral;

- O terceiro capítulo, além de apresentar os *solvers* de otimização considerados para esse trabalho, exibe os resultados da comparação entre estes *solvers* e entre abordagens do modelo matemático feita no GAMS, bem como as conclusões que levaram ao estabelecimento de critérios para o programa em C;

- O quarto capítulo apresenta o programa desenvolvido, detalhando seu funcionamento e os critérios adotados.

- O quinto capítulo mostra resultados obtidos com o programa para quatro diferentes problemas.

2 – MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS

2.1 Formulação do problema de otimização

Por definição, problemas de otimização são constituídos por uma função objetivo e um conjunto de restrições de igualdade ou desigualdade, que limitam os possíveis valores que a função objetivo pode assumir. Embora os problemas possam ser de minimização ou maximização da função objetivo, na maioria dos casos são formulados como de minimização. O problema geral é, portanto, da forma:

$$\min f(\underline{x})$$

$$\text{sujeito a} \quad h_n(\underline{x}) = 0 \qquad n = 1,2,3...$$

$$g_m(\underline{x}) \leq 0 \qquad m = 1,2,3... \qquad (2)$$

O domínio onde x assume valores que obedecem às restrições é chamado de região viável.

2.2 Equações de WAPs (*Water Allocation Problems*)

Os balanços de massa referentes a operações que consomem água, aos misturadores, separadores e unidades de tratamento são usados para caracterizar as redes de água a serem otimizadas e servem como restrições da função objetivo.

Para as operações consumidoras de água, devem ser obedecidos os balanços de massa global (equação 3) e por componente (equação 4):

$$Fe_k = Fs_k + P_k \qquad (3)$$

$$\Delta m_{j,k} = Fe_k * Ce_{j,k} - (Fs_k + P_k) * Cs_{j,k} \qquad (4)$$

onde Fe_k e Fs_k designam respectivamente as vazões de entrada e saída em uma operação k, P_k designa perdas de vazão na operação k, $Ce_{j,k}$ e $Cs_{j,k}$ representam

respectivamente as concentrações do contaminante j nas correntes de entrada e de saída na operação k.

Em uma abordagem de carga mássica fixa, a mais comum em WAPs, os valores de $\Delta m_{j,k}$ são constantes e obtidos a partir de vazões e concentrações máximas estabelecidas (equação 1). Dessa forma, as vazões e concentrações de qualquer operação da rede são variáveis. Existe também a abordagem de vazões fixas, onde o valor da vazão de entrada das operações (Fe_k) é mantido constante no seu valor máximo (F_{MAXk}). A taxa de transferência de massa é também garantida no seu valor máximo nesse tipo de modelo ao se fixar o gradiente de concentração:

$$Cs_{j,k} - Ce_{j,k} = C_{OUT\ MAX\ j,k} - C_{IN\ MAX\ j,k} \quad (5)$$

Nos misturadores de corrente, o balanço de massa global (equação 6) combina todas as possíveis fontes de água que podem ser alocadas em uma operação: externas, de reuso e de regeneração, fornecendo assim as vazões de entrada das operações:

$$\sum_i FR_{i,k} + \sum_t \sum_i FRR_{t,i,k} + \sum_s Ffw_{s,k} = Fe_k \quad (6)$$

onde $FR_{i,k}$ representa a vazão de reuso direto da corrente de reuso i alocada na operação k, $FRR_{t,i,k}$ representa a vazão originada da corrente i que foi regenerada pelo processo de tratamento t e é alocada na operação k e $Ffw_{s,k}$ representa a vazão da fonte externa s alocada na operação k.

A vazão de entrada, naturalmente, não deve exceder a vazão máxima (equação 7).

$$Fe_k \leq F_{MAX\ k} \quad (7)$$

O balanço de massa por componente nos misturadores é dado pela equação 8, onde $CR_{j,i}$ é a concentração do contaminante j nas correntes de reuso direto, $CRR_{j,i,t}$ é a concentração de j nas correntes regeneradas por t, e $Cfw_{j,s}$ é a concentração de j na fonte externa s:

$$\sum_i FR_{i,k} * CR_{j,i} + \sum_t \sum_i FRR_{t,i,k} * CRR_{j,i,t} + \sum_s Ffw_{s,k} * Cfw_{j,s} = Fe_k * Ce_{j,k} \quad (8)$$

Já nos separadores, as vazões de saída das operações são divididas nas vazões empregadas em reuso direto, empregadas em regeneração e nas vazões de efluente final, Fww (equação 9):

$$Fs_k = \sum_k FR_{i,k} + \sum_t \sum_k FRR_{t,i,k} + Fww_i \quad (9)$$

As concentrações das correntes de reuso direto e de efluente final são iguais às concentrações de saída da operação, enquanto a concentração das correntes regeneradas é determinada pela taxa de remoção do contaminante no processo de tratamento usado ($RR_{j,t}$):

$$CR_{j,i} = Cs_{j,k} \quad (10)$$

$$Cww_{j,i} = Cs_{j,k} \quad (11)$$

$$CRR_{j,i,t} = Cs_{j,k} * (1 - RR_{j,t}) \quad (12)$$

A função objetivo utilizada é o custo operacional total da rede de água, que depende dos custos operacionais relacionados ao condicionamento das fontes externas empregadas e dos custos relacionados à operação das unidades de tratamento de efluentes:

$$\text{CUSTO TOTAL} = \text{f} * [(\sum_s Custo_s * \sum_k Ffw_{k,s}) + (\sum_t Custo_t * \sum_i \sum_k FRR_{i,k,t})] \quad (13)$$

onde o parâmetro f corresponde à quantidade anual de horas de operação da planta industrial, usualmente considerado igual a 8600 h/ano.

Analisando o modelo proposto, percebe-se que este é predominantemente linear, com os balanços de massa por contaminante sendo as exceções por conterem termos bilineares. Trata-se, portanto, de um problema de Programação Não-Linear (PNL).

3 – ANÁLISE DE MÉTODOS DE SOLUÇÃO

3.1 Algoritmos de otimização

Definida a modelagem matemática, é necessário determinar o método de solução que possa se adequar à maior quantidade de problemas variados possível. Para a solução de problemas de PNL, dois algoritmos estão entre os mais amplamente utilizados: o algoritmo do gradiente reduzido (GRG) e o algoritmo lagrangeano MINOS. Ambos estão disponíveis no software comercial GAMS (Generic Algebraic Modeling System) através dos *solvers* CONOPT3 e MINOS55, respectivamente.

O método de gradiente reduzido começa pela divisão das variáveis nos grupos de variáveis dependentes (z_D) e variáveis independentes (z_I), e usa-se uma expressão de derivadas restritas em termos das variáveis independentes em um espaço reduzido para determinar a direção.

$$\min f(z), \quad z^T = [\, z_I^T \; z_D^T] \quad \rightarrow \quad df/dz_I = \partial f/\partial z_I - \nabla_{z_I} h[\nabla_{z_D} h]^{-1} \partial f/\partial zD$$

$$\text{sujeito a } h(z) = 0 \qquad (14)$$

O solver CONOPT do software GAMS emprega o algoritmo GRG em conjunto com etapas de Programação Linear Sucessiva (SLP) ou Programação Quadrática Sucessiva (SQP). É um solver eficiente e normalmente indicado para problemas nos quais a região viável é de difícil localização.

O solver MINOS usa o lagrangeano aumentado da função objetivo quando há restrições não-lineares, linearizando essas restrições através de uma série de Taylor truncada no termo de primeira ordem (ħ).

$$\min L(x, x^*, \lambda^*, \rho) = \min f(x) - \lambda^{*T}(h - \hbar) + 0{,}5\rho(h - \hbar)^T(h - \hbar)$$

$$\text{sujeito a } \hbar(x) = h^* + J^*(x - x^*) = 0 \qquad (15)$$

É um algoritmo mais indicado para problemas com muitas variáveis (mais de cem, aproximadamente) e com poucas equações não-lineares. Contudo, é

consideravelmente mais lento que o CONOPT e pode apresentar pior desempenho se o número de variáveis for muito maior que o de equações (Fonte: GAMS Online Documentation).

Uma terceira alternativa é o solver SNOPT, que possui foco em Programação Quadrática Sucessiva, convertendo as não linearidades da matriz hessiana do problema por aproximações quase-Newton. É um solver indicado para problemas com um grande número de variáveis (próximo a 1000), mas com poucas não linearidades e poucos graus de liberdade.

No que diz respeito à inicialização, o default de *solvers* de otimização é zerar todas as variáveis. Em problemas não-convexos, são altas as chances de que a solução seja inviável com uma má inicialização, pois os algoritmos acabam seguindo uma direção que deixa a região viável. No presente trabalho, os algoritmos de otimização são inicializados com os resultados do método DFA (GOMES, (2006)) deixando as variáveis próximas aos valores do ponto ótimo e aumentando as chances de se chegar a uma solução viável com poucas iterações.

É importante acrescentar que o software GAMS possui linguagem própria, que deve ser dominada pelo Engenheiro de Processos que venha a usá-lo como ferramenta computacional para otimização.

Para avaliar a aplicabilidade e desempenho dos algoritmos de otimização comerciais, inicializados através do método DFA, foram utilizados dados de WAPs presentes na literatura, especificamente os problemas apresentados em WANG e SMITH (1994), GOMES et al. (2013), HUANG et al. (1999) e MIRRE (2007).

Foram comparados, em termos da viabilidade da solução, do valor final do custo e do número de iterações, os seguintes conjuntos de situações:

- Modelo de carga mássica fixa *versus* modelo de vazões fixas;
- *Solvers* do software GAMS: CONOPT3, MINOS55 e SNOPT;
- Inicialização por DFA para diferentes contaminantes de referência.

3.2 Rede simples (WANG e SMITH, 1994)

O clássico problema de Wang e Smith, com apenas 3 operações e uma fonte externa, sem considerar perdas e regeneração, foi o primeiro a ser testado no software GAMS para comparação de modelos e também para aplicação do programa em C, a ser descrito no capítulo 4. A fonte externa é considerada livre de qualquer contaminante (0 ppm) e o custo associado ao tratamento da fonte e dos efluentes é equivalente a 1,0067 $/t (TAKAMA, 1980).

A Tabela 7 traz os dados do problema, usados para escrever as restrições:

Tabela 7 - Dados do problema de WANG e SMITH, 1994.

Operação (k)	Vazão máxima ($F_{MAX\ k}$) em t/h	Contaminante (j)	Concentração máxima entrada ($C_{IN\ MAXj,k}$), ppm	Concentração máxima saída ($C_{OUT\ MAX\ j,k}$),
Destilação (Stripping)	45	Hidrocarbonetos	0	15
		H_2S	0	400
		Sais	0	35
HDS	34	Hidrocarbonetos	20	120
		H_2S	300	12500
		Sais	45	180
Dessalgadora	56	Hidrocarbonetos	120	220
		H_2S	20	45
		Sais	200	9500

Aplicando o modelo matemático descrito no capítulo anterior e inicializando os algoritmos de otimização com resultados do DFA (GOMES, (2006, 2013)) no software GAMS 23.5, para um processador Intel Core i5 1.60 GHz, temos os resultados da Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados da comparação de métodos para o problema de WANG e SMITH (1994).

		Carga mássica (Δm) fixa			Vazões de entrada fixas		
	Solver	CONOPT3	MINOS55	SNOPT	CONOPT3	MINOS55	SNOPT
-----Sem DFA-----	**Número de iterações**	inviável			5	20	39
	Tempo de execução (s)				0,016	0,016	0,016
	Consumo total da fonte externa (t/h)				105,6		
	Custo total ($/ano)				1.828.538,32		
-----Com DFA-----	**Número de iterações**	6	23	27	4	12	26
	Tempo de execução (s)	0,015	0,016	0,016	0,032	0,016	0,016
	Consumo total da fonte externa (t/h)	105,6			105,6		
	Custo total ($/ano)	1.828.538,32			1.828.538,32		

Percebe-se que este problema é geralmente bem comportado, com todos os *solvers* sendo capazes de encontrar o mesmo ponto ótimo em todas as opções ao se aplicar a inicialização por DFA. A abordagem de carga mássica fixa gerou inviabilidades em todos os *solvers* com a inicialização default, mesmo em um problema de PNL simples. O modelo em questão possui poucas variáveis (32) e número de equações muito próximo ao de variáveis.

3.3 Rede com alta não-convexidade (HUANG et al., 1999/ULLMER et al., 2005)

Este segundo teste contém um problema de PNL com sete operações, duas delas com perdas de vazão, três contaminantes e duas fontes externas. O modelo, portanto, torna-se maior e mais complexo e consequentemente menos convexo. Dessa vez, estavam disponíveis resultados de DFA usando-se dois contaminantes distintos como referência, gerando redes bastante diferentes.

As fontes externas são originadas de duas seções da ETA (Estação de Tratamento de Água), tendo, portanto, purezas distintas. No total, o modelo de carga mássica fixa para esse problema possui 129 variáveis para 108 equações e o modelo de vazões fixas possui 115 variáveis para 101 equações.

Os dados do problema são apresentados na Tabela 9 e os resultados dos testes no GAMS na Tabela 10.

Tabela 9 - Dados do problema adaptado de HUANG et al. (1999)/ULLMER et al.(2005).

Operação (k)	Vazão máxima ($F_{MAX\ k}$) em t/h	Contaminante (j)	Concentração máxima entrada ($C_{IN\ MAXj,k}$), ppm	Concentração máxima saída ($C_{OUT\ MAX\ j,k}$), ppm
Dessalgadora	75	Sais	200	1800
		Matéria orgânica	100	6500
		H_2S	20	45
***Stripping* de NH_3**	12,67	Sais	10	601
		Matéria orgânica	50	6500
		H_2S	50	303
Destilação	19	Sais	10	200
		Matéria orgânica	1	5500
		H_2S	0	132
Caldeiras	3	Sais	10	150
		Matéria orgânica	1	50
		H_2S	0	45
Perda das caldeiras	18	Sais	10	
		Matéria orgânica	1	-
		H_2S	0	
***Stripping* de H_2S**	2,67	Sais	300	375
		Matéria orgânica	50	500
		H_2S	5000	5655
Usos gerais	7,5	Sais	300	1250
		Matéria orgânica	50	7050
		H_2S	0	29,5
Torres de resfriamento	220	Sais	2500	3115
		Matéria orgânica	220	220
		H_2S	45	45
Perda das torres	405	Sais	2500	
		Matéria orgânica	220	-
		H_2S	45	
Fonte Externa 1	-	Sais		10
		Matéria orgânica	-	1
		H_2S		0
Fonte Externa 2	-	Sais		50
		Matéria orgânica	-	15
		H_2S		0

Tabela 10 - Resultados da comparação de métodos para o problema adaptado de HUANG et al. (1999)/ULLMER et al. (2005).

	Carga mássica (Δm) fixa			Vazões de entrada fixas		
Solver	CONOPT3	MINOS55	SNOPT	CONOPT3	MINOS55	SNOPT
Nº de iterações SEM DFA	inviável			14	139	165
Tempo de execução (s)				0,47	0,15	0,15
Consumo total da fonte externa 1 (t/h) SEM DFA				52,67	52.67	52,67
Consumo total da fonte externa 1 (t/h) SEM DFA				663,22	683,57	663,22
Custo total ($/ano)SEM DFA				2.673.146,07	2.849.328,70	2.673.146,07
Nº de iterações DFA ref. H_2S	inviável	261	305	12	63	162
Tempo de execução (s)		0,15	0,16	0,16	0,15	0,16
Consumo total da fonte externa 1 (t/h) DFA ref. H_2S		52,67	52,67	52,67	52.67	52.67
Consumo total da fonte externa 2 (t/h) DFA ref. H_2S		196,18	196,18	663,22	683,57	683,57
Custo total ($/ano) DFA ref. H_2S		1.596.273,65	1.596.273,65	2.673.146,07	2.849.328,70	2.849.328,70
Nº de iterações DFA ref. DQO	inviável	215	560	9	57	190
Tempo de execução (s)		0,15	0,15	0,31	0,15	0,16
Consumo total da fonte externa 1 (t/h) DFA ref. DQO		52,66	52.66	52.67	52.67	52.67
Consumo total da fonte externa 2 (t/h) DFA ref. DQO		200,5	196.18	683,57	683,57	683,57
Custo total ($/ano) DFA ref. DQO		1.640.759,92	1.537.558,14	2.849.328,70	2.849.328,70	2.849.328,70

A partir dos resultados da Tabela 10, duas conclusões podem ser tiradas:

1 – Modelos de carga mássica fixa, apesar de normalmente levarem aos melhores resultados em termos de custos, tendem a gerar problemas de inviabilidade mais frequentemente que modelos de vazão fixa;

2 – O contaminante de referência escolhido para o DFA afeta significativamente a estrutura obtida, podendo fazer com que o ponto inicial esteja mais próximo de um mínimo local do que da melhor solução. Por isso, a escolha da referência deve sempre seguir os critérios de menores concentrações limite e monotonicidade (CALIXTO et al., 2015).

3 – Mesmo que o solver CONOPT, em geral, forneça melhores resultados que os demais testados, para problemas mais complexos e de grande porte o CONOPT demonstra inviabilidade com frequência nos modelos de carga mássica fixa. Isso está de acordo com o que se conhece dos algoritmos GRG e MINOS, como descrito no capítulo anterior: enquanto o primeiro é rápido para gerar soluções viáveis, o segundo tem melhores chances de permanecer na região viável em problemas com muitos graus de liberdade.

Portanto, a partir do resultado desses testes pode ser adotado um critério simples para a modelagem matemática do programa em C para a otimização de redes de água: usa-se, por default, o modelo de carga mássica fixa com o *solver* CONOPT. Entretanto, após estabelecer os números de operações, de contaminantes e de fontes externas, calcula-se o número de graus de liberdade do problema de otimização:

$$GL = \textit{número de variáveis} - \textit{número de equações}, \qquad (15)$$

Se GL > 20, o *solver* usado será o MINOS. O *solver* SNOPT não será usado, já que não apresentou vantagens sobre o MINOS nem o CONOPT.

4 – APRESENTAÇÃO DO PROGRAMA DESENVOLVIDO

Definidos o modelo matemático e as estratégias de solução, um código em linguagem de programação C foi escrito para que a síntese de redes de água por Programação Matemática com inicialização por DFA pudesse ser conduzida por usuários que não dominam conceitos de otimização de processos, especialmente a linguagem do software GAMS.

O programa foi batizado de *UFO – User Friendly Optimization* e atua como uma interface entre o usuário e o GAMS, seguindo as etapas:

1 – Recebimento dos dados referentes a vazões e concentrações limite por *input* do usuário na tela;

2 – Consulta ao usuário quanto a informações sobre fontes de água externas disponíveis. No caso da síntese de novas unidades, quando apenas a qualidade da água bruta captada é conhecida, uma Estação de Tratamento de Águas (ETA) pode ser simulada para se determinar as fontes externas;

3 – Especificação do tipo de problema: reuso direto ou regeneração com reuso. No segundo caso, os contaminantes e operações de tratamento devem fazer parte de um conjunto fornecido por *input* em tela, contanto que as taxas de remoção específicas para outras operações sejam conhecidas e fornecidas;

4 – Recebimento dos resultados do DFA para o problema, com entrada por arquivo;

5 – Criação do arquivo de *input* do GAMS (.gms) a partir dos dados coletados/informados;

6 – Execução do GAMS via função de C;

7 – Leitura do arquivo de output do GAMS (.txt) e impressão dos dados da rede gerada em tela para o usuário.

Cada etapa será mais detalhada adiante.

4.1 Inicialização

Na execução do código, a primeira interação com o usuário é a requisição dos dados básicos em tela: número de operações e de contaminantes, e vazões limite das operações. Em seguida, o usuário é questionado quanto à disponibilidade de informações sobre o número e qualidade das fontes externas. É possível então escolher por realizar o condicionamento da água captada no próprio programa, através de uma sub-rotina.

4.1.1 Condicionamento de água

Caso apenas a qualidade da água bruta captada do rio ou lago seja conhecida, uma ETA pode ser simulada a partir de dados de eficiência de remoção de contaminantes da literatura (DELGADO, 2008 e GENERAL ELECTRIC COMPANY, 2012), resumidos na Tabela 11:

Tabela 11 - Taxas de remoção de contaminante para diferentes operações de tratamento de uma ETA (Adaptado de DELGADO, 2008 e GE, 2012).

Contaminante	Coagulação/ Sedimentação	Flotação	Filtração	Carvão ativado (adsorção)	Resinas de Troca Iônica	Osmose Inversa	POA (ozônio)
SST	75%	82,5%	60%	75%	-	60%	-
H_2S	90%	-	-	-	-	-	-
NH_3	25%	-	50%	50%	90%	60%	-
Alcalinidade	90%	-	60%	-	-	-	-
Óleos e graxas	70%	77,5%	-	85%	-	-	-
SDT	-	-	-	-	-	60%	-
DQO	50%	35%	50%	83%	-	-	90%
Cl^-	-	-	-	-	90%	90%	-

A Tabela 12 traz os parâmetros de custo operacional (em $ por tonelada de água tratada) de cada operação considerada para a Estação:

Tabela 12 - Parâmetros de custo operacional referentes às operações de tratamento consideradas para a ETA (Adaptado de DELGADO, 2008).

Operação de tratamento	Parâmetro de Custo ($/t)
Coagulação/ Sedimentação	0,0067
Flotação	0.0067
Filtração	1,0
Carvão ativado (adsorção)	1,0
Resinas de Troca Iônica	1,0
Osmose Inversa	1,5
POA (ozônio)	1,0067

A lista de contaminantes é impressa em tela para que o usuário escolha os que serão tratados na ETA. As concentrações máximas de entrada e saída dos contaminantes em cada operação da rede devem ser fornecidas nessa etapa. Em seguida, as concentrações dos contaminantes na fonte de água bruta são solicitadas, assim como uma vazão limite da ETA, se existir.

O programa então segue uma sequência comum em ETAs para determinar quais operações serão usadas: primeiro, a seção de remoção de sólidos suspensos, onde os critérios para escolha das operações são o parâmetro de custo e a possibilidade de a fonte ser alocada na operação com maiores concentrações máximas de entrada.

Em seguida vêm as seções de sólidos dissolvidos e, caso DQO seja um dos contaminantes escolhidos, a seção de matéria orgânica.

Por fim, a seção de remoção de íons. Caso seja necessária para alguma das operações uma baixa concentração de íons, escolhem-se as operações de tratamento de acordo com o custo e as concentrações exigidas pela operação com menores concentrações máximas de entrada.

Dessa forma, possíveis fontes externas são obtidas e seus dados armazenados em estruturas (*structs*) para uso na rede de água. Se ao início do programa o usuário tiver optado por usar dados já disponíveis para fontes externas, a sub-rotina de condicionamento de água não é acionada e basta

fornecer o número e qualidade das fontes externas na tela (até um máximo de 20 fontes), como feito para as operações.

4.1.2 Determinação e preparação da rotina para reuso direto ou regeneração com reuso

Nessa etapa, duas sub-rotinas podem ser acionadas: uma referente à solução do problema de otimização apenas com reuso direto dos efluentes das operações e outra com regeneração parcial de correntes de reuso, gerando um problema consideravelmente maior. A escolha das sub-rotinas é feita pelo usuário, ao ser perguntado se a opção de regeneração deve ser ligada.

Em ambas as sub-rotinas, são criados ponteiros para alocação dos dados da inicialização. No caso do problema incluir regeneração, vetores adicionais são criados dinamicamente para incluir variáveis de vazão e concentração das correntes regeneradas por cada operação de tratamento. Estas, por sua vez, são as mesmas da Tabela 11 e Tabela 12 acrescidas de outras duas, cujas informações estão resumidas na Tabela 13:

Tabela 13 - Taxas de remoção de contaminantes e parâmetros de custo para as operações de tratamento adicionais consideradas para a regeneração parcial de correntes a rede (Adaptado de DELGADO, 2008 e GENERAL ELECTRIC, 2012).

Contaminante	Separador API	Lodos ativados	Colunas de *stripping*
SST	30%	72,5%	-
H_2S	-	90%	98%
NH_3	-	-	82%
Alcalinidade	50%	-	-
Óleos e graxas	79,5%	89,5%	-
SDT	-	-	-
DQO	30,5%	89,5%	-
Cl^-	-	-	-
Parâmetro de Custo ($/t)	0,005	0,0067	1,0

O próximo passo é o preenchimento das vazões e operações limites dentro da sub-rotina acionada. O programa também pergunta ao usuário nessa etapa se há operações com perda de vazão e se reciclo local em operações é permitido ou não.

Um arquivo *.txt* ou *.dat* é então solicitado ao usuário, devendo conter os resultados obtidos para o problema em questão pelo método DFA. O programa especifica o arranjo no qual as informações devem estar organizadas no arquivo, sendo uma matriz onde as colunas equivalem às operações e as linhas sucessivamente contêm vazões alocadas de cada fonte externa nas operações, vazões de reuso direto provenientes das demais operações, vazões regeneradas por cada tratamento alocadas na operação (se for um problema de regeneração com reuso) e, por fim, concentrações de entrada em cada operação. No caso de o arquivo não existir, é possível sair do programa nessa etapa.

O programa aloca as informações do arquivo com os ponteiros criados, caso o arquivo seja fornecido corretamente. Em caso de problemas na leitura do arquivo, o programa é terminado com uma mensagem de erro especificando o problema. Ao fim da sub-rotina, o arquivo é fechado e a memória liberada.

4.2 Comunicação C-GAMS-C

Com todos os dados coletados, as sub-rotinas de inicialização iniciam a escrita do arquivo de input do software GAMS (*.gms*). Como o modelo matemático já está definido nesse ponto, são feitas as estimativas do número total de variáveis e de equações do modelo. Dependendo do número de graus de liberdade, pode ser escrita no programa a linha que aciona o solver MINOS no lugar do default, CONOPT. Na presente versão do programa, MINOS é ativado para 20 ou mais graus de liberdade e para problemas complexos, com perda de vazão ou regeneração.

Ao fim do arquivo de input, após o comando de solução, é usado o comando *put*, que permite que os resultados da otimização (valores das variáveis após a execução) sejam escritos em um arquivo (*.txt,* por exemplo).

Depois que o arquivo de input é escrito, é usada a função *system ()* da biblioteca *stdlib.h* que permite invocar um comando do terminal do sistema operacional e executá-lo através do código C. O comando para execução do GAMS é do tipo:

```
gams maxreuso lo=0
```

onde “maxreuso” é o nome do arquivo *.gms* a ser executado e a opção “lo=0” estabelece que o arquivo de log não precisa ser gerado.

4.3 Leitura dos resultados

Uma última sub-rotina é então acionada para ler os resultados gerados pelo arquivo de resultados *.txt* gerado pelo GAMS. Os valores das vazões das fontes externas, vazões de reuso e concentrações de entrada em cada operação são impressos em tela para o usuário.

Caso a execução do GAMS tenha encontrado inviabilidade no problema de otimização, o arquivo de resultados não será gerado e a sub-rotina final de leitura retornará uma mensagem de erro informando a inviabilidade do problema ao usuário.

5 – EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO PROGRAMA

Para testar o funcionamento do programa, três problemas de solução conhecida foram usados. O primeiro usa as etapas básicas do programa e os outros, mais complexos, testam as funcionalidades de operações com perdas e regeneração com reuso. A sub-rotina de condicionamento foi testada separadamente, em seguida.

5.1 Problema 1: WANG e SMITH (1994)

Os mesmos dados apresentados na seção 3.2 foram usados no código desenvolvido como um primeiro teste. O início da execução, conforme já descrito, requer dados básicos em tela e é mostrado na Figura 15.

```
*********************************************************************
                          UFO beta 1.0
  USER FRIENDLY OPTIMIZATION OF WATER NETWORKS FOR OIL REFINERIES
*********************************************************************

 PROBLEM STATEMENT

NUMBER OF OPERATIONS ?  3

NUMBER OF CONTAMINANTS ?  3

WC beta 1.0 is available for the determination of external sources.
ARE ALL EXTERNAL SOURCES KNOWN? (Y/N)   y

NUMBER OF EXTERNAL SOURCES ?  1

TOGGLE IN REGENERATION OPTION FOR NETWORK? (NOTE: WSD DATA REQUIRED!) (Y/N)
n
```

Figura 15 - Início da execução do programa. Exemplo Wang & Smith (1994).

Os dados referentes às fontes externas e restrições das operações são fornecidos como é indicado na Figura 16 e na Figura 17, mostradas a seguir.

```
PLEASE PROVIDE EXTERNAL SOURCES DATA:

SOURCE #1:
CONCENTRATION OF CONTAMINANT #1 IN THIS SOURCE =  0.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #2 IN THIS SOURCE =  0.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #3 IN THIS SOURCE =  0.0

PROVIDE THE OPERATIONAL COST FOR THE SOURCE IN $/TON: 1.0067

CREATING OPTMIZATION VARIABLES...
..... OK.
```

Figura 16 - Preenchimento dos dados referentes à fonte externa (Exemplo WANG e SMITH, 1994).

```
DOES ANY OPERATION HAVE LOSSES IN FLOWRATE? (Y/N)  n
PLEASE PROVIDE THE PROBLEM CONSTRAINTS.
 MAXIMUM FLOWRATE FOR OPERATION #1 :  45.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION: 0.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION:  15.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION: 0.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION:  400.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION: 0.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION:  35.

 MAXIMUM FLOWRATE FOR OPERATION #2 :  34.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION: 20.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION:  120.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION: 300.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION:  12500.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION: 45.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION:  180.

 MAXIMUM FLOWRATE FOR OPERATION #3 :  56.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION: 120.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION:  220.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION: 20.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION:  45.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION: 200.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION:  9500.
```

Figura 17 - Preenchimento dos dados referentes às operações (Exemplo WANG e SMITH, 1994).

Após criar *arrays* necessários para o armazenamento, é feita a requisição do arquivo contendo os valores da solução do problema pelo método DFA, como

mostra a Figura 18. Após o armazenamento dessas informações, o programa informa sobre a escrita e execução do arquivo de input do GAMS (*.gms*).

```
CREATING INITIALIZATION PARAMETERS...
..... OK.

A TXT OR DAT FILE WITH THE WSD RESULTS ARRANGED IN A 7 x 3 MATRIX
IS NECESSARY. THE COLUMNS ARE THE OPERATIONS, THE FIRST 1 ROWS
HAVE THE TOTAL FLOWRATES OF EACH SOURCE, THE NEXT 3 ROWS HAVE THE
REUSE FLOWRATES FROM EACH OPERATION AND THE LAST 3 ROWS HAVE THE
INLET LIMIT CONCENTRATIONS FOR EACH CONTAMINANT.
THE FILE MUST BE NAMED dfa.txt OR dfa.dat
DOES THE FILE EXIST? (Y/N)   y
READING FILE....
.... FILE SUCCESSFULLY READ.

WRITING GAMS INPUT FILE...
CALCULATING THE SOLUTION...
DONE.
```

Figura 18 - Requisição do arquivo com resultados do DFA, detalhado em termos do arranjo das informações.

Após o GAMS ter escrito o arquivo de resultados, results.txt é procurado e lido, informando em tela os valores finais das vazões e concentrações de entrada (Figura 19).

```
WRITING GAMS INPUT FILE...
CALCULATING THE SOLUTION...
DONE.

READING REULTS FILE....
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 45
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 8.4404
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 52.1624

FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 25.4924
FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 2.6685

FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0

FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0.0671
FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0

INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 1 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   11.4498   0.73
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 2 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   300   19.4669
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 3 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   45   1.7034

TOTAL NETWORK COST = 1828538.33 $/year

THIS RUN HAS FINISHED NORMALLY.
```

Figura 19 - Resultados do problema 1 (WANG e SMITH, 1994) impressos em tela.

De posse dos dados fornecidos, é possível montar um fluxograma do processo, que é mostrado na Figura 20:

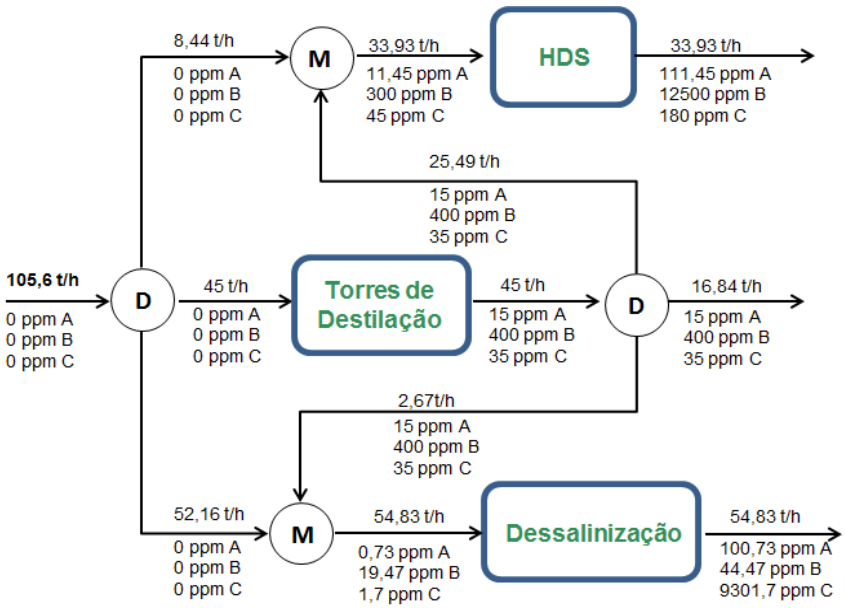

Figura 20 - Fluxograma final obtido para o problema 1 (WANG e SMITH, 1994).

Para referência, o resultado original de WANG e SMITH (1994) para o problema bem como a solução por DFA (GOMES, 2002) são mostradas na Figura 21 e Figura 22.

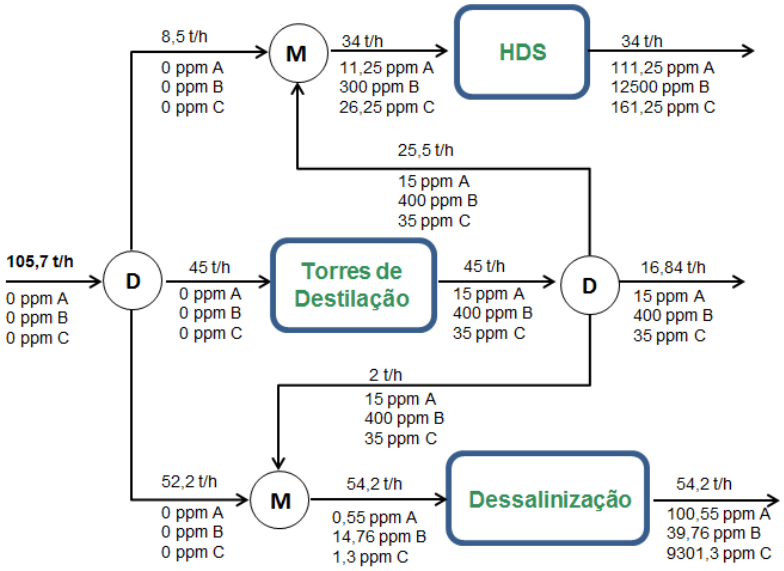

Figura 21 - Fluxograma original para o problema 1 (WANG e SMITH, 1994).

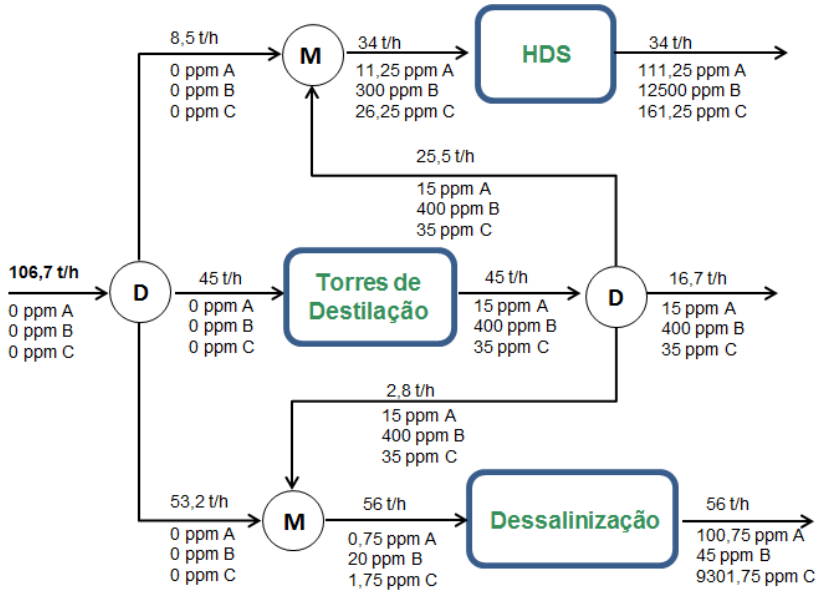

Figura 22 - Fluxograma para o problema 1 (WANG e SMITH, 1994) obtido por DFA (GOMES, 2002).

Por se tratar de um problema simples, não há alterações na estrutura da rede entre o DFA e o resultado final por PNL. Ainda assim, é possível ver que o menor consumo de água é alcançado apenas por Programação Matemática, de acordo com estes e demais dados da literatura. Em problemas mais complexos, a redução do consumo de água em relação ao ponto inicial se torna mais acentuada, como é possível observar nas seções seguintes.

5.2 Problema 2: LEEWONGTANAWIT e KIM (2008)

O segundo problema traz uma rede consideravelmente maior, com duas fontes externas, dez operações e quatro contaminantes, apresentada por LEEWONGTANAWIT e KIM (2008).

Nesse ponto cabe ressaltar que a metodologia DFA em problemas com múltiplos contaminantes tem várias etapas. Após a definição de um contaminante de referência, o algoritmo DFA é aplicado gerando uma rede com base nos dados desse contaminante. Com a estrutura obtida, são então colocadas as concentrações correspondentes, em cada ponto, dos demais contaminantes, com base nos dados de entrada e nos respectivos balanços de

massa. Ao final dessa etapa, é comum se obter algumas dessas concentrações que não satisfaçam aos limites originais do problema, havendo então a necessidade de nova etapa para eliminar essas chamadas violações, que pode ser feita por inspeção ou por algum procedimento de otimização e que, via de regra, leva a um aumento do consumo de fonte externas. Somente após esta etapa de eliminação de violações é que o resultado final do DFA é obtido (GOMES et a. (2013)). No presente trabalho, os dados usados do DFA são os obtidos antes da etapa de eliminação de violações, diminuindo assim o esforço de cálculo no DFA para gerar o ponto inicial aqui utilizado. Para o presente exemplo, esses dados, ainda com violações, estão disponíveis em (CALIXTO, 2011).

A Tabela 14 traz as restrições do problema, onde as operações e contaminantes não foram detalhados pelos autores originais:

Os dados foram fornecidos ao programa como no problema 1 e a otimização foi realizada. As mensagens de erro também foram testadas, como mostra a Figura 23.

Etapas da execução do programa para esse problema são mostradas na Figura 24 e na Figura 25. Nota-se que uma solução pôde ser encontrada mesmo com a presença de violações no ponto inicial vindo do resultado intermediário do DFA.

Tabela 14 - Dados para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).

Operação (k)	Vazão máxima ($F_{MAX\ k}$) em t/h	Contaminante (j)	Concentração máxima entrada ($C_{IN\ MAX\ i,k}$), ppm	Concentração máxima saída ($C_{OUT\ MAX\ i,k}$), ppm
1	24,87	A	200	25000
		B	500	20000
		C	100	28500
		D	1500	230000
2	40,98	A	350	8000
		B	3000	9000
		C	500	24080
		D	400	3000
3	39,2	A	350	3500
		B	450	2500
		C	150	1500
		D	500	1500
4	4,0	A	800	15000
		B	650	5000
		C	450	700
		D	300	1500
5	3,92	A	1300	2000
		B	2000	7000
		C	2000	9000
		D	4000	10000
6	137,5	A	3000	12000
		B	2000	10000
		C	100	8000
		D	0	200
7	290,96	A	450	2000
		B	0	3000
		C	250	1000
		D	650	12000
8	23,81	A	100	3450
		B	250	4000
		C	200	700
		D	550	7000
9	65,44	A	150	1000
		B	450	1000
		C	3000	4000
		D	100	100
10	4,0	A	0	100
		B	0	100
		C	0	100
		D	0	100
Fonte Externa 1	-	A	-	0
		B		0
		C		0
		D		0
Fonte Externa 2	-	A	-	10
		B		10
		C		10
		D		10

```
*********************************************************************
                          UFO beta 1.0
  USER FRIENDLY OPTIMIZATION OF WATER NETWORKS FOR OIL REFINERIES
*********************************************************************

 PROBLEM STATEMENT

NUMBER OF OPERATIONS ?  10

NUMBER OF CONTAMINANTS ?  4

WC beta 1.0 is available for the determination of external sources.
ARE ALL EXTERNAL SOURCES KNOWN? (Y/N)   y

NUMBER OF EXTERNAL SOURCES ?  2


TOGGLE IN REGENERATION OPTION FOR NETWORK?
(NOTE: WSD DATA REQUIRED!) (Y/N)?   u


INVALID COMMAND.
Pressione [Enter] para fechar o terminal...
```

Figura 23 - Teste para mensagem de erro de comando inválido.

```
PLEASE PROVIDE EXTERNAL SOURCES DATA:

SOURCE #1:
CONCENTRATION OF CONTAMINANT #1 IN THIS SOURCE =  0.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #2 IN THIS SOURCE =  0.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #3 IN THIS SOURCE =  0.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #4 IN THIS SOURCE =  0.0

PROVIDE THE OPERATIONAL COST FOR THE SOURCE IN $/TON: 0.3

SOURCE #2:
CONCENTRATION OF CONTAMINANT #1 IN THIS SOURCE =  10.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #2 IN THIS SOURCE =  10.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #3 IN THIS SOURCE =  10.0

CONCENTRATION OF CONTAMINANT #4 IN THIS SOURCE =  10.0

PROVIDE THE OPERATIONAL COST FOR THE SOURCE IN $/TON: 0.1
```

Figura 24 - Execução do problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008): input dos dados.

```
A TXT OR DAT FILE WITH THE WSD RESULTS ARRANGED IN A 16 x 10 MATRIX
IS NECESSARY. THE COLUMNS ARE THE OPERATIONS, THE FIRST 2 ROWS
HAVE THE TOTAL FLOWRATES OF EACH SOURCE, THE NEXT 10 ROWS HAVE THE
REUSE FLOWRATES FROM EACH OPERATION AND THE LAST 4 ROWS HAVE THE
INLET LIMIT CONCENTRATIONS FOR EACH CONTAMINANT.
THE FILE MUST BE NAMED dfa.txt OR dfa.dat
DOES THE FILE EXIST? (Y/N)   y
READING FILE....
.... FILE SUCCESSFULLY READ.


WRITING GAMS INPUT FILE...
CALCULATING THE SOLUTION...
DONE.

READING REULTS FILE....
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 5, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 6, TON/H = 137.5
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 7, TON/H = 290.96
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 8, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 9, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 10, TON/H = 4

FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 21.8397
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 26.9061
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 31.1077
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0.6641
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 5, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 6, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 7, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 8, TON/H = 21.6455
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 9, TON/H = 56.1859
FLOWRATE OF SOURCE 2 ALLOCATED IN OPERATION 10, TON/H = 0
```

Figura 25 - Execução do problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008): resultados (parcial).

A rede obtida com DFA parcial e fornecida como inicialização ao programa é mostrada na Figura 26. Para esse caso, a solução por PNL causou uma grande alteração na estrutura inicial, o que não é possível com a evolução do DFA parcial a DFA final pelo procedimento de inspeção. Dessa forma, com os resultados obtidos, é possível montar o fluxograma da Figura 27.

Como em casos reais o reciclo local em algumas operações pode não ser possível, o programa inclui a opção de proibi-lo. Para ilustrar essa ferramenta, o mesmo problema foi novamente executado utilizando-se a opção de proibir reciclo local (Figura 28), o que nesse caso não afetou o consumo total e apenas gerou um rearranjo das correntes de reuso, como mostra o fluxograma da Figura 29.

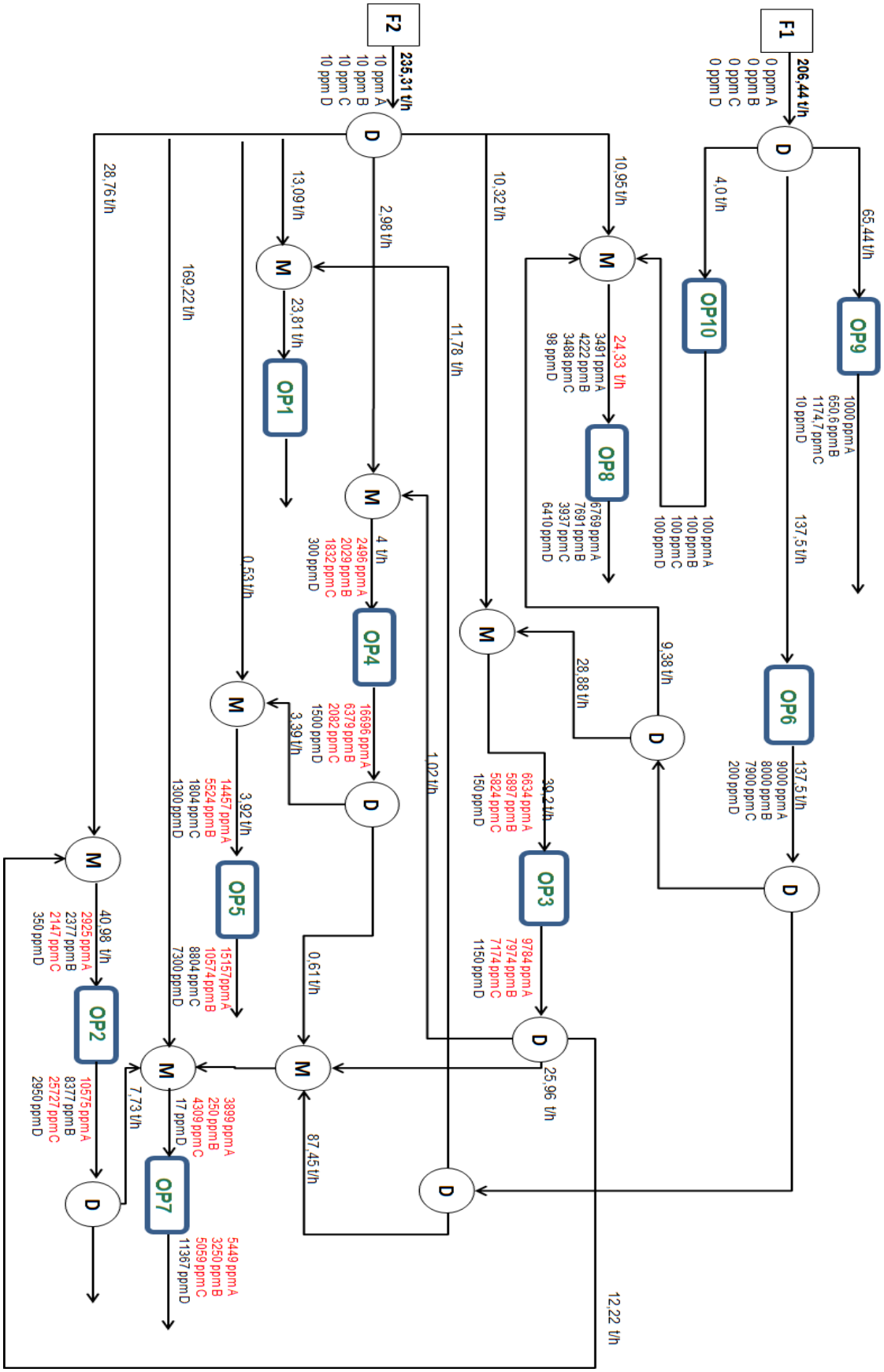

Figura 26 - Fluxograma para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) obtido por DFA parcial, com violações (CALIXTO, 2011).

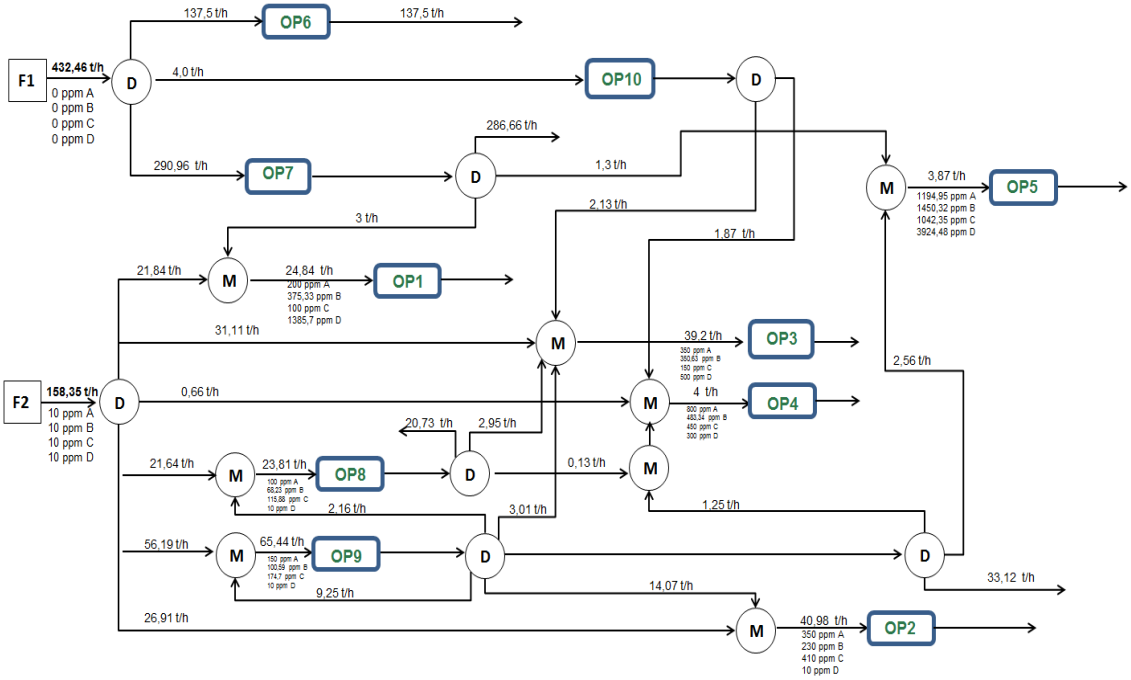

Figura 27 - Fluxograma obtido para problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).

```
FORBID LOCAL RECYCLE? (Y/N)   y

CREATING INITIALIZATION PARAMETERS...
..... OK.

A TXT OR DAT FILE WITH THE WSD RESULTS ARRANGED IN A 16 x 10 MATRIX
IS NECESSARY. THE COLUMNS ARE THE OPERATIONS, THE FIRST 2 ROWS
HAVE THE TOTAL FLOWRATES OF EACH SOURCE, THE NEXT 10 ROWS HAVE THE
REUSE FLOWRATES FROM EACH OPERATION AND THE LAST 4 ROWS HAVE THE
INLET LIMIT CONCENTRATIONS FOR EACH CONTAMINANT.
THE FILE MUST BE NAMED dfa.txt OR dfa.dat
DOES THE FILE EXIST? (Y/N)    y
READING FILE....
.... FILE SUCCESSFULLY READ.

WRITING GAMS INPUT FILE...
CALCULATING THE SOLUTION...
DONE.

READING REULTS FILE....
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 5, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 6, TON/H  = 137.5
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 7, TON/H  = 290.96
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 8, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 9, TON/H  = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 10, TON/H  = 4
```

Figura 28 - Execução do problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) com opção de proibição de reciclo.

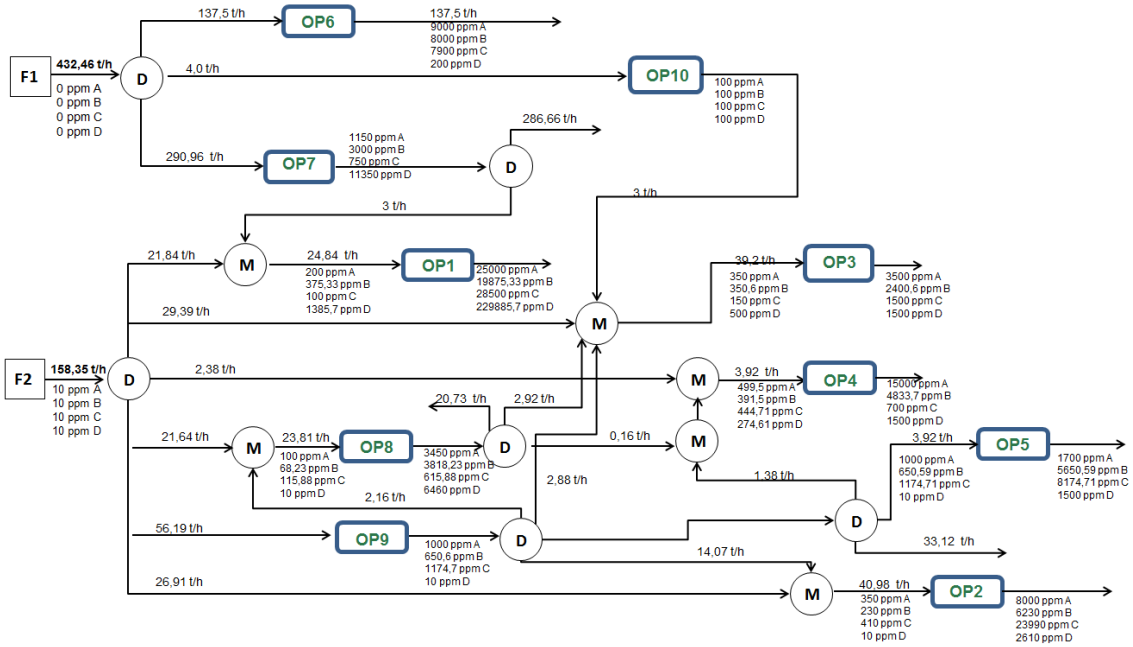

Figura 29 - Fluxograma obtido para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) sem reciclo.

Logo, para um caso sem reciclo, obtém-se um consumo de 432,46 t/h da fonte 1 e 158,35 t/h da fonte 2. Em comparação aos resultados originais, LEEWONGTANAWIT e KIM (2008) encontraram um consumo total de 432,46 t/h da fonte 1 e 179,54 t/h da fonte 2, com a rede final ilustrada na Figura 30. O DFA pode gerar uma rede final sem violações por decomposição (alcançando consumo de 432,46 t/h da fonte 1 e 165,39 t/h da fonte 2) ou por inspeção (alcançando 432,46 t/h da fonte 1 e 159,68 t/h da fonte 2, rede na Figura 31). Com o programa *UFO*, não apenas os resultados com menor consumo e máximo reuso puderam ser obtidos, mas também se torna possível que usuários não especializados em síntese de redes de água e otimização possam obter esses resultados.

Vale ainda acrescentar que foram realizados testes para esse problema diretamente no GAMS, primeiro usando o solver CONOPT (violando o critério de graus de liberdade usado no programa *UFO*) e depois com MINOS, mas sem inicialização por DFA. Ambos os testes tiveram solução inviável. Logo, a estratégia de inicializar MINOS com DFA mostrou-se de fato acertada para esse problema, fornecendo consumos menores que os encontrados nas demais referências na literatura.

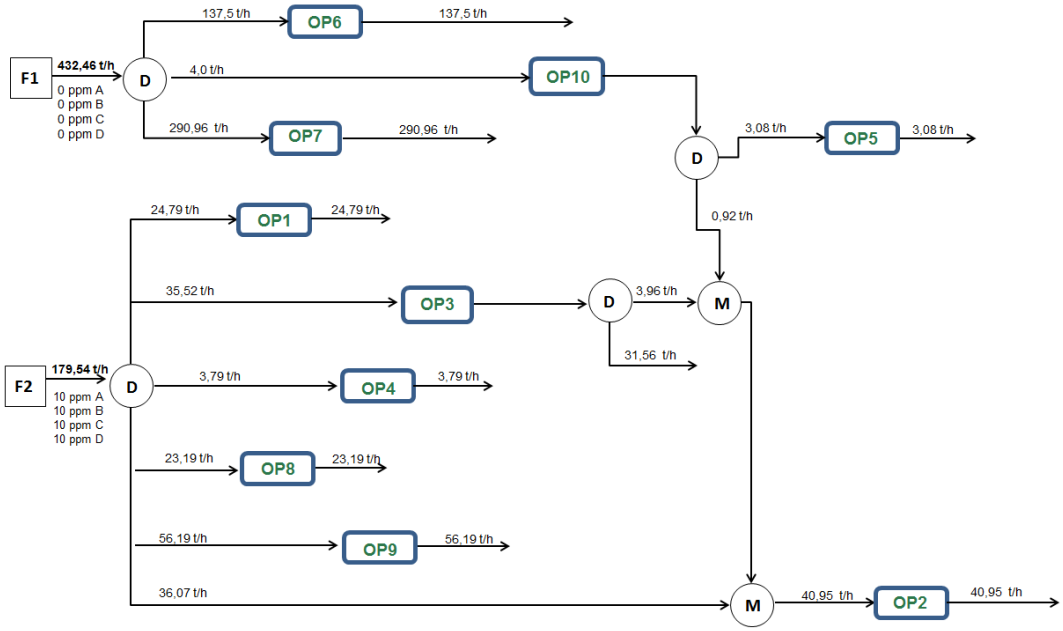

Figura 30 - Fluxograma original para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008).

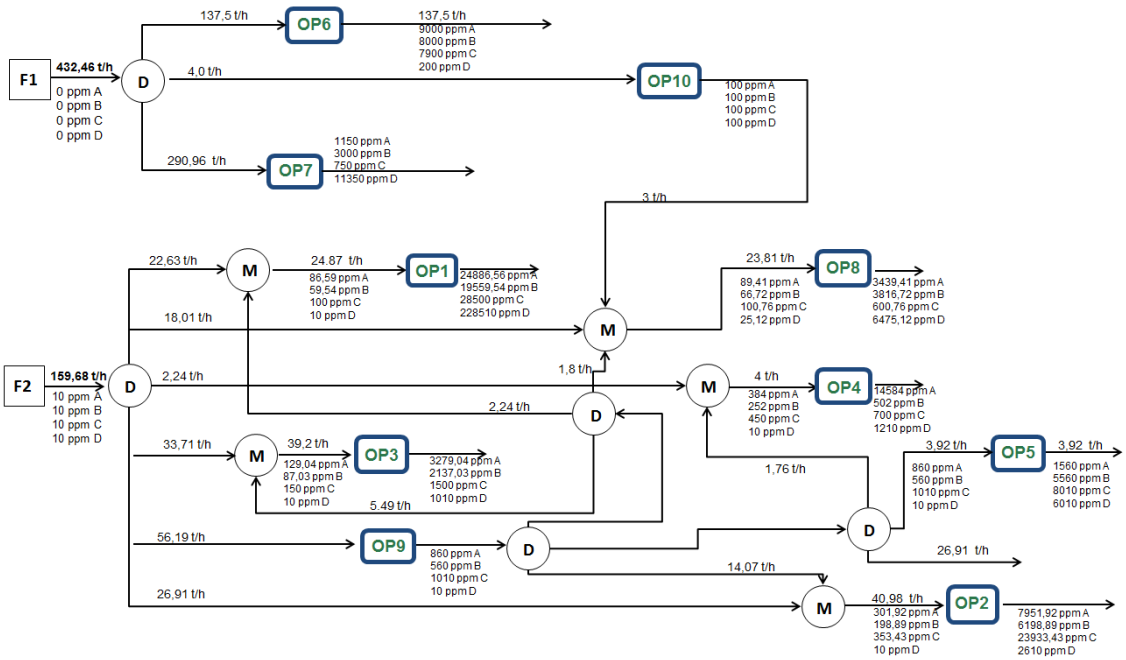

Figura 31 - Fluxograma para o problema 2 (LEEWONGTANAWIT e KIM, 2008) obtido por DFA final.

5.3 Problema 3: HUANG et al. (1999)/ULLMER et al.(2005) e MIRRE (2007)

O terceiro exemplo testado foi o apresentado na seção 3.3, que além de possuir múltiplas fontes externas e também utilizar o resultado intermediário do

DFA com violações de concentração, exibe também perda de vazão em duas operações (Tabela 9).

A Figura 32 mostra o uso da opção de perdas de vazão no programa.

```
DOES ANY OPERATION HAVE LOSSES IN FLOWRATE? (Y/N)  y
PLEASE PROVIDE THE PROBLEM CONSTRAINTS.
 MAXIMUM FLOWRATE FOR OPERATION #1 :  75.
 FLOWRATE LOSS FOR OPERATION #1 :  0.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION: 200.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #1 IN THIS OPERATION:  1800.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION: 100.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #2 IN THIS OPERATION:  6500.
 MAXIMUM INLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION: 20.
 MAXIMUM OUTLET CONCENTRATION FOR CONTAMINANT #3 IN THIS OPERATION:  45.
```

Figura 32 - Uso da opção de perdas de vazão na execução do programa.

Como definido na seção 4.2, problemas com perda de vazão são resolvidos pelo solver MINOS por default. No mais, a execução do programa segue normalmente (Figura 33).

```
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 3.5083
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 5, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 6, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 7 ALLOCATED IN OPERATION 7, TON/H = 62.8552

INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 1 FOR EACH OPERATION IN PPM:
200   10   10   10   150   50   1076
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 2 FOR EACH OPERATION IN PPM:
100   1   1   1   50   15   220
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 3 FOR EACH OPERATION IN PPM:
20   0   0   0   45   0   9.0738
OUTLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 1 FOR EACH OPERATION IN PPM:
1800   601   200   150   225   1000   3115
OUTLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 2 FOR EACH OPERATION IN PPM:
6500   6451   5500   50   500   701   220
OUTLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 3 FOR EACH OPERATION IN PPM:
45   253   132   45   700   29.5   9.0738

TOTAL NETWORK COST = 1245512.01 $/year

THIS RUN HAS FINISHED NORMALLY.
Pressione [Enter] para fechar o terminal...
```

Figura 33 - Execução do problema 3 (HUANG et al., 1999/ ULLMER et al., 2005): resultados (parcial).

É gerado então o fluxograma mostrado na Figura 34:

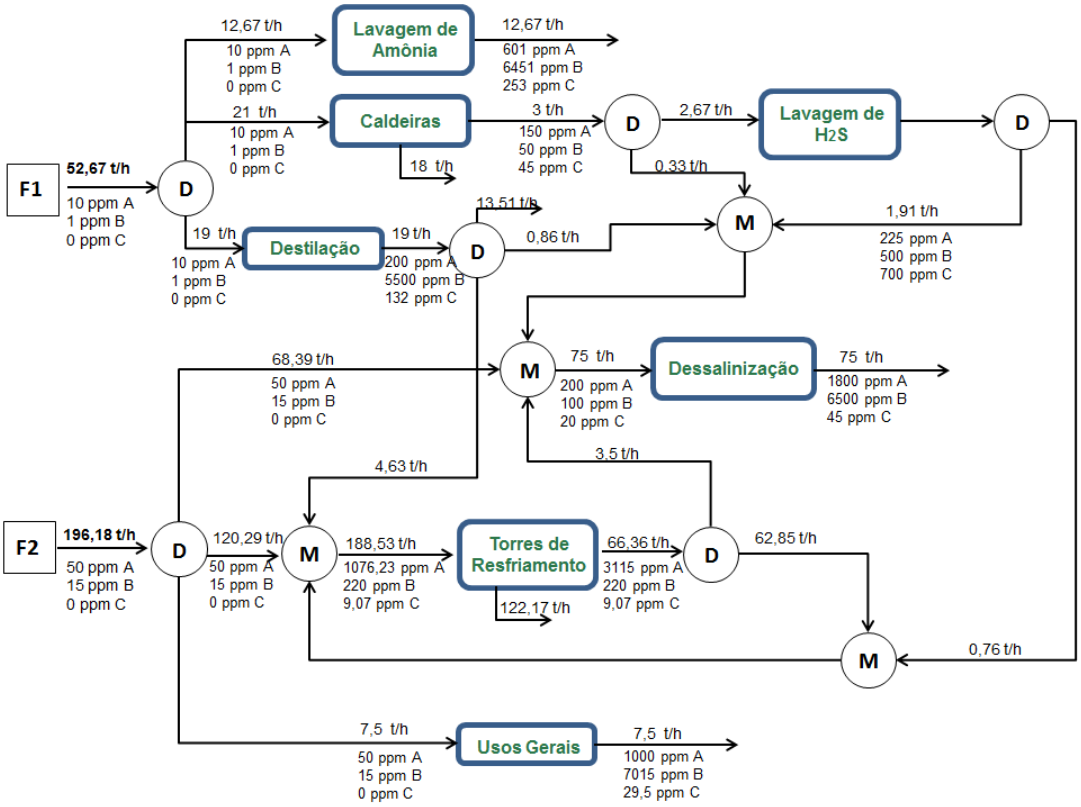

Figura 34 - Fluxograma obtido para o problema 3 (HUANG et al., 1999/ULLMER et al., 2005) .

Assim como para o exemplo 2, esse problema também foi executado mais uma vez proibindo-se o reciclo local em operações, resultando em maior consumo de água limpa como mostra o fluxograma da Figura 35:

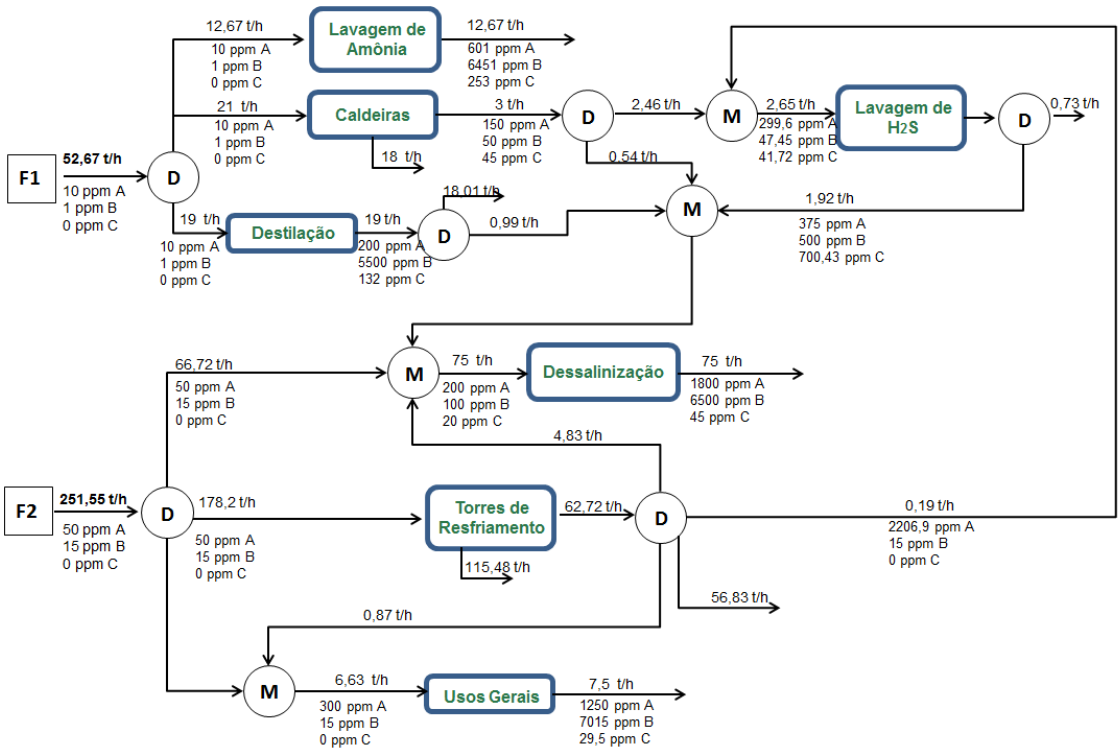

Figura 35 - Fluxograma obtido para o problema 3 (HUANG et al., 1999/ ULLMER et al., 2005) sem reciclo.

A Figura 36 permite analisar a evolução da rede em relação ao ponto inicial, a solução parcial obtida por DFA. Mesmo nesse exemplo, por se tratar de um problema com região viável muito limitada, o ponto inicial foi capaz de levar a soluções viáveis e de menor custo, ainda que tivesse uma estrutura muito distinta.

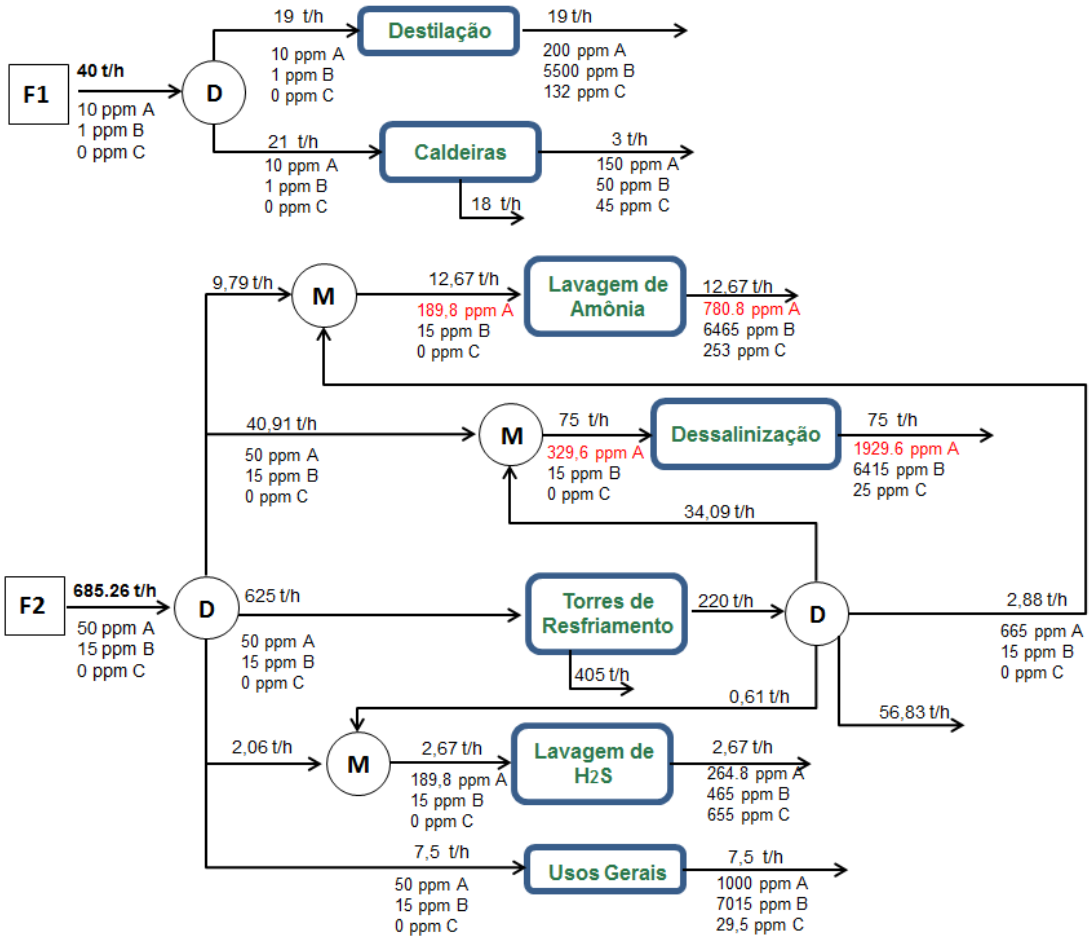

Figura 36 - Fluxograma para o problema 3 (HUANG et al./ULLMER et al., 2005), obtido por DFA parcial.

5.4 Problema 4: Regeneração com reuso simples (YANG et al., 2000)

Para o primeiro teste do sistema de regeneração com reuso, foi considerado um problema bastante simples com um único contaminante (sólidos suspensos totais), uma fonte livre de contaminantes e quatro operações. O DFA foi resolvido por DELGADO (2008), onde apenas o processo de flotação mostrou-se viável. A Tabela 15 mostra as restrições do problema:

Tabela 15 - Dados para o problema 4 (YANG et al., 2000)

Operação (k)	Vazão máxima ($F_{MAX\ k}$) em t/h	Contaminante (j)	Concentração máxima entrada ($C_{IN\ MAXj,k}$), ppm	Concentração máxima saída ($C_{OUT\ MAX\ j,k}$),
1	35	SST	0	200
2	56	SST	100	500
3	139	SST	200	650
4	10	SST	0	200

Executando-se o programa com a opção de regeneração, deve-se atentar à escolha dos contaminantes e ao formato exigido para o arquivo de resultados do DFA (Figura 37 e Figura 38).

```
*********************************************************************
                          UFO beta 1.0
  USER FRIENDLY OPTIMIZATION OF WATER NETWORKS FOR OIL REFINERIES
*********************************************************************

 PROBLEM STATEMENT

NUMBER OF OPERATIONS ?  4

NUMBER OF CONTAMINANTS ?  1

WC beta 1.0 is available for the determination of external sources.
ARE ALL EXTERNAL SOURCES KNOWN? (Y/N)   y

NUMBER OF EXTERNAL SOURCES ?  1


TOGGLE IN REGENERATION OPTION FOR NETWORK?
(NOTE: WSD DATA REQUIRED!) (Y/N)?   y

DETERMINING THE CONTAMINANTS TO BE ANALYZED...
CONTAMINANT LIST:
1 = TSS, Total Suspended Solids
2 = H2S, Sulphidric acid
3 = NH3, Ammonium
4 = Alcalinity
5 = Oil and Grease
6 = TDS, Total Diluted Solids
7 = COD, Chemical Oxigen Demand
8 = Chloride

CHOOSE THE CONTAMINANTS BY LIST NUMBER (1-8):
Contaminant #1 :   1
PLEASE PROVIDE EXTERNAL SOURCES DATA:

SOURCE #1:
CONCENTRATION OF CONTAMINANT #1 IN THIS SOURCE =  0.

PROVIDE THE OPERATIONAL COST FOR THE SOURCE IN $/TON: 1.0067
```

Figura 37 - Execução do programa com opção de regeneração: escolha de contaminantes.

```
A TXT OR DAT FILE WITH THE WSD RESULTS ARRANGED IN A 51 x 4 MATRIX
IS NECESSARY. THE COLUMNS ARE THE OPERATIONS, THE FIRST 1 ROWS
HAVE THE TOTAL FLOWRATES OF EACH SOURCE, THE NEXT 4 ROWS HAVE THE
REUSE FLOWRATES FROM EACH OPERATION, THE NEXT 36 ROWS EACH HAVE THE
REGENERATED FLOWRATES FROM EACH TREATING PROCESS ALLOCATED IN EACH
OPERATIONS, THE NEXT 1 ROWS HAVE THE INLET LIMIT CONCENTRATIONS FOR
EACH CONTAMINANT AND, FOR EACH TREATING PROCESS, 1 MORE ROWS ARE
REQUIRED FOR THE REGENERATED CONCENTRATIONS.
THE FILE MUST BE NAMED dfa.txt OR dfa.dat
DOES THE FILE EXIST? <Y/N>  y_
```

Figura 38 - Execução do programa com opção de regeneração: pedido do arquivo com resultados do DFA.

Na leitura dos resultados, as vazões regeneradas por cada operação são também impressas em tela, como mostra a Figura 39. O fluxograma da inicialização e do resultado final obtido para o problema 4 são exibidos na Figura 40 e na Figura 41, respectivamente.

```
READING REULTS FILE....
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 35
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0
FLOWRATE OF SOURCE 1 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 10

FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 32.8728
FLOWRATE OF REUSE STREAM 1 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0

FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 15.6409
FLOWRATE OF REUSE STREAM 2 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0

FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 3 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0

FLOWRATE OF REUSE STREAM 4 ALLOCATED IN OPERATION 1, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 4 ALLOCATED IN OPERATION 2, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 4 ALLOCATED IN OPERATION 3, TON/H = 0
FLOWRATE OF REUSE STREAM 4 ALLOCATED IN OPERATION 4, TON/H = 0

INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 1 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   100   198.896   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 1 THROUGH PROCESS 1 ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 2 THROUGH PROCESS 1 ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 3 THROUGH PROCESS 1 ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0
```

Figura 39 – Execução do problema 4 (YANG et al., 2000): resultados (parcial) para problema com regeneração.

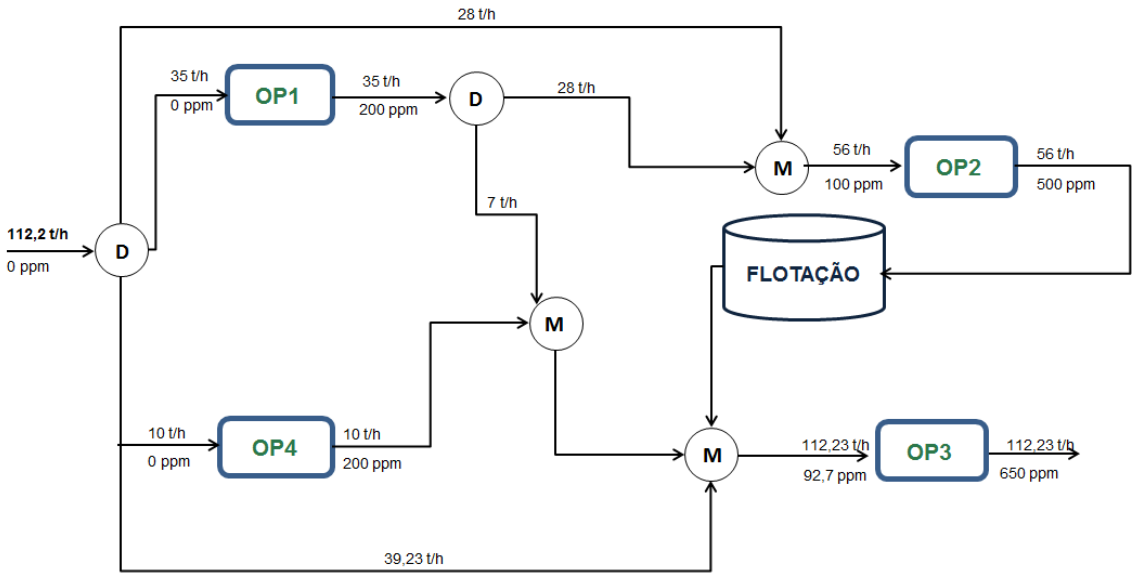

Figura 40 - Fluxograma para o problema 4 (YANG et al., 2000) obtido por DFA (DELGADO, 2008).

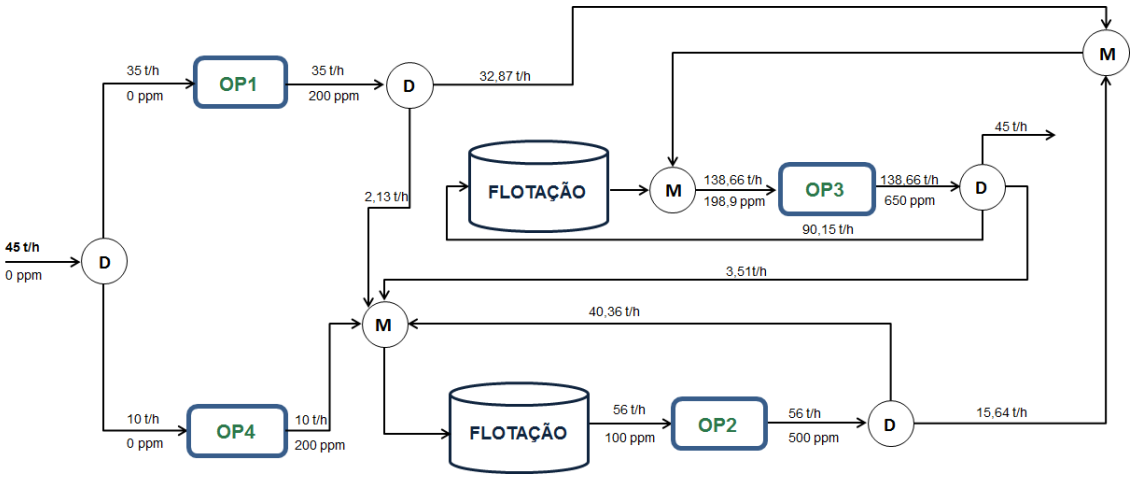

Figura 41 - Fluxograma obtido para o problema 4 (YANG et al., 2000).

Aqui, apesar de a rede final ter estrutura bastante diferente do ponto inicial, foi mantida a mesma operação de tratamento. Mais uma vez, testes feitos separadamente no GAMS com esse problema mostraram solução inviável tanto com a utilização do *solver* CONOPT quanto para a inicialização default (sem DFA).

5.5 Problema 5: GUNARATNAM et al. (2005)

O segundo problema analisado envolvendo regeneração e reuso foi apresentado por GUNARATMAN et al. (2005) e tem cinco operações com três contaminantes e uma fonte externa livre de contaminantes. A Tabela 16 apresenta as informações do problema.

Uma solução desse problema usando o DFA foi obtida por DELGADO (2008), usando apenas um separador API para regeneração, mas com violações de concentração, cuja rede é ilustrada na Figura 42. Usando esses dados como ponto inicial, o procedimento aqui proposto gerou os resultados mostrados pela Figura 43, que permitem a montagem do fluxograma da Figura 44. Dessa vez, é apresentada uma estrutura totalmente diferente do ponto inicial, com clarificação e *stripping* como operações de tratamento.

Tabela 16- Dados para o problema 5 (GUNARATMAN et al., 2005).

Operação (k)	Vazão máxima ($F_{MAX\ k}$) em t/h	Contaminante (j)	Concentração máxima entrada ($C_{IN\ MAXj,k}$), ppm	Concentração máxima saída ($C_{OUT\ MAX\ j,k}$),
Stripping	45	Hidrocarbonetos pesados	0	15
		H_2S	0	400
		Sais	0	35
HDS-1	34	Hidrocarbonetos pesados	20	120
		H_2S	300	12500
		Sais	45	180
Dessalgadora	56	Hidrocarbonetos pesados	120	220
		H_2S	20	45
		Sais	200	9500
Destilação a vácuo	8	Hidrocarbonetos pesados	0	20
		H_2S	0	60
		Sais	0	20
HDS-2	8	Hidrocarbonetos pesados	50	150
		H_2S	400	8000
		Sais	60	120

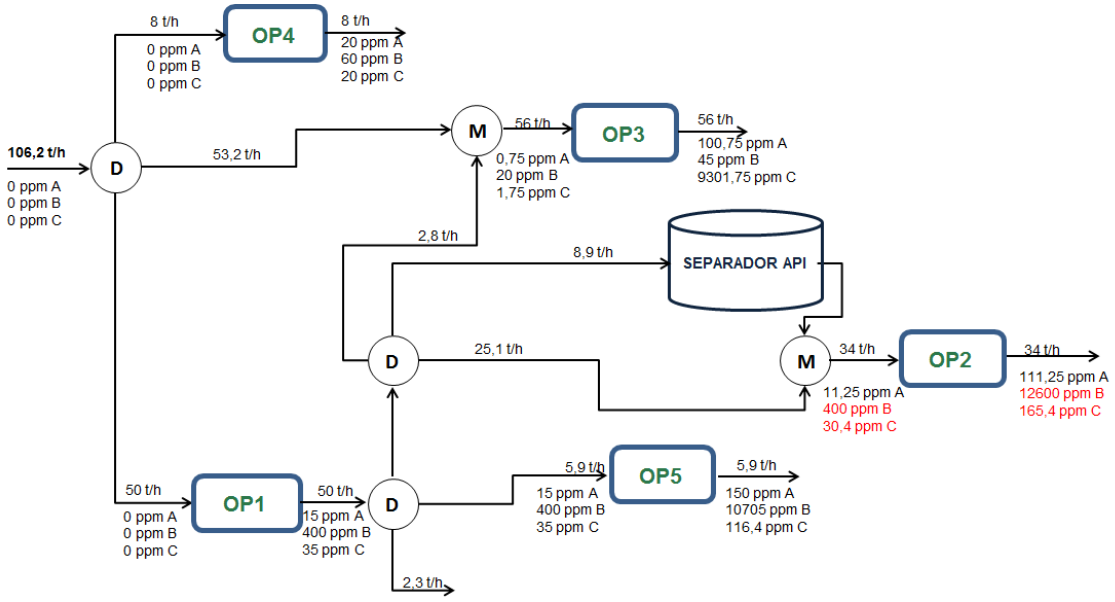

Figura 42- Fluxograma para o problema 5 (GUNARATNAM et al., 2005) obtido por DFA parcial (DELGADO, 2008).

```
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 1 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   20   13.112   0   50
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 2 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   300   20   0   400
INLET CONCENTRATIONS OF CONTAMINANT 3 FOR EACH OPERATION IN PPM:
0   45   200   0   60
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 1 THROUGH COAG/SEDIMENTATION
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   22.5085   20.0429   0   2.4486
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 2 THROUGH COAG/SEDIMENTATION
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   4.4582   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 3 THROUGH COAG/SEDIMENTATION
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   1.0996   11.3666   0   0.0967
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 4 THROUGH COAG/SEDIMENTATION
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   8   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 5 THROUGH COAG/SEDIMENTATION
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   4.4151   0   0   3.5849
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 1 THROUGH API SEPARATOR
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 2 THROUGH API SEPARATOR
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 3 THROUGH API SEPARATOR
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 4 THROUGH API SEPARATOR
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0   0
REGENERATED FLOWRATES FROM STREAM 5 THROUGH API SEPARATOR
ALLOCATED IN EACH OPERATION IN T/H:
0   0   0   0   0
```

Figura 43 - Execução do problema 5 (GUNARATMAN et al., 2005): resultados (parcial).

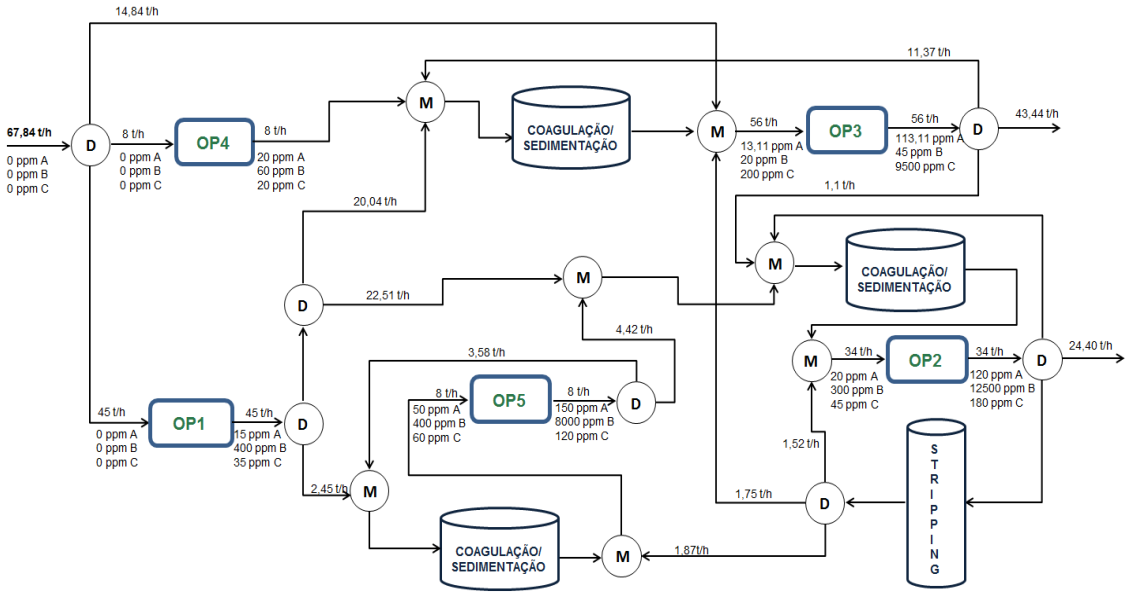

Figura 44 - Fluxograma obtido para o problema 5 (GUNARATNAM et al., 2005).

O problema original contém pequenas diferenças em algumas restrições, dificultando a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os obtidos por GUNARATNAM et al. (Figura 45).

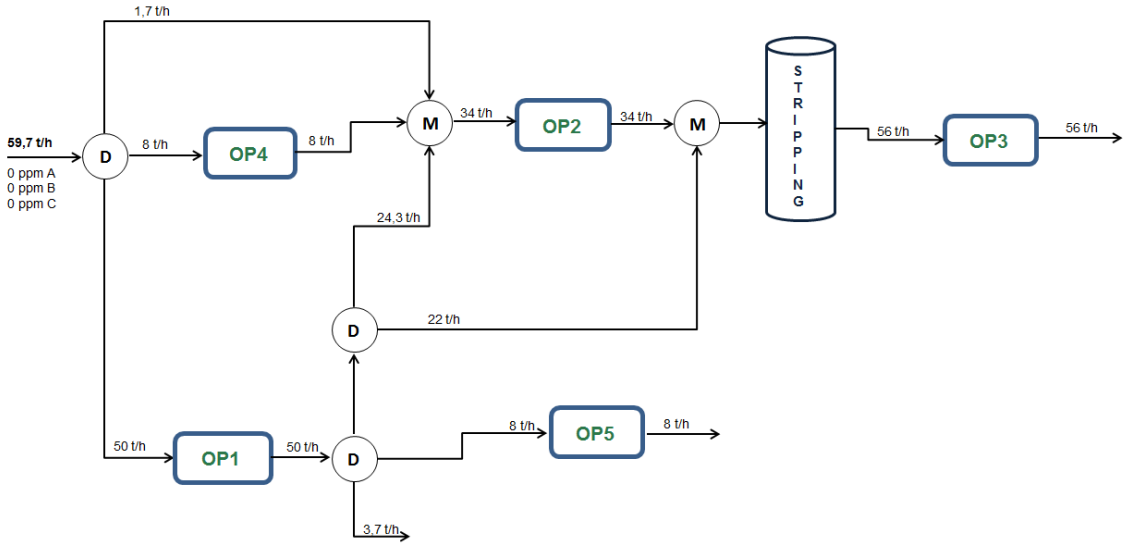

Figura 45 - Fluxograma para o problema 5 obtido por GUNARATNAM et al., 2005.

Mais uma vez, o mesmo problema foi testado separadamente no GAMS com *solver* CONOPT e depois sem inicialização com DFA, com inviabilidade da solução em ambos os casos.

5.6 Teste da função de condicionamento de fontes externas

Como último teste, foi verificado o funcionamento da sub-rotina de condicionamento. Foram usados dados arbitrários na falta de um exemplo para esse tipo de problema. A Figura 46 mostra o início da execução da sub-rotina, com o *input* dos dados básicos.

```
*********************************************************************
                          UFO beta 1.0
  USER FRIENDLY OPTIMIZATION OF WATER NETWORKS FOR OIL REFINERIES
*********************************************************************

 PROBLEM STATEMENT

NUMBER OF OPERATIONS ?  3

NUMBER OF CONTAMINANTS ?  3

WC beta 1.0 is available for the determination of external sources.
ARE ALL EXTERNAL SOURCES KNOWN? (Y/N)   n

TOGGLE IN REGENERATION OPTION FOR NETWORK?
(NOTE: WSD DATA REQUIRED!) (Y/N)?   n


*******ESTACAO DE TRATAMENTO DE AGUA*******

*******W.C. - WATER CONDITIONING beta 1.0*******


CHOOSE ANALISED CONTAMINANTS FROM LIST (1-8):
1 = TSS, total suspended solids
2 = h2s, sulphidric acid
3 = nh3, ammonium
4 = alcalinity
5 = oil e greese
6 = TDS, total suspended solids
7 = COD, chemical oxygen demand
8 = chloride

Contaminant #1 :  1

Concentration on crude water :  100.

Contaminant #2 :  2

Concentration on crude water :  50.

Contaminant #3 :  7

Concentration on crude water :  40.
```

Figura 46 - Execução da sub-rotina de condicionamento de águas: início

A sub-rotina pede as concentrações máximas de entrada nas operações com os maiores e com os menores valores dessas concentrações (ou seja, as

operações que precisam ser abastecidas com a fonte menos pura e com a fonte mais pura), como pode ser visto na Figura 47.

```
Quality required for the operation with
smallest inlet concentrations:
Contaminant #1 :  10.

Contaminant #2 :  5.

Contaminant #3 :  3.


Quality required for the operation with
greatest inlet concentrations:
Contaminant #1 :  50.

Contaminant #2 :  15.

Contaminant #3 :  5.
```

Figura 47 - Execução da sub-rotina de condicionamento: recolhimento de dados operacionais.

Por fim, a sub-rotina segue o esquema geral de condicionamento de água em refinarias (vide Figura 12), começando pela remoção de sólidos, passando pela remoção de matéria orgânica e terminando com a remoção de íons. As fontes obtidas são impressas em tela com seus respectivos custos operacionais (Figura 48) e essas informações são armazenadas para uso nas etapas subsequentes do programa. A Figura 49 mostra o fluxograma da ETA obtida.

```
Is suspended solids concentration too high
compared to alkali?(Y/N)  n


Is high COD removal necessary for any operation? (Y/N)  y


First available external water source:
Concentration of #1 = 6.25
Concentration of #2 = 5
Concentration of #3 = 3.4
Cost parameter for this source = 1 $/t

Last available external water source:
Concentration of #1 = 6.25
Concentration of #2 = 5
Concentration of #3 = 0.34
Cost parameter for this source = 2.01 $/t


**********************
WC 1.0 execution - END.
**********************
```

Figura 48 - Execução da sub-rotina de condicionamento de água: impressão de resultados.

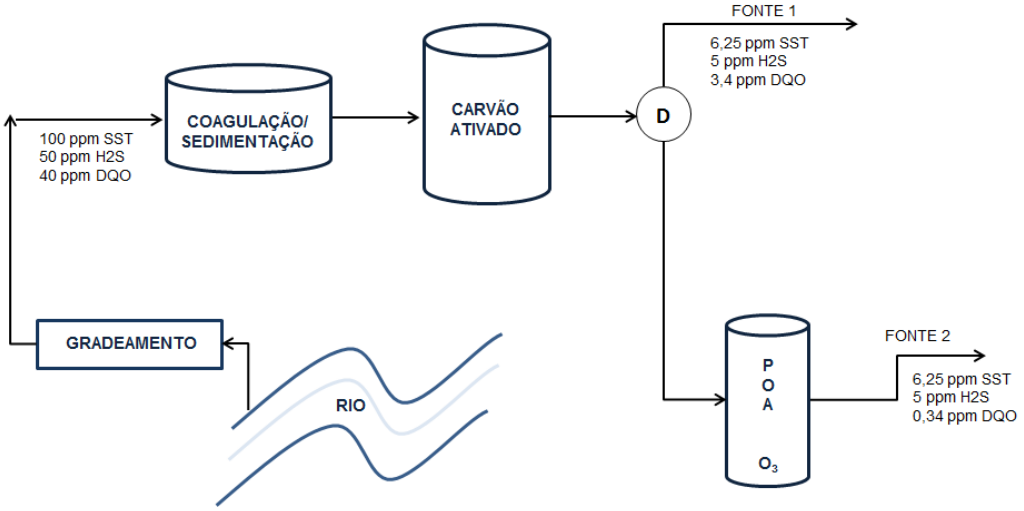

Figura 49 - Fluxograma da ETA obtida pela sub-rotina de condicionamento para o exemplo dado.

A partir dos exemplos testados, é possível concluir que o programa desenvolvido é aplicável a uma grande variedade de problemas de síntese de redes de água, sendo adequado a qualquer refinaria de forma geral.

Usando o método híbrido para a otimização da rede, foi possível evoluir soluções intermediárias obtidas por estágios iniciais do método DFA e gerar resultados por vezes melhores que os obtidos na literatura, como no exemplo da seção 5.2.

Além disso, o *UFO* também permite que o condicionamento da água bruta captada também seja simulado, gerando fontes externas durante a execução. Esse tipo de ferramenta ainda não é encontrado com frequência na literatura e acrescenta à aplicabilidade prática do programa.

6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi desenvolvido um programa que possibilita usuários não familiarizados com métodos de otimização de processos a obter propostas que permitem reduzir o consumo de água e a geração de efluentes em processos químicos, como, por exemplo, refinarias de petróleo. De forma geral e dentro dos exemplos analisados, todos os elementos do programa apresentaram um desempenho esperado, fato que permite prever uma boa performance em problemas de alocação de água (WAPs) em refinarias.

Normalmente, o Engenheiro de Processos precisa resolver problemas de otimização na sua atuação diária. Para tal necessita conhecer e aplicar algoritmos heurísticos ou ambientes de Programação matemática como o GAMS, LINDO ou ASPEN Water. O GAMS, o mais versátil e completo, por possuir linguagem própria acaba recebendo muito mais atenção no meio acadêmico do que no industrial. Problemas na formulação, na definição de pontos iniciais e mesmo a dificuldade de entendimento das equações utilizadas muitas vezes inibem a aplicação de técnicas de Programação Matemática em problemas industriais. Numa tentativa de minimizar esses problemas levaram a proposição de métodos híbridos, que podem tirar vantagem de ambas as abordagens.

O programa aqui desenvolvido, em linguagem C, é capaz de promover essa integração sendo fácil de usar e entender, recebendo, portanto, o nome *User Friendly Optimization*. Além da praticidade, a versatilidade e a confiabilidade foram levadas em consideração, através da inclusão de variantes como: perda de vazão, reciclo local, regeneração de correntes e condicionamento de água. Também foi efetuado um estudo de diferentes *solvers* visando identificar os que melhor pudessem se adequar aos variados cenários.

Observando os resultados apresentados, pode-se dizer que os critérios definidos para a utilização dos *solvers* disponíveis levou a uma boa proposta da estrutura do algoritmo implementado no programa. Ao mesmo tempo, resultados intermediários do DFA, obtidos no final da etapa de geração do fluxograma

baseado no contaminante de referência, que as vezes apresentam violações de concentração de algum contaminante, mostraram-se suficientes para serem utilizados como ponto inicial dos algoritmos de Programação Matemática aqui usados.

Em contrapartida, a aplicabilidade do programa fica limitada pela necessidade de o usuário possuir uma licença do GAMS. A apresentação também é um ponto a melhorar, podendo-se, como próximos passos, substituir a interação baseada em texto por uma interface gráfica e, principalmente, incorporando-se uma rotina para solução do método DFA *built-in*, para se eliminar o inconveniente da entrada desses dados por arquivo.

REFERÊNCIAS

AHMETOVIC, E., GROSSMAN, I.E. Global superstructure optimization for the design of integrated process water networks. *AIChE Journal*, v. 57, no. 2, p. 434-457, 2011.

ALAUDDIN, M. Optimization of water-allocation networks with multiple contaminants using genetic algorithm. *International Journal of Chemical and Biological Sciences*, v. 1, no. 1, p. 7-14, 2014.

ALMATÓ, M., SANMARTÍ, E., ESPUÑA, L.P. Rationalizing the water use in the batch process industry. *Computers and Chemical Engineering*, v. 21, p. 971-976, 1997.

ALMATÓ, M., ESPUÑA, L.P., PUIGJANER, L., Optimization of water use in batch process industries. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1427-1437, 1999.

ALVA-ARGÁEZ, A., VALLIANATOS, A., KOKOSSIS, A. A multi-contaminant transhipment model for mass exchange networks and wastewater minimization problems. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1439-1453, 1999.

ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A., SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal*, v. 128, p. 33-46, 2007.

ANA. Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil, 2013.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2014.

BAGAJEWICZ, M. A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 2093-2113, 2000.

BAGAJEWICZ, M. J., RODERA, H., SAVELSKI, M. J. Energy efficient water utilization systems in process plants. *Computers and Chemical Engineering*, v. 26, p. 59-79, 2002.

BOGATAJ, M., BAGAJEWICZ, M.J. Synthesis of non-isothermal heat integrated water networks in chemical processes. *Computers and Chemical Engineering*, v. 32, p. 3130-3142, 2008.

CALIXTO, E.E.S. Procedimento *Total Site* na síntese de redes de água com múltiplos contaminantes. 2011. 228 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

CALIXTO, E.E.S, FRANCISCO, F.S., PESSOA, F.L.P., QUEIROZ, E.M. A novel approach to predict violations and to define the reference contaminant and operation in water using networks. *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 2015.

CAO, K., FENG, X., MA, H. Pinch multi-agent genetic algorithm for optimizing water-using networks. *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, p. 1565-1575, 2007.

CASTRO, P.M., MATOS, H.A., FERNANDES, M.C., NUNES, C.P. Improvements for mass-exchange networks design. *Chemical Engineering Science,* v. 54, no. 11, p. 1649-1665, 1999.

CASTRO, P.M., MATOS, H.A., NOVAIS, A.Q. An efficient heuristic procedure for the optimal design of wastewater treatment systems. *Resources Conservation and Recycling,* v. 50, p. 158-185, 2007.

CASTRO, P.M., TELES, J.P., NOVAIS, A.Q. (2007). LP-based solution strategies for the optimal design of industrial water networks with multiple contaminants. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 376-394, 2008.

CASTRO, P.M., TELES, J.P. Comparison of global optimization algorithms for the design of water networks. *Computers and Chemical Engineering*, v. 52, p. 249-261, 2013.

CHAKRABORTY, A. A globally convergent mathematical model for synthesizing topologically constrained water recycle networks. *Computers and Chemical Engineering*, v. 33, p. 1279-1288, 2009.

CHANG, C.T., LI, B.H. A mathematical programming model for discontinuous water-reuse system design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 5027-5036, 2006.

CHEN, Z., HOU, Y., LI, X., WANG, J. Simultaneous optimization of water and heat exchanger networks. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 31, no. 4, p. 558-567, 2014.

COLLARES, S. Avaliação do uso de recursos hídricos em uma refinaria de petróleo: um estudo de caso na Petrobras. 2004. 150 p. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão). Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2004.

CUNHA, F.R., MIRRE, R.C., SANTOS, R.P. Minimização de efluentes aquosos na indústria de processos químicos: o caso de uma refinaria de petróleo. 2005. Projeto final de curso de graduação, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

DELGADO, B.E.P.C. Minimização de efluentes aquosos em plantas industriais – extensão do algoritmo Diagrama de Fontes de Água para regeneração diferenciada. 2003. 317 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2003.

DELGADO, B.E.P.C. Síntese de sistemas de regeneração e tratamento final de efluentes. 2008. 468 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

DRUD, A. CONOPT: A GRG code for large sparse dynamic nonlinear optimization problems. *Mathematical Programming*, v. 31, p. 153-191, 1985.

EL-HALWAGI, A.M., EL-HALWAGI, M.M. Waste minimization via computer-aided chemical process synthesis – a new design and philosophy. TESCE, v. 18, no. 2, p. 155-187, 1992.

EL-HALWAGI, M.M., MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of Mass Exchange Networks. *AIChE Journal*, v. 35, i. 8, p. 1233-1244, 1989.

EL-HALWAGI, M.M., MANOUSIOUTHAKIS, V. Automatic synthesis of Mass Exchange Networks with single component targets. *Chemical Engineering Science*, v. 45, p. 2813-2831, 1990a.

EL-HALWAGI, M.M., MANOUSIOUTHAKIS, V. Simultaneous synthesis of Mass-Exchange and Regeneration Networks. AIChE Journal, v.36, n. 8, p. 1209-1219, 1990b.

EL-HALWAGI, M.M., PONCE-ORTEGA, J.M., JIMÉNEZ-GUTIERREZ, A. Global optimization for the synthesis of property-based recycle and reuse networks including environmental constraints. *Computers and Chemical Engineering*, v. 34, p. 318-330, 2010.

FARIA, D.C. Reuso das correntes de efluentes aquosos em refinarias de petróleo. 2004. 268 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

FARIA, D.C., BAGAJEWICZ, M.J. On the appropriate modeling of process plant water systems. *AIChE Journal*, v. 56, no. 3, p. 668-689, 2010.

FARIA, D.C., BAGAJEWICZ, M.J. Novel bound contraction procedure for global optimization of bilinear MINLP problems with applications to water management problems. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 446-455, 2011.

FARIA, D.C., BAGAJEWICZ, M.J. A new approach for global optimization of a class of MINLP problems with applications to water management and pooling problems. *AIChE Journal*, v. 58, no. 8, p. 2320-2335, 2012.

FOO, D.C.Y. State-of-the-art review of pinch analysis techniques for water network synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.48, p. 5125-5159, 2009.

GALAN, B., GROSSMANN, I.E. Optimal design of distributed wastewater treatment
networks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 4063- 4048, 1998.

GAMS ONLINE DOCUMENTATION. “Relative merits of MINOS and CONOPT”. Disponível em: <http://www.gams.com/docs/minosvsconopt.htm>. Acesso em: 21/04/2014.

GARRARD, A., FRAGA, E.S. Mass exchange network synthesis using genetic algorithms. *Computers and Chemical Engineering*, v. 12, p. 1837-1850, 1998.

GENERAL ELECTRIC COMPANY. Handbook of industrial water treatment. GE Power and Water, 2012. Disponível em: <http://www.gewater.com/handbook/index.jsp>. Acesso em 27/01/2015.

GOMES, J.F.S. Procedimento para a minimização de efluentes aquosos. 2002. 230 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

GOMES, J.F.S., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. (2006) Design procedure for water/ wastewater minimization: single contaminant. *Journal of Cleaner Production*, v. 15, p. 474-485, 2007.

GOMES, J.F.S., MIRRE, R.C., DELGADO, B.E.P., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. Water Sources Diagram in multiple contaminant processes: maximum reuse. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, no. 4, p. 1667-1677, 2013.

GÓMEZ, J., SAVELSKI, M.J., BAGAJEWICZ, M.J. On a systematic design procedure for single component water utilization systems in process plants. *Chemical Engineering Communications*, v. 186, p. 183-203, 2001.

GONDIM, N. M. Redução do consumo de água em sistemas de água de resfriamento em refinarias do Brasil. X Workshop Gestão e Reuso de Água na Indústria, 2014. Disponível em: <http://www.feesc.org.br/floripaworkshop/palestras/ NilsonGondin.pdf>, acesso em 07/01/2015.

GROSSMAN, I.E., MARTÍN, M., YANG, L. Review of optimization models for integrated process water networks and their application to biofuel processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 5, p. 101-109, 2014.

GUNARATNAM, M., ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A., KIM, J.K., SMITH, R. Automated design of total water systems. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 588-599, 2005.

HALLALE, N.; FRASER, D.M. Retrofit of Mass Exchange Networks using pinch technology. *AIChE Journal*, v. 46, no. 10, 2000.

HIGA, C.M., DELGADO, B.E.P.C., QUEIROZ, E.M., PESSOA, F.L.P. Minimização do consumo de água: o caso de uma refinaria de petróleo. *ABPG, 4º PDPETRO*, 4.2.0329-1 – p.1-10, 2007.

HUANG, C.H., CHANG, C.T., LING, H.C., CHANG, C.C. A mathematical programming model for Water Usage and Treatment Network design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 2666-2679, 1999.

HUANG, Y.L., YANG, Y.H., LOU, H.H. Synthesis of an optimal water reuse network. *Waste Management*, v. 20, p. 311-319, 1999.

HUNG, S.W., KIM, J. Optimization of water systems with the consideration of pressure drop and pumping. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 848-859, 2012.

HWANG, S., MOORE, I. Water network synthesis in refinery. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, no. 10, p. 1975-1985, 2011.

IPIECA. Petroleum refining water/wastewater use and management: Operations Good Practice Series, 2010.

KARTHICK, R., KUMARAPRASAD, G., SRUTI, B. Hybrid optimization approach for water allocation and mass exchange network. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 54, p. 783-792, 2010.

KARUPPIAH, R., GROSSMAN, I.E. Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical processes. *Computers and Chemical Engineering*, v. 30, p. 650-673, 2006.

KHOR, C.S., SHAH, N., MAHADZIR, S., ELKAMEL, A. Optimization of petroleum refinery water network systems retrofit incorporating reuse, regeneration and recycle strategies. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 90, p. 137-143, 2012.

KHOR, C.S., CHACHUAT, B., SHAH, N. Fixed-flowrate total water network synthesis under uncertainty with risk management. *Journal of Cleaner Production*, v. 77, p. 79-93, 2014.

KHOR, C.S., CHACHUAT, B., SHAH, N. Optimization of water network synthesis for single-site and continuous processes: milestones, challenges and future directions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 10257-10275, 2014.

KIM, J. System analysis of total water systems for water minimization. *Chemical Engineering Journal*, v. 193-194, p. 304-317, 2012.

KUO, W.C.J., SMITH, R., Effluent treatment system design. *Chemical Engineering Science,* v.32, no. 23, p. 4273-4290, 1997.

LEE, J., CHEN, C., LIN, C., FOO, D.C.Y. A two-stage approach for the synthesis of inter-plant water networks involving continuous and batch units. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, p. 941-953, 2014.

LEEWONGTANAWIT, B., KIM, J. Synthesis and optimization of heat- integrated multiple contaminant water systems. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.47, no.4, p. 670-694, 2008.

LI, B., CHANG, C. A model-based search strategy for exhaustive identification of alternative water network designs. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, p. 3653-3659, 2011a.

LI, B., CHANG, C. Multi-objective optimization of water-using networks with multiple contaminants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, no. 9, p. 5651-5660, 2011b.

LI, Y., ZHOU, J., YAO, P. Optimal design of wastewater treatment networks by combination of water pinch analysis and mathematical programming. *Journal of Dailan University of Technology*, v. 50, no. 1, p. 38-41, 2010.

LIU, Y., FENG, X., CHU, K.H., DENG, C. Optimization of water network with single and two outflow water-using processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 192, p. 49-57, 2012.

LIU, Z.Y., LI, Q.H., SU, W.N., PAN, C.H. A new design method for water-using network of multiple contaminants with single internal water main. *Journal of Cleaner Production*, v. 29, p. 38-45, 2012.

LIU, Z.Y., WANG, Z.F., ZHAO, H.P. Design of water-using networks by combining the concentration potential concepts with an LP approach. *Chemical Engineering Science*, v. 69, p. 565-570, 2012.

LUO, Y., YUAN, X., LIU, Y. An improved PSO algorithm for solving non-convex NLP/MINLP problems with equality constraints. *Computers and Chemical Engineering*, v. 31, p. 153-162, 2007.

LUO, Y., YUAN, X. Global optimization for the synthesis of integrated water systems with particle swarm optimization. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 16, no. 1, p. 11-15, 2008.

MAGALHÃES, C. C., DELGADO, B.E.P.C., PESSOA, F.L.P., QUEIROZ, E.M. Minimização de efluentes aquosos em refinarias usando o Diagrama de Fontes de Água – análise da utilização de processos de regeneração. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 2005.

MAJOZI, T. Wastewater minimization using central reusable water storage in batch plants. *Computers and Chemical Engineering*, v. 29, p. 1631-1646, 2005.

MAJOZI, T., GOUWS, J.F., GADALLA, M. Flexible mass transfer model for water minimization in batch plants. *Chemical Engineering and Processing*, v. 47, p. 2323-2335, 2008.

MANAN, Z.A., ALWI, S.R.W. Water Pinch Analysis evolution towards a holistic approach for water minimization. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, v. 2, p. 544-553, 2007.

MARQUES, S.V. Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos: estudos de caso. 2008. 242 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia

de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

MARTÍNEZ-PATIÑO, J., PICÓN-NÚÑEZ, M., SERRA, L.M., VERDA, V. Systematic approach for the synthesis of water and energy networks. *Applied Thermal Engineering*, v. 48, p. 458-464, 2012.

MIRRE, R.C. Recuperação e reuso de água na indústria de petróleo: síntese de redes de transferência de massa. 197 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2007.

MIRRE, R.C., FERREIRA, S.C.L., DIAS, A.R., PESSOA, F.L.P. Conservação e reuso de águas usando o método Diagrama de Fontes de Água para processos em batelada: estudo de casos. *Revista Ambiente e Água*, v. 7, p. 182-203, 2012.

MÓDENES, A.N., MENON, R., RAVAGNANI, M.A.S.S. Redução da emissão de poluentes líquidos por reutilização de água em processos industriais. *Acta Scientarium. Technology, Maringá*, v. 25, no. 2, p. 127-132, 2003.

MOREIRA, R.C. Minimização de efluentes em uma unidade de tratamento de água industrial. 2009. 117 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo). Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2009.

MURTAGH, B.A., SAUNDERS, M.A. A projected lagrangian algorithm and its implementation for sparse nonlinear constraints. *Mathematical Programming Study*, v. 16, p. 84-117, 1982.

NG, D.K.S., FOO, D.C.Y. Evolution of water network using improved Source Shift Algorithm and Water Path Analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 8095-8104, 2006.

NOURELDIN, M.B., EL-HALWAGI, M.M. Interval based targeting for pollution prevention via mass integration. *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, p. 1527-1543, 1999.

PAPALEXANDRI, K.P., PISTIKOPOULOS, E.N. Mass Exchange Networks for waste minimization: a simultaneous approach. *Chemical Engineering Research Development*. v. 72, p. 279, 1994.

PARAND, R., YAO, H.M., PAREEK, V., TADÉ, M.O. Use of pinch concept to optimize the total water regeneration network. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, 3222-3235, 2014.

PEIXOTO, T.C.L.C. Reuso de água: comparação entre os métodos DFA, Programação Linear e Programação Não-Linear. 2011. 128 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

PIBOULEAU, L., BOIX, M., MONTASTRUC, L., AZZARO-PANTEL, C., DOMENECH, S. Industrial water management by multiobjective optimization: from individual to collective solution through eco-industrial parks. *Journal of Cleaner Production*, v. 22, no. 1, p. 85-97, 2012.

PONCE-ORTEGA, J.M., HORTUA, A.N., EL-HALWAGI, M.M., JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. A property-based optimization of direct recycle networks and wastewater treatment processes. *AIChE Journal*, v. 55, no. 9, p. 2329-2344, 2009.

PONCE-ORTEGA, J.M., NÁPOLES-RIVERA, F., EL-HALWAGI, M.M., JIMÉNEZ-GUTIÉRREZ, A. An optimization approach for the synthesis of recycle and reuse water integration networks. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 14, p. 133-151, 2012.

PRAKASH, R., SHENOY, U.V. Targeting and design of water networks for fixed flowrate and fixed contaminant load operations. *Chemical Engineering Science*, v. 60, no. 1, p. 255-268, 2005a.

PRAKASH, R., SHENOY, U.V. Design and evolution of water networks by source shifts. *Chemical Engineering Science*, v. 60, no. 7, p. 2089-2093, 2005b.

PUTRA, Z.A., AMMINUDIN, K.A. Two-step optimization approach for design of a total water system. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 6045-6057, 2008.

REUTERS BRASIL. “Governo do RJ negocia redução do consumo de água com indústrias”. Disponível em: <http://br.reuters.com/article/topNews/idBRKBN0L310T20150130>. Acesso em 30/01/2015.

RIYANTO, E., CHANG, C. A heuristic revamp strategy to improve operational flexibility of water networks based on active constraints. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 2758-2770, 2010.

ROSENTHAL, R.E. GAMS – A User’s guide. GAMS Development Corporation, 2010.

RUBIO-CASTRO, E., PONCE-ORTEGA, J.M, SERNA-GONZÁLEZ, M., EL-HALWAGI, M.M. Optimal reconfiguration of multi-plant water networks into an eco-industrial park. *Computers and Chemical Engineering*, v. 44, p. 58-83, 2012.

RUBIO-CASTRO, E., PONCE-ORTEGA, J.M., SERNA-GONZÁLEZ, M., EL-HALWAGI, M.M., PHAM, V. Global optimization in property-based interplant water integration. *AIChE Journal*, v. 59, no. 3, p. 813-833, 2013.

SÁ, N.C. Uso integrado de programação matemática e métodos algorítmicos para a minimização do consumo de água e da geração de efluentes em refinarias de petróleo. 2014. 80p. Projeto Final (Graduação em Engenharia Química), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SANTOS, R.P., Extensão e automatização do Diagrama de Fontes de Água usado no gerenciamento e redução do consumo de água em plantas industriais. 2007. 161p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SALVESKI, M., BAGAJEWICZ, M.J. On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 5035-5048, 2000.

SAVELSKI, M., BAGAJEWICZ, M.J. On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants. *Chemical Engineering Science,* v. 58, p. 5349-5362, 2003.

SEINGHENG, H., TAN, R.R., AURESENIA, J., FUCHINO, T., FOO, D.C.Y. Synthesis of near optimal topologically constrained property-based water network using swarm intelligence. *Clean Technologies and Environmental Policy*, v. 9, p. 27-36, 2007.

SORIN, M., BÉDARD, S. The global pinch point in water reuse networks. *IChemE*, v. 77, parte B, p. 305-308, 1999.

SOUZA, A.U.U., FORGIARINI, E., BRANDÃO, H.L., XAVIER, M.F., PESSOA, F.L.P., GUELLI, S.M.A., SOUZA, U. Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 53, no. 3, p. 149-154, 2009.

TAKAMA, N.,KURIYAMA, T., SHIROKO, K., UMEDA, T., Optimal allocation in a petroleum refinery. *Computers and Chemical Engineering*, v.4, p. 251-258, 1980.

TAN, Y.L., MANAN, Z.A., FOO, D.C.Y. Targeting the minimum water flow rate using Water Cascade Analysis technique. A*IChE Journal*, v. 50, no. 12, p. 3169-3183, 2004.

TAN, Y.L., MANAN, Z.A., FOO, D.C.Y. Retrofit of water network with regeneration using water pinch analysis. *IChemE*, v. 85 (B4), p. 305-317, 2007.

TAN, R.R., NG, D.K.S, FOO, D.C.Y. Graphical approach to minimum flowrate targeting for partitioning water pretreatment units. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, p. 393-402, 2010.

TELES, J.P., CASTRO, P.M., NOVAIS, A.Q. MILP-based initialization strategies for the optimal design of water using networks. *Chemical Engineering Science*, v. 64, p. 3736-3752, 2009.

TELES, J.P., CASTRO, P.M., MATOS, H.A. Global optimization of water networks design using multiparametric disaggregation. *Computers and Chemical Engineering*, v. 40, p. 132-147, 2012.

TRIGUREOS, D.E.G., MÓDENES, A.N., RAVAGNANI, M.A.S.S., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R. Reuse water network synthesis by modified PSO approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 198-211, 2012.

TOKOS, H., PINTARIC, Z.N., YANG, Y. Bi-objective optimization of a water network via benchmarking. *Journal of Cleaner Production*, v. 39, p. 168-179, 2013.

TUDOR, R., LAVRIC, V. Optimization of total networks of water-using and treatment units by genetic algorithms. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 3715-3731, 2010.

TUDOR, R., LAVRIC, V. Dual-objective optimization of integrated water/wastewater networks. *Computers and Chemical Engineering*, v. 35, p. 2853-2866, 2011.

ULLMER, C., KUNDE, N., LASSAHN, A., GRUHN, G., SCHULZ, K. WADO: water design optimization – methodology and software for the synthesis of process water systems. *Journal of Cleaner Production*, v. 13, p. 485-494, 2005.

VALLE, E.C. Minimização do uso de água e efluentes com considerações econômicas e operacionais via programação matemática. 2005. 287 p.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2005.

VANELLI, C.A. Conservação de água em refinaria de petróleo: o caso da REVAP. 2004. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia). Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, 2004.

WANG, B., FENG, X., ZHANG, Z. A design methodology for multiple-contaminant water networks with single internal main. *Computers and Chemical Engineering*, v. 27, no. 7, p. 903-911, 2003.

WANG, Y.P., SMITH, R. Wastewater Minimization. *Chemical Engineering Science*, v. 49, no. 7, p. 981-1006, 1994.

WILSON, S., MANOUSIOUTHAKIS, V. Minimum utility cost for a multicomponent mass exchange operation. *Chemical Engineering Science*, v. 53, no. 22, p. 3887-3896, 1998.

UNESCO. World Water Development Report, 2014.

UNEP. Vital Water Graphics: An overview of the state of the world's fresh and marine waters. 2ª edição, 2008.

XUE, D., LI, S., YUAN, Y., YAO, P. Synthesis of waste interception and allocation networks using genetic-alopex algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 1455-1460, 2000.

YANG, Y.H., LOU, H.H., HUANG, Y.L. Synthesis of an optimal wastewater reuse network. *Waste Management*, v. 20, p. 311-319, 2000.

YANG, Y., SHI, L. Integrating environmental impact minimization into conceptual chemical process design – a process systems engineering review. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, p. 1409-1419, 2000.

YING, L., JIAN, D., PINGJING, Y. Wastewater minimization through the combination of process integration technique and multi-objective optimization. *Process Systems Engineering 2003: 8th International Symposium on Process Systems Engineering*. Elsevier, 2003.

ZHELEV, T.K., BHAW, N. Combined water-oxygen pinch analysis for better wastewater treatment management. *Waste Management*, v. 20, p. 665-670, 2000.