## UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

## TATHIANA CRISTINA LIMA COSTA PEIXOTO

## REUSO DE ÁGUA: COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DFA, PROGRAMAÇÃO LINEAR E PROGRAMAÇÃO NÃO LINEAR

**RIO DE JANEIRO** 

Tathiana	Cristina	Lima	Costa	Peixoto

Reuso de Água: Comparação entre os Métodos DFA, Programação Linear e Programação Não Linear.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção de Mestre em Engenharia Química

Dissertação de Mestrado

**Orientador:** 

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

D. Sc

Rio de Janeiro

# REUSO DE ÁGUA: COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DFA, PROGRAMAÇÃO LINEAR E PROGRAMAÇÃO NÃO LINEAR

#### **Tathiana Cristina Lima Costa Peixoto**

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientada por:	
Aprovada por:	Prof°. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc
	Prof <sup>o</sup> . Tito Lívio Moitinho Alves, D. Sc
	Prof <sup>a</sup> . Ana Mehl, D. Sc
	Prof <sup>a</sup> . Heloísa Laias Sanches. D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2011

P379r Peixoto, Tathiana Cristina Lima Costa.

Reuso de Água: Comparação entre os Métodos DFA, Programação Linear e Programação Não Linear/ Tathiana Cristina Lima Costa Peixoto. – 2011. xviii, 128 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

1. Otimização. 2. Minimização de Água. 3. Programação Linear. 4. Programação Não Linear. 5. DFA (Diagrama de Fontes de Água). – Teses. I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título.

CDD: 628162

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter guiado meus passos todos estes anos.

Aos meus pais, Francisco e Sônia, pelo apoio e carinho incondicional ao longo deste e de todos os outros desafios de minha vida.

A minha irmã, Daniella, e meu irmão, Vinícius, por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu Carluxo, por ser a luz no meu caminho, pela força nas horas difíceis, por acreditar sempre em mim e me fazer feliz.

Aos melhores amigos que poderia encontrar na graduação, no mestrado, no trabalho e na minha vida: Juliana, minha dupla e amiga durante todas as disciplinas do curso; Alexandre, uma das pessoas mais inteligentes e mais engraçadas que conheço, sem a qual nossas noites de trabalho em grupo não teriam a menor graça; Léo, por ser nosso "guru" em MatLab e por ter uma das melhores gargalhadas que eu já escutei; Rafael, por ser a pessoa mais generosa, amável, educada, carinhosa e esforçada que poderia cruzar meu caminho. Amigos, apesar das noites mal dormidas, dos momentos de desespero e de cansado, nossa jornada em conjunto nos aproximou ainda mais. Sem vocês quatro, definitivamente, não consegueria chegar até aqui.

As minhas amigas Fernanda e Patrícia que, desde 2002, estão comigo nos melhores e piores momentos. Vocês sabem que fazem parte da minha família. Sempre.

A Chemtech, por me proporcionar um ótimo ambiente de trabalho, aprendizado sem igual e por me "liberar" algumas horas para me dedicar aos estudos. Um agradecimento especial para a Flávia David, que cuidou da primeira turma de mestrado *in company* com dedicação ímpar.

Ao meu orientador, Fernando Pellegrini, o único professor que consegueria entender meus horários malucos. Sempre prestativo e paciente.

#### **RESUMO**

PEIXOTO, Tathiana Cristina Lima Costa Reuso de água: Comparação entre os Métodos DFA, Programação Linear e Programação Não Linear. Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Ciência da Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

A água é um dos recursos naturais mais importantes, sendo indispensável à vida na Terra. Há anos atrás, indústrias emitiam enormes quantidades tóxicas de rejeitos sem qualquer tipo de tratamento, baseando-se no conceito de que os recursos hídricos constituíam uma fonte inesgotável. Entretanto, atualmente as fontes de água estão cada vez mais escassas, tornando-se um recurso valioso. Desta forma, esta crise mundial da água aliada às legislações ambientais cada vez mais rigorosas tem levado as indústrias a adotarem estratégias de gerenciamento do uso da água. Neste contexto, o reaproveitamento e a conservação da água surgem como uma importante ferramenta na estratégia de gestão de recursos hídricos. Através do reuso, reciclo ou regeneração, as indústrias encontram alternativas para a minimização do consumo de água na cadeia produtiva e para a diminuição dos efluentes descartados no meio. Várias metodologias foram e estão sendo desenvolvidas com este intuito. Este trabalho apresenta uma comparação entre métodos distintos utilizados para minimização do consumo de água em processos produtivos: o diagrama de fontes de água (DFA) e a otimização via programação linear (PL) e não linear (PNL) em uma indústria com grande potencial poluidor de águas do Estado do Rio de Janeiro: a indústria de refino de petróleo. Para realização dessas comparações, foi utilizada como estudo de caso uma refinaria de petróleo proposta por WANG e SMITH (1994a), onde a rede de água a ser otimizada é composta por três operações com elevado consumo de água dentro do processo produtivo de uma refinaria típica: a destilação a vapor, a hidrodessulfurização e a dessalinização. Como efluentes destas operações, estão presentes três contaminantes bastante comuns em uma refinaria: os hidrocarbonetos, gás sulfídrico (H2S) e sais. Como resultado, foi observado que houve uma redução de 19,8% no consumo de água bruta quando utilizada a técnica de DFA, 20,7% quando utilizada otimização via programação linear e 20,6% na aplicação de programação matemática via programação não linear. Essa diferença percentual relativamente pequena demonstra que os métodos produzem resultados finais equivalentes, fazendo com que a escolha entre um método e outro seja baseada, prioritariamente, nas vantagens e desvantagens inerentes à aplicação dos três procedimentos.

Palavras chave: otimização, minimização de água, programação linear, programação não linear, DFA (diagrama de fontes de água).

#### **ABSTRACT**

PEIXOTO, Tathiana Cristina Lima Costa. Water reuse: Comparison between WSD, Linear Programming and Nonlinear Programming Methods. Supervisor: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. Rio de Janeiro, 2011. Thesis (Master in Science). UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

Water is one of the most important natural resources in the world, being essencial to life on Earth. Some years ago, industries produced huge amounts of toxic waste without any treatment based on the concept that water resources were an inexhaustible source. Currently, however, water supplies are increasingly scarce, making it a valuable resource. Thus, the global water crisis and the strict environmental laws have led industries to adopt strategies for managing water use. In this context, reuse and water conservation emerged as importants tool in the management strategy of water resources. Reuse, recycling or reclamation come as alternatives for water minimization consumption and for the reduction of effluent disposed in the environment. Several methods have been and are being developed for this purpose. This work presents a comparison of different methods used to minimize water consumption in processes: Water Source Diagram (WSD) and optimization using linear programming (LP) and nonlinear programming (NLP) in an industry with great water pollution potential in the State of Rio de Janeiro: the industry of petroleum refining. To perform this comparison, a case study of an oli refinery proposed by Wang and Smith (1994) was used. The water network to be optimized consists of three operations with high water consumption within the production process of a typical refinery: steam distillation, hydrodesulfurization and desalination. There are three common contaminants present in these three operation efluents: hydrocarbons, hydrogen sulfide (H2S) and salts. By using the WSD technique, it was observed that there was a decrease of 19,8% in the consumption of raw water. The consumption decreases 20,7% when it was used linear programming and 20,6% with nonlinear programming. This relatively small percentage difference shows that the methods produce equivalent outcomes, making the choice between one method and another based primarily on the advantages and disadvantages observed during the application of the three procedures.

**Keywords:** optimization, water minimization, linear programming (LP), nonlinear programming (NLP), WSD (Water Source Diagram)

## **LISTA DE SIGLAS**

ANA - Agência Nacional de Águas

**CNRH** – Conselho Nacional de Recursos Hídricos

COPAM - Conselho Estadual de Política Ambiental

**DBO** – Demanda Bioquímica de Oxigênio

**DFA** – Diagrama de Fontes de Água

FAO – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

HDS - Hidrodessulfurização

**HC** – Hidrocarboneto

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IP – Integração de Processos

IPPS - Industrial Pollution Projection System

**MEN** – Mass Exchange Network

ONU - Organização das Nações Unidas

**OMS** – Organização Mundial de Saúde

PD – Programação Dinâmica

PNSB – Pesquisa Nacional de Saneamento Básico

PL – Programação Linear

PNL – Programação Não Linear

PLI - Programação Linear Inteira

PLIM – Programação Linear Inteira Mista

PNLIM – Programação Não Linear Inteira Mista

PRDEI - Environment Infrastructure Agriculture Division - Policy Research Department

STS – Sólidos Totais em Suspensão

RTM - Redes de Transferência de Massa

WAP - Waste/Wastewater Allocation Planning

**WADO** – Water Design Optimization

## **SUMÁRIO**

CAPÍTI	JLO 1: INTRODUÇÃO	19
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVO	19
1.2 I	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	20
CAPÍTI	JLO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	A ÁGUA: UM RECURSO FINITO	22
2.1.1	Disponibilidade da água	22
2.1	.1.1 Distribuição da água doce no mundo	24
2.1	1.2 Distribuição da água doce no Brasil	25
2.1.2	A água e a indústria	29
2.1	2.1 Aspectos Gerais	29
2.1	2.2 Processos industriais potencialmente poluidores	32
2.1	2.3 Consumo de água em uma refinaria de petróleo	
2.1	2.4 Os resíduos gerados em uma refinaria de petróleo	38
2.1	2.5 O impacto das restrições ambientais nas indústrias	40
2.1	2.6 Possibilidades de controles de poluição adotadas pelas indústrias	42
2.2	NTEGRAÇÃO DE PROCESSOS (IP)	45
2.2.1	Contextualização	45
2.2.2	Introdução a Integração de Processos	46
2.2.3	Métodos de IP baseados em teoria termodinâmica-heurística-evolutiv	a 49
2.2	.3.1 Conceito Geral	49
2.2	3.2 Métodos de Resolução	50
	2.2.3.2.1 Tecnologia Pinch	50
2	2.2.3.2.2 Diagrama de Fontes de Água (DFA)	50
	3.3 Histórico da evolução dos métodos baseados em teoria termodinân plutiva 51	nica- heurística
2.2	<ul><li>.3.4 Softwares comerciais para Integração de Processos baseados em Te</li><li>56</li></ul>	cnologia Pinch
2.2.4	Métodos de IP baseados em Programação Matemática	56

	2.2.4.1	Con	ceito Geral	56
	2.2.4.2	Mét	odos de Resolução	58
	2.2.4	.2.1	Programação Linear	58
	2.2.4	.2.2	Programação Não- Linear	60
	2.2.4	.2.3	Programação Linear Inteira Mista	61
	2.2.4	.2.4	Programação Não Linear Inteira Mista	62
	2.2.4	.2.5	Programação Binária	62
	2.2.4.3	Hist	órico da evolução dos métodos baseados em Programação Matemática.	62
	2.2.4.4 Matem		wares comerciais para Integração de Processos baseados em Programaç	
CAP	ÍTULC	3: (	O ESTUDO DE CASO – REFINARIA DE PETRÓLE	O. 69
3.1	MOT	IVAÇÃ	0	69
3.2	INFO	RMAÇ	ÕES DISPONÍVEIS	69
3.3	DESC	RIÇÃC	SUSCINTA DAS OPERAÇÕES	70
3.	3.1	Dessal	inização	70
3.	3.2	Destila	ıção	71
3.	3.3	Hidrod	lessulfurização	72
			MINIMIZAÇÃO DO USO DA ÁGUA E DA GERAÇÃO DA REFINARIA ATRAVÉS DE PROGRAMAÇÃO	O DE
				73
4.1	METO	ODOLO	OGIA	73
4.	1.1	Formu	lação da Função-Objetivo	73
4.	1.2	Formu	lação das restrições	73
4.	1.3	Escolh	a do método matemático	74
4.	1.4	Resolu	ção do problema	74
4.2	EQUA	ACION	AMENTO	74
4.	2.1	Equac	onamento da Função-Objetivo	74

4.2.2	Equacionamento das Restrições	75
4.2.	2.1 Limite de água nas correntes de reuso	75
4.2.	2.2 Balanço de água nas unidades	76
4.2.	2.3 Limite de entrada de contaminante nas correntes de reuso	77
4.2.	2.4 Limite de saída de contaminante nas correntes de reuso	79
4.2.	2.5 Limite da variação de contaminante nas correntes de reuso	80
4.2.	2.6 Balanço de massa estacionário dos contaminantes nas unidades	81
4.2.3	Escolha dos Métodos Matemáticos	82
•	Programação Não Linear (PNL)	83
•	Programação Linear (PL)	83
4.3 R	ESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO POR PNL	84
4.3.1	Implementação do Método de resolução por PNL no Matlab	87
4.3.	1.1 Resultados encontrados da otimização via PNL	88
4.4 R	ESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO POR PL	89
4.4.1	Implementação do Método de resolução por PL no Matlab	91
4.4.	1.1 Resultados encontrados da otimização via PL	92
4.5 R	EDE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	92
	ILO 5: MINIMIZAÇÃO DO USO DA ÁGUA E DA GERAÇ NTES DA REFINARIA ATRAVÉS DO DFA	•
5.1 N	1ETODOLOGIA	94
5.1.1	Escolha do contaminante de referência	94
5.1.2	Escolha da operação de referência	95
5.1.3	Relações de transferência e deslocamento	95
5.1.4	Divisão do problema em intervalos de concentração	96
5.1.5	Inclusão das operações de transferência de massa e das vazões limites	96
5.1.6	Inclusão da quantidade mássica de contaminantes por intervalo	97
5.1.7	Síntese da rede de transferência de massa	98
5.2 E	QUACIONAMENTO	99

5.2.1	Escolha do contaminante de referência	99
5.2.2	Escolha da operação de referência	99
5.2.3	Relações de transferência e deslocamento	100
5.2.3.1	l Relações de transferência	100
5.2.3.2	2 Deslocamento	100
5.2.4	Divisão do problema em intervalos de concentração	102
5.2.5	Inclusão das operações de transferência de massa e das vazões limites	103
5.2.6	Inclusão da quantidade mássica de contaminantes por intervalo	103
5.3 RES	OLUÇÃO	104
5.3.1	Síntese da rede de transferência de massa	104
5.3.1.1	l Primeiro Intervalo	104
5.3.1.2	2 Segundo Intervalo	105
5.3.1.3	3 Terceiro Intervalo	106
5.3.1.4	4 Quarto Intervalo	107
5.3.1.5	5 Quinto Intervalo	110
5.3.2	Resultados encontrados da minimização via DFA	111
5.4 RED	DE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	112
CAPÍTUL	O 6: CONCLUSÃO	113
CAPÍTUL	O 7: SUGESTÕES FUTURAS	114
REFERÊN	NCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
APÊNDIC	E 1 – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA PNL	120
APÊNDIC	E 2 – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA PL	124

## **ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1: Distribuição da água no planeta	. 22
Tabela 2: Problemas causados pela retirada em excesso de águas subterrâneas	. 24
Tabela 3: Distribuição da água doce em regiões dos continentes	. 25
Tabela 4: Composição média dos efluentes de uma refinaria	. 39
Tabela 5 Ferramentas comerciais para síntese de rede: Metodologia <i>Pinch</i>	. 56
Tabela 6 Ferramentas comerciais específicas para síntese de rede: Programação Matemática	. 68
Tabela 7 Ferramentas comerciais genéricas para síntese de rede: Programação Matemática	. 68
Tabela 8: Requisitos de processo das operações Destilação/HDS/Dessalinização	. 70
Tabela 9 Requisitos econômicos para a Refinaria	. 70
Tabela 10: Tabela de Oportunidades	. 75
Tabela 11 Restrições: Limites de água nas correntes de reuso	. 76
Tabela 12 Restrições: Balanço de água nas unidades	. 77
Tabela 13 Restrições: Limite de Entrada de Contaminantes nas correntes de reuso	. 78
Tabela 14 Restrições: Limite de Saída de Contaminantes nas correntes de reuso	. 79
Tabela 15 Restrições: Limite da Variação de Contaminantes nas correntes de reuso	. 80
Tabela 16 Balanço de Massa dos Contaminantes	. 81
Tabela 17 Resumo acerca da Linearidade/ Não-Linearidade do Problema de Otimização	. 83
Tabela 18 Correspondência entre as variáveis "originais" e adaptadas	. 84
Tabela 19 Adaptação de variáveis: Limites de água nas correntes de reuso	. 85
Tabela 20 Adaptação de variáveis: Balanço de água nas unidades	. 85
Tabela 21 Adaptação de variáveis: Limite de Entrada de Contaminantes nas correntes de reuso	. 85
Tabela 22 Adaptação de variáveis: Limite de Saída de Contaminantes nas correntes de reuso	. 85
Tabela 23 Adaptação de variáveis: Limite da Variação de Contaminantes nas correntes de reuso	. 86
Tabela 24 Adaptação de variáveis: Balanço de Massa dos Contaminantes	. 86
Tabela 25 Resultado: Otimização via PNL	. 88

Tabela 26 Correspondência entre as variáveis "linearizadas" não-lineares para o balanço de massa dos contaminantes	
Tabela 27 Adaptação de variáveis: Balanço de Massa dos Contaminantes com variáveis linearizada	as90
Tabela 28 Resultado: Otimização via PL	92
Tabela 29 Relações de transferência	100
Tabela 30 Tabela de Oportunidades com valores ajustados pelo deslocamento	102
Tabela 31 Resultado: DFA	112

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

Figura 1: Consumo de Água	19
Figura 1: Distribuição da água no planeta	23
Figura 3: Divisão Hidrográfica Nacional	26
Figura 4: Comparação entre potencial hídrico e população nas regiões brasileiras	27
Figura 5: Distribuicao da água superficial nas regiões brasileiras	27
Figura 5: Evolução no numero de cidades com sistema de tratamento básico no Brasil	28
Figura 6: Distribuicao espacial de cidades que possuem rede coletora no Brasil	29
Figura 7: Contribuição da indústria de Refino como potencial poluidor de água	34
Figura 8: Distribuição do consumo de água em refinaria típica	35
Figura 9: Esquema típico de tratamento de água em um refinaria	36
Figura 10: Esquemático de tratamento "End of pipe"	43
Figura 11: Esquemático de síntese de processo sem integração e com integração	45
Figura 12: Tratamento tipo "Segregação"	47
Figura 13: Tratamento tipo "Reuso"	47
Figura 14: Tratamento tipo "Regeração com Reuso"	48
Figura 15: Tratamento tipo "Regeração com Reciclo"	48
Figura 16: HDS típico	72
Figura 17: DFA: Divisão típica do problema em intervalos	96
Figura 18: DFA: Representação das operações e seus limites	97
Figura 19: DFA: Inclusão da quantidade mássica	97
Figura 20: Equacionamento DFA: Divisão do problema em intervalos de concentração	103
Figura 21: Inclusão das operações de transferência de massa e das vazões limite	103
Figura 22: Inclusão da quantidade mássica de contaminantes (kg/h ) por intervalo	103
Figura 23: Resultado DFA: Intervalo 1	104
Figura 24: Resultado DFA: Intervalo 2	105

Figura 25: Resultado DFA: Intervalo 3	. 107
Figura 26: Resultado DFA: Intervalo 4	. 109
Figura 27: Resultado DFA: Intervalo 5	. 110
Figura 28: Resultado DFA: Consumo mínimo de água bruta e ponto <i>Pinch</i>	. 111
Figura 29: Resultado DFA: RTM para máximo reuso	. 112

## **CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO**

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO E OBJETIVO

Durante muitos anos, a água foi tratada como um recurso infinito. Porém, o desperdício, o aumento da demanda e a contaminação dos recursos hídricos fez com que a escassez se tornasse uma realidade em diversas partes do mundo.

Apesar da parcela importante do consumo residencial, o setor industrial e agropecuário são os maiores consumidores de água. Segundo a FAO, Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação, a indústria é responsável por 22% do uso da água doce no mundo.

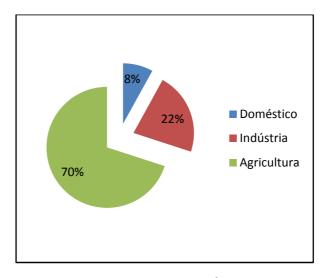


Figura 1: Consumo de Água

Fonte: FAO (2003)

Por estar dentre os setores que mais demandam água e contaminam os recursos hídricos, diversas tentativas de minimização do consumo de água e da geração de resíduos nas indústrias vêm sendo feitas ao longo dos últimos anos. As primeiras tentativas foram baseadas no tratamento *end of pipe*. Este tipo de tratamento baseia-se na remoção de poluentes liberados ao final dos processos produtivos, enquadrando-os aos padrões básicos exigidos pelos órgãos ambientais.

Entretanto, as regulamentações ambientais vêm ficando mais severas ao longo dos anos, através da implementação de uma série de medidas, tais como: cobrança pelo uso da água e pelo descarte de efluentes, padrões de emissão e de corpo receptor mais restritivo, crescentes aumentos nos custos para tratamento e disposição de resíduos sólidos e criação de novas leis que incentivam a minimização de resíduos. Estes fatores fazem das tecnologias de produção mais limpas e do reuso da água industrial os grandes filões do mercado ambiental para os próximos anos, em detrimento do tratamento dos resíduos gerados.

Há duas grandes vertentes dentre as tecnologias que possuem o reuso de água como mote principal: tecnologias termodinâmicas-heurísticas-evolutivas e tecnologias que utilizam a programação matemática para otimização e minimização de efluentes aquosos.

A metodologia *Pinch* e o DFA (Diagrama de Fontes de Água) são os principais exemplos de técnicas que se utilizam de teorias termodinâmicas e conhecimentos prévios adquiridos nos processos para minimização do consumo de água bruta em processos industriais. O segundo grande grupo utiliza-se de programação matemática (através de programação linear, não linear, binária, entre outras) para obtenção da síntese de rede através de otimização numérica.

Dada a importância do reuso para o setor industrial, o presente trabalho aplicará as metodologias do DFA e da otimização por programação linear e não linear para o caso de uma indústria de refino de petróleo. Com estas aplicações, pode-se comparar a eficiência de cada um dos métodos bem como as características de cada um deles. Ademais, podem ser observadas as dificuldades de implementação de cada metodologia, mostrando a tendência de utilização desses métodos para a indústria de refino.

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho de dissertação compreende seis capítulos. Segue, a seguir, um resumo do conteúdo dos próximos capítulos.

No capítulo 2 é apresentado um contexto geral sobre a escassez da água e o uso da água nas indústrias, com enfoque no consumo e nos rejeitos da indústria de refino de petróleo. São abordadas, também, as formas e técnicas de controle de poluição utilizadas no

setor industrial, principalmente a metodologia do DFA (Diagrama de Fontes de Água) e a otimização via programação matemática.

A apresentação do estudo de caso é feita no capítulo 3. Neste capítulo, são descritas as operações com alto consumo de água e geração de efluentes na indústria de refino, contemplando suas vazões e limites máximos admissíveis de contaminantes. São também apresentados os dados econômicos que serão utilizados para o desenvolvimento de modelos que objetivam a redução do custo do processo.

Os capítulos 4 e 5 tratam da aplicação das técnicas e dos resultados da minimização para o caso da utilização de programação matemática e DFA, respectivamente.

Já o capítulo 6 apresenta a comparação dos resultados das diferentes metodologias de reuso de água, focando nas vantagens e desvantagens de cada método. No capítulo 7 são sugeridos algus tópicos para complementação futura dos métodos e validação das conclusões apresentadas nesta dissertação.

## **CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2.1 A ÁGUA: UM RECURSO FINITO

## 2.1.1 <u>Disponibilidade da água</u>

A água é um recurso natural de valor inestimável. Mais do que um insumo indispensável à produção e um recurso estratégico para o desenvolvimento econômico, ela é vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm em equilíbrio os ecossistemas. É, ainda, uma referência cultural e um bem social indispensável à adequada qualidade de vida da população.

As águas que ocorrem na natureza formam a hidrosfera. A hidrosfera é composta por mares, rios, geleiras e porções subterrâneas e contêm cerca de 1,46 bilhões de quilômetros cúbicos de água (SHIKLOMANOV, 1998 apud BARROS, 2010), tornando-se a substância mais abundante do mundo.

Porém, do recurso hídrico mundial, estima-se que apenas cerca de 6% constitui água doce e, desta, menos de 0,3% é própria para o consumo e de fácil acesso. Por esta razão a ONU (Organização das Nações Unidas) qualifica a água como o "Petróleo do Século XXI". O volume e o percentual de distribuição da água no planeta estão representados na Tabela 1 e na Figura 2 a seguir.

Tabela 1: Distribuição da água no planeta

Tipo de reservatório	Volume (10 <sup>6</sup> Km <sup>3</sup> )	% do volume total
Oceanos e mares	1.370	94
Geleiras e neves eternas	30	2
Águas subterrâneas	60	4
Lagos e rios	0,2	< 0,01
Umidade nos solos	0,007	< 0,01
Biosfera	0,0006	-
Atmosfera	0,0130	-

Fonte: KARMANN, 2003 apud BARROS, 2010

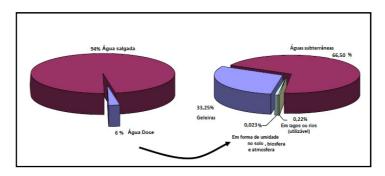


Figura 2: Distribuição da água no planeta

Fonte: KARMANN, 2003 apud BARROS, 2010

Como pode ser observado na Figura 2 e na Tabela 1 anteriores, a porção de água doce forma predominantemente as geleiras e águas subterrâneas. A utilização de águas das geleiras tem seu uso limitado pelo custo ainda excessivo do transporte até as regiões consumidoras.

A denominação de água subterrânea compreende toda água que corre abaixo da superfície de uma determinada área (AMORIM, 2005). Por sua disponibilidade permanente e por seu volume ser muito superior ao das águas doces superficiais, a água subterrânea é um importante recurso natural, sendo freqüentemente utilizada para abastecimento doméstico, para irrigação em áreas rurais e para fins industriais (TUNDIZI, 2003 apud AMORIM, 2005). Porém, como a renovação das águas subterrâneas se dá de maneira lenta, deve-se atentar que a exploração dos aqüíferos deve ser efetuada de maneira sustentável a fim de se evitar a sua exaustão.

Segundo Amorim (2005), alguns problemas já vem sendo observados devido à exploração em excesso das águas subterrâneas, como por exemplo, salinidade do rio Colorado (EUA) aumentada, contaminação de água doce com água salobra na Índia, rebaixamento da superficie do solo no México, entre outros. A Tabela 2 a seguir apresenta algumas conseqüencias da retirada em excesso de águas subterrâneas em algumas localidades do mundo:

Tabela 2: Problemas causados pela retirada em excesso de águas subterrâneas

Local	Consequências
Rio Colorado (EUA)	Consumo excessivo produz déficit de 5%. O rio Colorado tem salinidade aumentada. Lençol freático baixou em regiões próximas a Tucson e Phoenix
High Plains (EUA)	O aqüífero Ogallala, que supre água de irrigação para estas regiões, está diminuindo e, em algumas áreas, já perdeu 50% do volume de água
Norte da China	Retiradas de água subterrânea excedem a recarga. Em Pequim, excedem em 25%. Em alguns locais, o lençol freático sofreu reduções de 1 a 4m por ano.
Tamil Nadu, Índia	Excesso de água retirada para irrigação causou queda nos volumes dos aqüíferos em regiões costeiras, contaminando suprimento de água doce com água salobra.
Cidade do México, Pequim, China, Central Valley, Califórnia, Houston, Galveston, Texas	Excesso de retirada de águas superficiais causou compactação de aquiferos e rebaixamento do nível da superfície do solo, danificando ruas, edifícios, tubulações e poços.
Califórnia, EUA	Águas de Owens Valley e da bacia hidrográfica do Mono Lake foram derivadas para o suprimento de usuários do sul do Estado. O Owens Lake secou e a superfície do Mono Lake diminuiu 1/3.

Fonte: KARMANN, 2003 apud AMORIM, 2005

#### 2.1.1.1 Distribuição da água doce no mundo

A elevada disponibilidade de água no globo relatada acima estimulou uma política de desperdício dos recursos hídricos em diversas partes do mundo. Segundo Amorim (2005), este cenário contribui para que existam cerca de 300 áreas de *stress* hídrico no mundo.

Atualmente, mais de 1 bilhão de pessoas no mundo não têm água suficiente para suprir às suas demandas domésticas, que segundo a Organização Mundial de Saúde - OMS - é de 200 litros/dia. Estima-se que, em 30 anos, haverá 5,5 bilhões de pessoas vivendo em áreas com moderada ou elevada escassez de água (BARROS, 2010).

BARROS (2010) esclarece que os três principais problemas que agravam o quadro de disponibilidade hídrica mundial são: (i) a degradação dos mananciais; (ii) o aumento exponencial e desordenado da demanda; (iii) o descompasso entre a distribuição das disponibilidades hídricas e a localização das demandas, pois as águas estão distribuídas de forma heterogênea, tanto no tempo como no espaço geográfico.

Sobre o aumento da demanda, estima-se que o crescimento populacional aumentou três vezes no decorrer do século XX, passando de 2 para 6 bilhões de habitantes. Nesse mesmo período, a demanda de água aumentou sete vezes, isto é, passou de 580 km³/ano para aproximadamente 4.000 km³/ano. Esses dados tornam-se relevantes na medida em

que é previsto que a população mundial estabilize-se, por volta do ano 2050, entre 10 e 12 bilhões de habitantes, o que representa cerca de 5 bilhões a mais que a população atual (OMM/UNESCO, 1997 apud BARROS, 2010).

Nesse quadro de indisponibilidade de água doce, constata-se que a escassez hídrica já está instalada na Arábia Saudita, Argélia, Barbados, Bélgica, Burundi, Cabo Verde, Cingapura, Egito, Kuwait, Líbia, Jordânia e Tailândia. A escassez poderá ocorrer, em médio prazo, na China, Estados Unidos, Etiópia, Hungria, México, Síria e Turquia (BARROS, 2010).

Tabela 3: Distribuição da água doce em regiões dos continentes

Região	% dos recursos mundiais
América do Sul	28,3
Sul e Leste da Ásia	26,8
América do Norte	15,2
Leste da Europa	10,2
África	9,0
Oeste e Centro da Europa	5,0
Oceania	2,1
América Central e Caribe	1,8
Oriente Médio	1,1
	0,6

Fonte: FAO, 2003 apud VALLE, 2005

## 2.1.1.2 Distribuição da água doce no Brasil

Como conseqüência direta de sua localização com clima predominantemente tropical (apenas 10% do território brasileiro possui condição climática tropical semi-árida e 7% de sua área está localizada abaixo do Trópico de Capricórnio), 90% do território nacional possui precipitação pluviométrica variando entre 1.000 e 3.000 mm/ano. Este fato, aliado às condições geológicas favoráveis — o território nacional é formado predominantemente de rochas cristalinas e sedimentares — tornam o Brasil possuidor de uma das maiores redes de rios perenes do mundo (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2002 apud AMORIM, 2005).

Segundo Amorim (2005), a rede hidrográfica brasileira é composta por três grandes bacias e dois complexos hidrográficos: a bacia do Amazonas, a bacia do Tocantins, a bacia do São Francisco, o complexo do Prata (que compreende as bacias do Alto Paraguai, Paraná e Uruguai) e o complexo do Atlântico (subdividido em Atlântico Norte, Nordeste, Leste 1, Leste 2 e Sudeste).

A Figura 3 abaixo representa a Divisão Hidrográfica Nacional, instituída pelo CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos – na Resolução n<sup>0</sup> 32 publicada em 15 de outubro de 2003. Esta divisão teve por intuito orientar, fundamentar e implementar o Plano Nacional de Recursos Hídricos:



Figura 3: Divisão Hidrográfica Nacional

Fonte: CNRH, Resolução n<sup>0</sup> 32

O Brasil, mesmo detendo a maior bacia hidrográfica do mundo (12% da água doce do planeta), vive sérios problemas relativos à escassez deste recurso. Um aspecto relevante que contribui para esta escassez é a má distribuição da população dentro do nosso território. Em nosso país, 81,2% da população vivem em áreas urbanas, sendo que deste valor, aproximadamente 40% encontra-se concentrada em 22 regiões metropolitanas (MIERZIWA; HESPANHOL, 2005).

Apesar da maior parte da população estar localizada nestas regiões, a disponibilidade hídrica não é compatível à demanda. A região Sudeste possui população de cerca de 72.430.000 habitantes, entretanto possui apenas aproximadamente 4.500 m³/ano. hab de disponibilidade hídrica específica. Já na região Norte, esta situação se inverte: possui uma disponibilidade hídrica de 285.592 m³/ano. hab para uma população estimada de 12.900.00 habitantes (MIERZIWA; HESPANHOL, 2005).

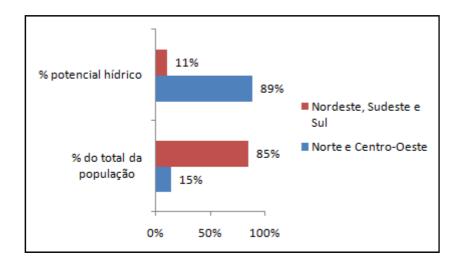


Figura 4: Comparação entre potencial hídrico e população nas regiões brasileiras

Fonte: Construção própria baseado em Barros (2010)

Segue na Figura 5 a distribuição da água superficial no Brasil, onde podemos verificar a grande concentração nas regiões Norte e Centro-oeste.

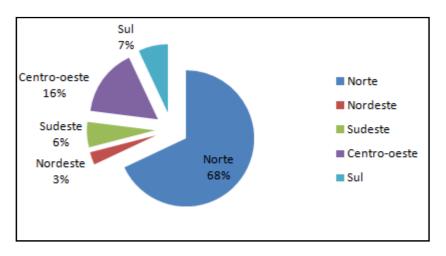


Figura 5: Distribuição da água superficial nas regiões brasileiras

Fonte: AMORIM (2005)

Porém, não é apenas à péssima distribuição de águas brasileiras que se debita a escassez. Mesmo nas regiões secas do Nordeste do país, onde se concentram apenas 3% das disponibilidades hídricas, as águas seriam suficientes não fossem dois graves problemas: a falta de gerenciamento adequado e a contaminação de corpos hídricos e mananciais (PESSOA; QUEIROZ, [s/d]).

O crescimento das cidades não se deu de forma planejada, fazendo com que os serviços de coleta e tratamento de esgoto sejam insuficientes. A população brasileira produz, em média, 8,4 bilhões de litros de esgoto por dia (SPILZCOVSKY, 2009). Segundo a Pesquisa Nacional de Saneamento Básico divulgada em agosto de 2010 (PNSB 2008) pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) apenas 44% dos domicílios do país possuem acesso a rede geral de esgoto. A Figura 6 a seguir compara as duas ultimas pesquisas que retratam o saneamento básico no país realizado pelo IBGE:

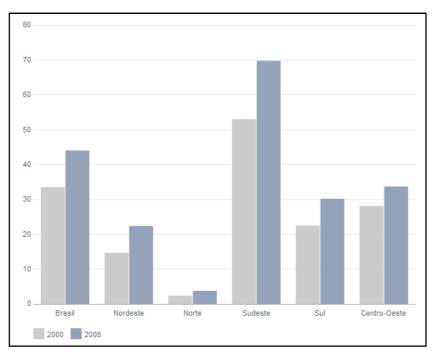


Figura 6: Evolução no numero de cidades com sistema de tratamento básico no Brasil

**Fonte: IBGE (2010)** 

A Figura 7 abaixo representa essa distribuição espacial das cidades que possuem rede coletora de esgoto sanitário:

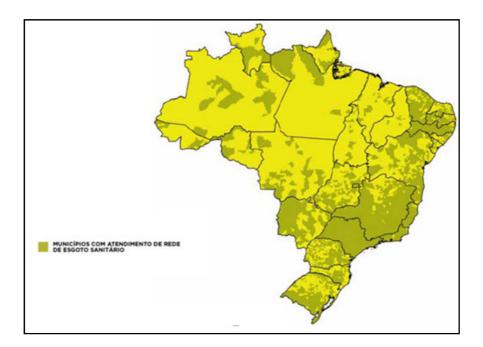


Figura 7: Distribuição espacial de cidades que possuem rede coletora no Brasil

**Fonte: IBGE (2010)** 

Mesmo o levantamento mostrando que houve evolução comparando-se os anos 2000 e 2008, a situação da coleta de esgoto no país ainda é preocupante. Ainda segundo a própria PNSB, menos de 1/3 (apenas 28,5%) do esgoto gerado nas cidades que possuem rede coletora no país é tratado. O restante é despejado sem nenhum cuidado no meio ambiente, contaminando solo, rios, mananciais e praias, além de causar danos diretos à saúde da população.

## 2.1.2 A água e a indústria

## 2.1.2.1 Aspectos Gerais

Em sua forma natural, isto é, sem a presença de contaminantes ou impurezas, a água é inodora, insípida e incolor. O conceito de impureza de uma água tem significado relativo, pois deve ser analisado o seu uso. Por exemplo, aquela destinada a uso doméstico não deve apresentar gosto ou cheiro, já a usada numa caldeira de indústria, este fator não é relevante.

Para caracterizar uma água, são determinados diversos parâmetros, os quais representam as suas características físicas, químicas e biológicas. Esses parâmetros são indicadores da sua qualidade e são de extrema importância para a determinação do tipo de

pré-tratamento requerido pela fonte de água escolhida. Os principais indicadores de qualidade da água serão discutidos a seguir, separados sob os aspectos físicos, químicos e biológicos.

#### Parâmetros Físicos

Segundo FARIA (2004), gosto, odor, cor e turbidez são controladas em redes de abastecimento público devido à potabilidade da água e também em indústrias de refrigerantes, processamento de alimentos e têxteis. O gosto e o odor são causados pela presença de compostos químicos voláteis e matéria orgânica em decomposição. A cor é causada por minerais como o ferro e manganês, por material orgânico e por efluentes coloridos de indústrias. A turbidez é causada pelo conjunto de partículas em suspensão e é indesejável a inúmeros processos industriais.

## • Parâmetros Químicos

Ainda segundo a autora (FARIA, 2004), os muitos compostos químicos presentes na água podem ser de origem natural ou industrial, podendo ser benéficos ou prejudiciais, dependendo da composição e concentração em que estão presentes. O ferro e o manganês podem oxidar e formar depósitos em tubulações e equipamentos. As águas "duras" podem formar incrustações em caldeiras e outros equipamentos.

## Parâmetros Biológicos

Os coliformes indicam a presença de microorganismos patogênicos. Como é encontrado em grande quantidade nas fezes humanas, quando encontrados na água, significa que a mesma recebeu esgotos domésticos. As algas em excesso podem causar alguns inconvenientes, como: sabor, odor, toxicidade, turbidez e cor.

Como já dito, o grau de qualidade da água é definido a partir destes parâmetros. As exigências de qualidade da água variam de modo significativo, conforme se segue (FIESP/CIESP, [s/d] apud AMORIM, 2005):

- Consumo humano: água potável, atendendo às características estabelecidas pela Portaria n<sup>0</sup> 518 – Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano - do Ministério da Saúde em 25/03/2004;
- Matéria-prima: a qualidade varia em função do uso. Tem como principal objetivo a proteção da saúde dos consumidores finais e/ou a garantia da qualidade do produto final;
- Fluido auxiliar: a qualidade também varia em função do uso;
- Geração de energia: No aproveitamento de sua energia potencial ou cinética há apenas limitação quanto à quantidade de sólidos capazes de danificar os dispositivos usados para geração de energia. Já para seu aproveitamento na geração de energia térmica, o grau de qualidade é função do equipamento de geração de vapor e conversão de energia esperada, podendo atingir alto grau de pureza;
- Fluido de aquecimento/resfriamento: para utilização da água para aquecimento (na forma vapor), a exigência de qualidade da água é alta. Já para a utilização da água como fluido de resfriamento, o grau de qualidade é menos restritivo, devendo-se levar em conta apenas a proteção e a vida útil dos equipamentos com os quais a água entrará em contato.

Um dos setores que mais alteram as características físicas, químicas e biológicas da água é o setor industrial. Em seu processo produtivo, as indústrias liberam várias substâncias (em grandes concentrações e graus de toxicidade distintos) que as tornam um dos maiores causadores de contaminação ambiental para a água.

Além de ser esse agente de geração de efluentes em grande escala, a água é uma das matérias-primas mais consumidas em nível industrial. Entre as aplicações mais comuns da água nas indústrias, têm-se:

- Consumo humano em ambientes sanitários e em fins potáveis na fábrica como, cozinhas, refeitórios, vestiários, bebedouros, equipamentos de segurança (por exemplo, lava-olhos), entre outros;
  - Solvente;
  - Lavagem de equipamentos;
  - Lubrificação de máquinas;
- Agente de transferência térmico, tais como em sistemas de resfriamento (torres de resfriamento) ou aquecimento (caldeiras);
- Matéria-prima: com a água sendo incorporada ao produto final, a exemplo do que ocorre nas indústrias de refrigerantes e cervejas, de produtos de higiene pessoal e limpeza doméstica, de cosméticos, de alimentos em conserva e fármacos, em diluições, em fermentações, etc.;
  - Transporte pneumático.

#### 2.1.2.2 Processos industriais potencialmente poluidores

Pode-se definir o potencial poluidor de uma indústria como o risco que um estabelecimento tem de, sem praticar qualquer controle ambiental, causar dano ambiental, independentemente do seu porte. Em outras palavras, o potencial poluidor é a capacidade da atividade industrial de gerar despejos que venham a se tornar agentes provocadores, direta e indiretamente, de poluição (MORENO 2005).

O Industrial Pollution Projection System — IPPS, Environment Infrastructure Agriculture Division - Policy Research Department — PRDEI, do Banco Mundial, é um sistema proposto, em países desenvolvidos, para estimativa de poluição industrial, de seu impacto ao bem-estar e do custo de abatimento da poluição usando dados disponíveis da indústria e dos censos em países em desenvolvimento. O sistema combina parâmetros de intensidade de poluição (que mede a poluição por unidade de atividade industrial) com indicadores da produção industrial. A intensidade de poluição é obtida através de coeficientes de emissão expressos em termos de poluição por unidade de número de empregados, ou por valor adicionado, ou por valor de produção (HETTIGE et al., 1995 apud MORENO, 2005). No caso do Brasil, o número de empregados é a medida industrial mais fácil de ser obtida e utilizada, além de estar disponível para praticamente todas as indústrias em funcionamento no país.

Entre os parâmetros de poluição que integram o modelo IPPS para a água estão: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Sólidos Totais em Suspensão (STS), Tóxicos na água e Metais Tóxicos na Água.

Baseando-se na pesquisa destes parâmetros, Moreno (2005), em sua tese de mestrado intitulada "Estimativa do potencial poluidor nas indústrias: O caso do Estado do Rio de Janeiro" levantou os segmentos industriais que são os principais poluidores dos recursos hídricos do Estado do Rio de Janeiro. Nesta pesquisa, dentre as indústrias com maiores emissões poluidoras para a água, destacaram-se:

- Indústria de alimentos e bebidas;
- Indústria de refino de petróleo;
- Indústria química;
- Indústria metalúrgica;
- Indústria de borracha e plástico;
- Indústria de celulose e papel.

Segundo a autora, as divisões de metalúrgica, borracha e plástico, refino de petróleo e celulose e papel contribuem, em conjunto, com **14%** da DBO no estado do Rio de Janeiro.

A indústria de alimentos e bebidas em conjunto com refino de petróleo soma **12%** das emissões de STS na água.

A contaminação por tóxicos é avaliada considerando-se os seguintes componentes: amônia, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianetos, cobre, cromo hexavalente, índice de fenóis, mercúrio, nitritos e zinco. Em função das concentrações observadas, a contaminação é caracterizada como baixa, média ou alta. A denominação "baixa" refere-se à ocorrência de concentrações iguais ou inferiores a 20% do limite da classe de enquadramento do trecho do curso d'água na respectiva estação de amostragem, conforme padrões definidos pelo Conselho Estadual de Política Ambiental — COPAM na Deliberação Normativa N° 10/86. A contaminação dita "média" refere-se à faixa de concentrações entre 20% a 100% do limite mencionado, enquanto que a "alta" é superior a 100% do mesmo (MELO, 2005). Segundo Moreno (2005), a divisão de indústrias químicas e de refinaria contribui com 73% potencial tóxico no estado do Rio de Janeiro.

Já no que tange o parâmetro de metais tóxicos na água, a indústria de refino de petróleo contribui em **7**% para o potencial poluidor do Rio de Janeiro. Segue abaixo uma

figura (Figura 8) contendo a contribuição dos principais parâmetros do modelo IPPS para o caso do segmento industrial de refino de petróleo no estado do Rio de Janeiro

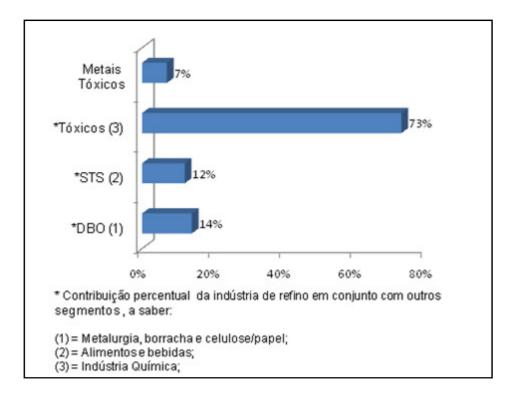


Figura 8: Contribuição da indústria de Refino como potencial poluidor de água

Fonte: Construção própria baseada em Moreno (2005)

Esta análise dos parâmetros de poluição que integram o modelo IPPS realizada por Moreno (2005) torna evidente a contribuição da indústria de refino de petróleo como um segmento potencialmente poluidor de águas do Estado do Rio de Janeiro. Este foi um dos motivos que levaram este segmento industrial a ser escolhido como caso-base no presente trabalho. Os demais motivos serão levantados nos itens subseqüentes.

#### 2.1.2.3 Consumo de água em uma refinaria de petróleo

Como visto no item anterior (Item 2.1.2.2), a indústria de refino de petróleo constitui um processo industrial potencialmente poluidor de águas. Além disso, as refinarias são grandes consumidoras de água, gerando, em contrapartida, grandes quantidades de despejos líquidos, alguns de difícil tratamento (MARIANO, 2001).

O uso da água em uma refinaria de petróleo é de vital importância para o bom funcionamento de todas as unidades de processo existentes dentro de uma refinaria. A demanda de água em uma refinaria de petróleo é intensa. Segundo Faria (2004), o consumo de água em uma refinaria é de aproximadamente 1m³ de água para cada 1m³ de petróleo processado. A água é empregada principalmente para:

- Resfriamento de produtos e correntes intermediárias;
- Combate e prevenção a incêndios;
- Lavagem e diluição de sais;
- Lavagem de equipamentos e pisos;
- Geração de vapor de água;
- Condensação do vapor de água utilizada na geração de energia elétrica ou no acionamento de máquinas;
  - Preparo e diluição de produtos químicos.

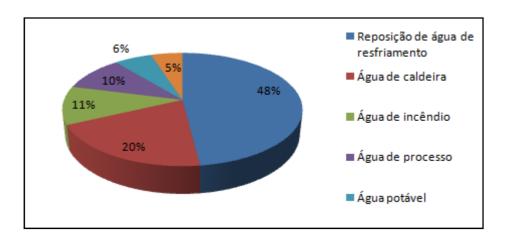


Figura 9: Distribuição do consumo de água em refinaria típica

Fonte: Amorim (2005)

Como é salientado na Figura 9, a principal função da água em uma refinaria é para resfriamento e o uso de circuitos de resfriamento fechados, que promove a recirculação dessas águas, pode reduzir a quantidade de água captada em mais de 90 %, assim como também acarretará a redução da quantidade de efluentes produzidos (MARIANO, 2001).

Depois do uso para resfriamento, o segundo principal uso de água nas refinarias é a alimentação das caldeiras. O vapor gerado pelas caldeiras é utilizado nos processos de

retificação com vapor *("stripping")* e destilação. Como o vapor entra em contato direto com as frações do petróleo, o condensado resultante de tais operações pode ser contaminado (MARIANO, 2001).

Em virtude da demanda de água ser muito grande, a captação de uma refinaria, geralmente, é feita diretamente da natureza, através de rios, barragens, lagoas, aqüíferos subterrâneos e oceanos. Estas fontes, normalmente, possuem impurezas que podem interferir em alguns processos, colocando em risco a refinaria como um todo (FARIA, 2004). Desta forma, normalmente as refinarias possuem sistemas próprios de tratamento de água compostos, basicamente, por duas etapas: a primeira etapa é destinada a remoção dos sólidos suspensos e a segunda etapa para a remoção dos sólidos dissolvidos (AMORIM, 2005).

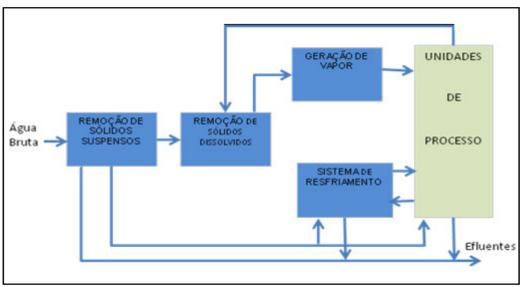


Figura 10: Esquema típico de tratamento de água em uma refinaria

Fonte: Amorim (2005)

O uso da água numa refinaria de petróleo se dá nas mais variadas aplicações, o que implica que nem todos os usos necessitam de água com a mesma qualidade. Para que não ocorram demasiados gastos tratando toda a água a uma qualidade que atenda a todos os processos, as refinarias, normalmente, adotam tratamentos que condicionam a água em diferentes classes. Entre as possíveis classes, as mais encontradas são (FARIA, 2004):

- Água bruta: água sem tratamento que é enviada para os reservatórios de água bruta da refinaria. É utilizada basicamente como afluente para tratamento, água para reposição do sistema de água de resfriamento e como água de combate a incêndio;
- Água industrial ou água de serviço: água clarificada usada para limpeza de equipamentos, preparo de soluções e acionamento de equipamentos;
- Água potável: água para consumo humano em bebedouros, copas, vestiários e refeitórios;
- Água de refrigeração de maquinas: água que tem por finalidade manter os circuitos de água de resfriamento de mancais, amostradores, óleos de turbina, compressores a ar, entre outros, dentro de uma faixa de temperatura;
- Água de resfriamento: água que tem a finalidade de fornecer água resfriada às unidades de processo e à casa de força da refinaria, onde é utilizada para resfriamento de produtos e equipamentos;
- Água desmineralizada: água de alta pureza utilizada para geração de vapor. Usa-se vapor nas destilações atmosféricas e à vácuo, coqueamento, hidrocraqueamento, hidrotratamento, alquilação, dessalgação, adoçamento, viscorredução, etc. (BAGAJEWICZ, 2000 apud FARIA, 2004).

O conhecimento desta demanda de água dentro de uma refinaria típica relatada neste tópico nos propicia verificar operações com grande consumo de água dentro do processo produtivo. Tal conhecimento embasa a escolha do problema estudado por Wang e Smith (1994a) que será usado como estudo de caso neste trabalho, pois mostra que as operações (destilação, dessalinização e hidrodessulfurização) escolhidas pelos autores são representativas da realidade do consumo de uma refinaria. Isto é, representam operações unitárias enquadradas dentro das atividades que mais demandam insumos hídricos no processo produtivo de refino.

#### 2.1.2.4 Os resíduos gerados em uma refinaria de petróleo

Os efluentes hídricos gerados nas refinarias variam grandemente em quantidade e em qualidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria em questão, e da forma de operação dessas unidades (MARIANO, 2001).

De um modo geral, as refinarias geram uma quantidade de efluentes líquidos que é relativamente proporcional às quantidades de óleo refinado. No caso do Brasil, as refinarias do sistema Petrobras geram entre 0,40 e 1,60 m3 efluente/ m3 óleo refinado na planta. Este fator é menor para as refinarias de maior capacidade de refino, assim como para aquelas mais recentemente construídas (MARIANO, 2001).

Os principais poluentes encontrados nos efluentes líquidos das indústrias petroquímicas podem ser classificados como: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos e compostos orgânicos. Os metais pesados, gases dissolvidos, poluentes biológicos e radioativos aparecem com menor intensidade nesses efluentes (MUSTAFA, 1998 apud FARIA, 2004). Segundo Faria (2004), alguns destes principais contaminantes encontrados nos resíduos líquidos de uma refinaria são:

- Hidrocarbonetos livres e emulsionados;
- Fenóis, incluindo metil e dietil fenóis;
- Mercaptanas;
- Sulfetos;
- Amônia.

Os efluentes aquosos de uma refinaria de petróleo diferem muito entre si, tanto em relação ao seu teor de contaminação, quanto ao tipo de contaminante. Este fato é evidenciado pela Tabela 4 abaixo, que contém uma composição média dos efluentes na refinaria:

Tabela 4: Composição média dos efluentes de uma refinaria

Parâmetro	Faixa (mg/L)
DBO	150-250
DQO	300-600
Fenóis	20-200
Óleos	100-300 (5000 na borra de fundo de tanque)
Benzeno	1-100
Benzo(a)pireno	1-100
Cromo	0,1-100
Chumbo	0,2-10
Resíduos Sólidos	3 – 5Kg/ton. de petróleo cru processado

**Fonte:** FARIA 2004, p.16

Segundo Faria (2004), dentre todas as operações de uma refinaria que geram os efluentes aquosos, existem algumas que são de fundamental importância, seja pela quantidade gerada ou pelas características inerentes. Entre as principais fontes pode-se citar: purga da água de resfriamento, purga da caldeira, *strippers*, drenagem das dessalgadoras, torres de destilação, HDS, sistemas de condensado, retrolavagem dos filtros de areia, drenagens de tanques, etc.

Por os efluentes possuírem características tão distintas, o sistema de coleta de resíduos dentro de uma refinaria não é homogêneo. Ele é dividido de acordo com as propriedades físico-químicas dos rejeitos, a saber:

- Sistema de águas contaminadas: canaletas a céu aberto que recebem drenagens de tanques, vazamento de tubovias, entre outros;
- Sistemas de águas pluviais: canaletas a céu aberto que recebem apenas águas pluviais, isentas de hidrocarbonetos. Por isso, estas canaletas são, freqüentemente, descartadas diretamente na fonte de captação de água bruta;

- Sistema de esgoto oleoso: as linhas deste sistema são, geralmente, enterradas. Escoam por este sistema drenagem de águas oleosas vindas de unidades de processo ou utilidades, parques de bombas, tanques de petróleo e vasos separadores;
- Sistema de esgoto sanitário: as linhas deste sistema são subterrâneas e coletam os efluentes de esgotos e sanitários.

Assim como o conhecimento das etapas que mais consomem água em uma refinaria de petróleo (disposto no item 2.1.2.3) embasa o uso das operações de dessalinização, HDS e destilação propostas por Wang e Smith (1994a) como bons casos-base (por constituírem operações que necessitam de grande demanda de água), a verificação dos principais resíduos desprendidos em uma refinaria também corrobora para a validação deste estudo de caso, pois torna possível verificar que os efluentes descritos no caso relatado por Wang e Smith (1994a) - hidrocarbonetos, sulfetos e sais - constituem rejeitos típicos de uma refinaria.

### 2.1.2.5 O impacto das restrições ambientais nas indústrias

Prevenir e controlar a poluição decorrente do funcionamento das indústrias é um dos mais delicados dilemas de nossa civilização. A indústria é o alicerce do desenvolvimento econômico de nossa sociedade capitalista, impulsionando as mais diversas atividades. Contudo, este desenvolvimento se deu, muitas vezes, à custa de enormes impactos ambientais.

Durante nosso desenvolvimento industrial, nunca houve uma grande preocupação com a captação e preservação da água, com exceção nos setores industriais os quais utilizam a água como matéria-prima ou nos quais a qualidade inerente influencia diretamente o produto final.

Porém, atualmente, as indústrias apresentam maior interesse na preservação da água e na minimização de danos ao meio ambiente, sobretudo motivados pelas recentes políticas federais e estaduais sobre o gerenciamento dos recursos hídricos. Os órgãos

regulamentadores têm visado a minimizar os impactos nos corpos d'água através de mecanismos que forçam os consumidores a captarem somente a quantidade necessária de água (evitando, assim, o desperdício), e os poluidores a lançarem efluentes em menor quantidade e em conformidade com os padrões. Tais mecanismos envolvem a cobrança pelo uso da água e também pelo lançamento nos corpos receptores, fazendo com que a água passe a ser reconhecida como um recurso hídrico - semelhante aos recursos minerais quando utilizados economicamente (MELO, 2005).

No Brasil, esta política de atribuição de valor econômico a água e uma série de outras regulamentações dos recursos hídricos estão presentes na Lei da Política Nacional de Recursos Hídricos n<sup>o</sup> 9433/97, também conhecida com Lei das Águas. Em julho de 2000 foi criada a Agência Nacional de Águas (ANA) com o intuito de implementar as regulamentações da Lei das Águas.

Segundo MACHADO (2003, apud MELO, 2005), o Plano de Recursos Hídricos tem como conteúdo mínimo:

- Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos;
- Análise de alternativas de crescimento demográfico, de evolução de atividades produtivas e de modificações dos padrões de ocupação do solo;
- Balanço entre disponibilidades e demandas futuras dos recursos hídricos, em quantidade e qualidade, com identificação de conflitos potenciais;
- Metas de racionalização de uso, aumento da quantidade e melhoria da qualidade dos recursos hídricos disponíveis;
- Medidas a serem tomadas, programas a serem desenvolvidos e projetos a serem implantados, para o atendimento das metas previstas;
- Prioridades para outorga de direitos de uso de recursos hídricos;
- Diretrizes e critérios para a cobrança pelo uso dos recursos hídricos;
- Propostas para a criação de áreas sujeitas à restrição de uso, com vistas à proteção dos recursos hídricos.

Resumindo, esta legislação tem o intuito de conservar e recuperar os recursos hídricos e melhorar a qualidade da água que chega à população, buscando dotar a água de

valor econômico, como um instrumento de gestão e como instrumento econômico a ser aplicado para os usos quantitativo e qualitativo (SANTOS, 2002 apud FARIA, 2004).

Segundo FARIA (2004), as implementações das cobranças já se iniciaram. Desde julho de 2002, cerca de 6 mil indústrias e companhias municipais de saneamento de 180 cidades de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais já estão pagando pela água que utilizam em duas situações diferentes: poluidores e usuários. O insumo custa R\$ 0,02 por metro cúbico captado e devolvido sujo ou R\$ 0,008 por metro cúbico de água captada e devolvida tratada. As empresas que não pagarem a taxa são multadas em até R\$ 10 mil por dia, com base na Lei das Águas, de 1997. O projeto adota o princípio "poluidor-pagador": quem polui mais, paga mais.

#### 2.1.2.6 Possibilidades de controles de poluição adotadas pelas indústrias

O resultado da implantação das restrições ambientais poderia representar um aumento nos custos de produção para o setor industrial. Assim, com o intuito de se evitar dificuldades em termos competitivos, especialmente no cenário globalizado em que vivemos, uma vez que não se podem repassar custos aos produtos finais, a indústria deve buscar alternativas para a minimização do consumo de água, redução da contaminação das correntes de processo e atendimento à legislação ambiental cada vez mais rigorosa. Dentre as alternativas podemos citar:

i. Eliminação de desperdícios e pequenas mudanças nos procedimentos operacionais visando à diminuição de sua demanda inerente dos recursos hídricos:

É geralmente a primeira tentativa de uma empresa, pois apresenta algumas alternativas que demandam baixo custo de investimento. Como exemplo de ações comumente adotadas para redução do desperdício na operação tem-se: substituição de equipamentos obsoletos, colocação de gatilhos em mangueiras, melhoria da eficiência energética do processo, aperfeiçoamento do controle de purga, entre outros.

Outro fator que se mostra bastante eficiente é o investimento no treinamento dos operadores através de um programa de conscientização ambiental e conservação do meio ambiente. A adoção destas medidas, além de benéfica ao meio ambiente, pode trazer ganhos econômicos às empresas que as adotam. Isso porque as empresas que garantem uma política ambiental apropriada (empresas com os chamados "selos verdes") costumam

ter sua competitividade aumentada pelo fato de possuírem a sustentabilidade ambiental dentro de seus objetivos.

ii. Tratamento de final de linha que consiste na readequação do efluente para posterior descarte.

Constituem as chamadas tecnologias "end of pipe". Este tipo de tratamento começou a ser usado na década de 70 e consistiu na primeira forma de controle de poluição dos recursos hídricos do setor industrial. O efluente é previamente tratado antes do descarte final. Como exemplo de tratamento prévio anterior ao descarte tem-se a incineração, a digestão biológica, entre outros.

Nesta abordagem, as correntes de efluentes provenientes de cada unidade eram reunidas e destinadas às unidades para tratamento que, através de diversos processos físicos, químicos e biológicos, reduziam as concentrações dos contaminantes em quantidades aceitáveis para o despejo em corpos receptores (VALLE, 2005). A Figura 11 a seguir esquematiza este tipo de esquema.

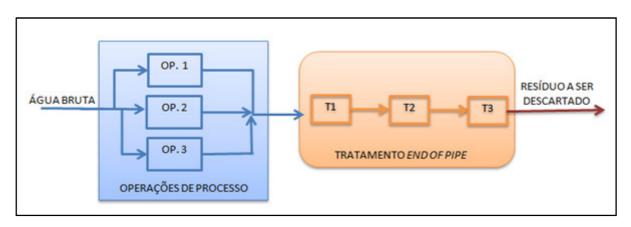


Figura 11: Esquemático de tratamento "End of pipe"

Fonte: Construção própria baseada em VALLE, 2005

Esta metodologia apresenta a desvantagem de que os efluentes não são gerenciados de maneira apropriada, pois, a contaminação do efluente é apenas minimizada, porém o descarte ainda se faz necessário. Além disso, ao reunirem-se correntes diferentes, existe a possibilidade de diluição das correntes concentradas, dificultando-se assim, a separação final. Ademais, o custo do tratamento dos efluentes é diretamente proporcional ao volume, logo o efeito da diluição tem impacto econômico negativo sob as unidades de tratamento

final. Outro problema que persiste neste tipo de configuração é devido às características particulares de cada corrente, como por exemplo, o tipo de contaminante, que podem ser de origem orgânica ou inorgânica, necessitando de processos de purificação e tratamento específicos.

Por isso, teve-se que voltar o foco para a fonte do efluente dentro da fábrica e não somente no problema após sua geração. Desta forma, no início da década de 90 começaram a surgir metodologias para reaproveitamento de água dentro da planta industrial. Este item será descrito a seguir (item iii).

### iii) Redução ou eliminação da produção de efluentes na fonte

Esta abordagem teve origem na crise mundial de petróleo no final da década de 70 e início da década de 80. Nesta época, as instituições internacionais começaram a propor uma abordagem diferente para o problema do uso da água e descarte de efluentes aquosos, estabelecendo como prioridades a redução na fonte, a reutilização e a reciclagem. Desta forma, ao invés do controle da poluição a jusante, tenta-se a prevenção da poluição em primeiro lugar.

A prevenção de poluição tem várias vantagens em relação ao controle de poluição (descrito em ii). Neste caso, têm-se como principais vantagens a redução no custo de tratamento de efluentes e redução nos custos de matérias-primas. Parte do poluente que chega ao final do processo representa perda de matéria-prima. Assim, ao buscar minimizar a quantidade de material que tem este fim, a prevenção de poluição torna-se se um meio de conservação de recursos naturais. Ela também implica na redução de custos relacionados à disposição de rejeitos, já que procura a sua minimização. Além disso, estas medidas de redução da produção de efluentes na fonte produtora, juntamente com o exposto em (i), trazem contribuição para a boa imagem pública da indústria.

Desta forma, a estratégia de conservação relatada em (i), aliada a medidas que utilizam o reaproveitamento da água e diminuição de efluentes gerados (item iii) norteia as políticas industriais modernas, introduzindo o que se chama de Integração Mássica de Processos (que será discutida abaixo no tópico subseqüente – subitem 2.2).

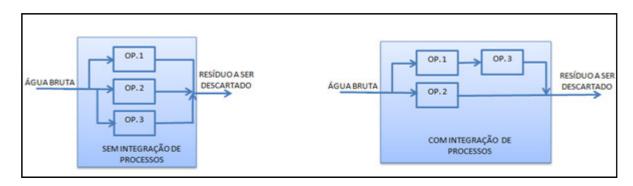


Figura 12: Esquemático de síntese de processo sem integração e com integração

Fonte: Construção própria baseada em VALLE (2005)

## 2.2 INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS (IP)

### 2.2.1 Contextualização

Conforme relatado no item 2.1.2.6 (subitem ii), até a década de 70, a política de destinação de resíduos líquidos era basicamente o tratamento *end of pipe*. Até aquela época, as tentativas de minimização de utilização de insumos se resumiam apenas a "tentativa e erro", onde uma corrente praticamente limpa era usada em processos que possuíam um efluente altamente contaminado. Este fato poderia até ser uma boa premissa, no entanto, prejudicava a busca pela solução mais próxima do ponto ótimo, que é o mínimo consumo de água fresca (WENZEL et al.,2002 apud MOREIRA, 2009).

Entretanto, a crise mundial de petróleo e os graves problemas ambientais que começavam a surgir obrigaram as indústrias a verificarem o uso mais consciente da energia e da minimização do consumo dos recursos hídricos.

Segundo FONTANA et al., 2002 apud FARIA, 2004, nas últimas duas décadas vários esforços foram direcionados para a redução do desperdício, incluindo redução do efluente liquido na fonte, reaproveitamento e reciclagem. Isso fez com que técnicas de controle de poluição a jusante (tratamento fim de tubo) fossem gradativamente substituídas por técnicas que visam à prevenção da poluição, ou seja, busca-se a substituição de tecnologias de tratamento e de disposição de efluentes por procedimento que visem a sua minimização.

Neste contexto, surge a Integração de Processos da Indústria.



Figura 13: Sequência preferencial de menor dano ambiental e econômico

Fonte: Construção própria

#### 2.2.2 <u>Introdução a Integração de Processos</u>

Existem várias definições formais para o termo "Integração de Processos" (IP). A definição usada pela Agência Internacional de Energia (Gundersen, 2004 apud PESSOA; QUEIROZ, [s/d]) é:

"A Integração de Processos consiste de métodos gerais e sistemáticos para o projeto de sistemas integrados de produção, desde processos individuais até complexos industriais, com ênfase especial no uso eficiente da energia e na redução dos efeitos ao meio ambiente".

Segundo EL-HALWAGI (1997), a definição de integração de processos é:

"Integração de processos é uma abordagem holística da síntese, replanejamento e operação de processos que enfatiza a unicidade de cada processo"

Baseando-se nestas duas definições, observa-se que a integração de processos está associada à síntese de processos. Segundo WESTENBERG (1987, apud PESSOA; QUEIROZ, [s/d]), a síntese de processos é definida como:

"Processo de decisão relativo a quais componentes disponíveis devem ser usados em um problema de projeto e como estes devem estar interconectados para estruturar a solução ótima de tal problema".

Assim, o termo "Integração de Processos" pode ser aplicado para um simples trocador de calor que recupera energia de uma corrente de produto em um processo, para a recuperação de calor rejeitado de uma turbina a gás, para a campanha ótima do uso de um reator, para a integração de um número de unidades de produção em uma refinaria de petróleo ou para a integração completa de um complexo industrial (PESSOA; QUEIROZ, [s/d]).

Desta forma, a integração de processos pode ser implantada em um determinado processo específico ou na indústria como um todo. Segundo EL-HALWAGI (1997), existem basicamente quatro formas de se reduzir a geração de efluentes líquidos:

• Segregação: Consiste, simplesmente, em evitar a mistura de correntes. A segregação de correntes com diferentes composições evita diluições desnecessárias, reduzindo o custo de remoção de poluente a partir de uma corrente mais concentrada (VALLE, 2005).

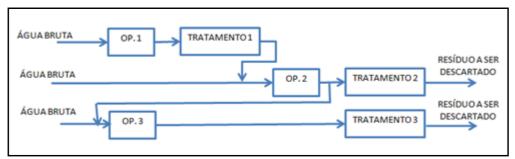


Figura 14: Tratamento tipo "Segregação"

Fonte: Construção própria baseado em VALLE (2005)

• Reuso: o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que o nível de contaminantes não prejudique o processo nessa operação. Desta forma, consegue-se reduzir o consumo de água primária. Normalmente, a carga de contaminantes na corrente permanece inalterada.

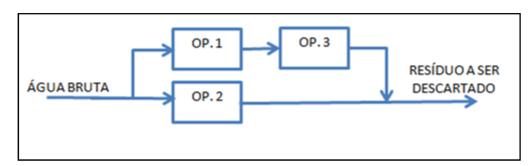


Figura 15: Tratamento tipo "Reuso"

Fonte: Construção própria baseado em VALLE (2005)

• Regeneração com reuso: o efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção ocorre uma diminuição no volume

consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes em função da regeneração.

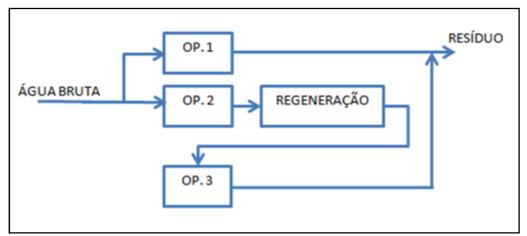


Figura 16: Tratamento tipo "Regeneração com Reuso"

Fonte: Construção própria baseado em VALLE (2005)

• Regeneração com reciclo: o efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Novamente há uma diminuição no volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na sua carga de contaminantes.

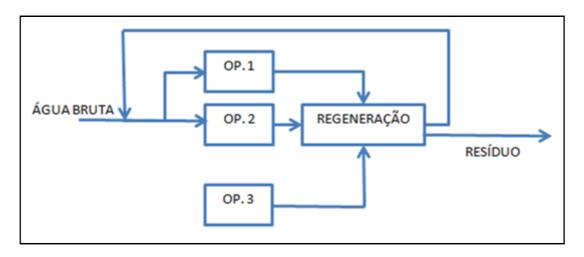


Figura 17: Tratamento tipo "Regeneração com Reciclo"

Fonte: Construção própria baseado em VALLE (2005)

O presente trabalho enfocará a minimização da geração de efluentes líquidos através da técnica de reuso.

São diversas as metodologias propostas para a minimização do consumo de água e emissão de efluentes líquidos na indústria. Estas metodologias são baseadas em conceitos de integração mássica utilizam reuso, reciclo e regeneração das correntes que conectam o processo. As metodologias propostas na literatura para a integração mássica dividem-se em dois grandes grupos: o primeiro utiliza a abordagem *termodinâmica-heurística-evolutiva*, enquanto que o segundo faz uso da *programação matemática e otimização* (VALLE, 2005). As características desses grupos serão apresentadas nos tópicos a seguir (itens 2.2.3 e 2.2.4).

# 2.2.3 <u>Métodos de IP baseados em teoria termodinâmica-heurística-evolutiva</u>

#### 2.2.3.1 Conceito Geral

Baseiam-se em teorias termodinâmicas e heurísticas para a análise de redes. A seqüência lógica da evolução do fluxograma segue regras geradas com base em experiências prévias. Muitas vezes essas regras permitem a identificação e avaliação de opções de minimização de rejeitos.

Nesta abordagem heurística teórica, um conjunto de correntes ricas em poluentes é transferido para um conjunto de correntes pobres. O desenho final de rede de trocadores de massa é obtido com fundamentos da termodinâmica, utilizando-se de heurísticas e de conhecimento do processo. Esta linha da IP possui três limitações principais:

- O coeficiente de transferência de massa é uma função linear da composição (o que nem sempre reflete a realidade);
- Restrição na quantidade de contaminantes que podem ser incluídos no problema;
- Síntese da rede de trocadores (considerando-se a disposição das conexões entre as unidades) não ser feita de forma automática.

Dois exemplos de métodos que utilizam a abordagem termodinâmica-heuristicaevolutiva são: A **metodologia** *Pinch* e o **Diagrama de Fontes de Água** (DFA).

#### 2.2.3.2 Métodos de Resolução

#### 2.2.3.2.1 <u>Tecnologia Pinch</u>

A metodologia *Pinch* é o método heurístico-terorico mais amplamente difundido, também conhecido como Ponto de Estrangulamento. Consiste em uma técnica de análise sistemática do comportamento de correntes de processos industriais baseada em fundamentos da termodinâmica.

É uma metodologia amplamente utilizada para definir possíveis mudanças no processo para a redução do consumo de energia. Também é aplicada para indicar opções para a redução do consumo de água de processo em plantas industriais através do seu reuso e/ou reciclo. Segundo FONTANA et al., 2002 apud FARIA 2004, esta tecnologia permite determinar:

- A mínima quantidade de água visando reduzir o consumo total de água;
- A mínima quantidade de água visando reduzir a geração de efluentes;
- Técnicas para uma síntese sistemática de sistemas de água e sistema de tratamento de efluentes, incluindo técnicas para modificar e melhorar sistemas já existentes.

O princípio da tecnologia *Pinch*, baseado em fundamentos termodinâmicos e de transporte, é o tratamento das unidades que necessitam de água como uma fonte de poluentes, e a partir delas, o sistema passa a ser tratado como um problema de transferência de massa de uma corrente rica em um poluente para outra pobre.

Muitos autores propuseram modificações da tecnologia *Pinch* e obtiveram sucesso. Desta forma, surgiram muitos métodos que têm por base esta tecnologia. Um exemplo de procedimento algorítmico-heurístico que se utiliza de princípios da tecnologia *Pinch* é o Diagrama de Fontes de Água (DFA).

#### 2.2.3.2.2 Diagrama de Fontes de Água (DFA)

O algoritmo efetua simultaneamente a especificação de metas de consumo e a síntese da rede e pode ser aplicado na solução de problemas com um contaminante e com

múltiplos contaminantes para os casos de reuso, regeneração com reuso e regeneração com reciclo em processos com restrição de vazão, com múltiplas fontes de água e com perdas inerentes ao processo. Ele também apresenta outras vantagens, como por exemplo: geração simultânea de fluxogramas alternativos para o processo, determinação de poucos intervalos de concentração e a definição de restrições de vazão apenas precisam ser inseridas no estágio final de projeto (CASTRO, 1999).

No DFA, as regras heurísticas adotadas são as seguintes (MIRRE; PESSOA, 2006):

- As fontes externas de água são utilizadas somente na indisponibilidade de fontes internas;
- É necessário que a maior quantidade de massa seja transferida dentro do mesmo intervalo de concentração;
- Quando uma operação é dividida em vários intervalos, a prioridade de alocação provém da corrente da mesma operação, o que evita a divisão de operações;
- Quando há mais de uma fonte de água disponível, a escolha deve ser pela que contiver a mais alta concentração.

# 2.2.3.3 Histórico da evolução dos métodos baseados em teoria termodinâmica- heurística evolutiva

A evolução dos trabalhos que seguem a teoria termodinâmica-heurística-evolutiva (com enfoque nas tecnologias *Pinch* e DFA) será abordada neste tópico.

A tecnologia *Pinch* ou Ponto de Estrangulamento começou a ser desenvolvida por LINNHOFF e FLOWER em 1978. Os autores apresentaram a construção de diagramas de intervalos de temperatura e desenvolveram as primeiras regras heurísticas baseadas em fundamentos termodinâmicos para a síntese de trocadores para cada intervalo de temperatura determinado.

Dando prosseguimento aos trabalhos, LINNHOFF e HINDMARSH (1983), apresentaram a definição de Ponto de Estrangulamento Energético, ressaltando a sua importância para a determinação da quantidade mínima de utilidades quentes e frias a serem utilizadas no processo. Além disso, também formularam regras heurísticas para a síntese de trocadores a partir do Ponto de Estrangulamento e concluíram que a diferença mínima de temperatura influencia diretamente nos custos totais finais. No entanto, o

método apresentava a limitação de ser aplicado à apenas a um componente-chave (MOREIRA, 2009).

Segundo VALLE, 2005, a metodologia aplicada ao caso energético (Thermal "Pinch") começou a ser aplicada em sistemas de transferência de massa (Water "Pinch") com o intuito de se reduzir a geração de poluentes a partir de 1989, dando inicio a aplicação de ferramentas de integração mássica para minimização de efluentes líquidos. Neste ano, EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1989) utilizaram-se das definições e conceitos desenvolvidos por LINNHOFF e HINDMARSH (1983) e propuseram um problema análogo ao caso energético (síntese de redes de trocadores de massa para remoção de sulfeto de hidrogênio dos efluentes gasoso de um processo de coqueifação) de maneira a transferir rejeitos de correntes mais ricas para correntes mais pobres em efluentes (análogo à transferência de energia de uma fonte quente para uma fonte fria). Para tal, também levaram em consideração uma diferença mínima de concentração (análogo a diferença mínima de temperatura). Em analogia a definição de Ponto de Estrangulamento Energético, os autores apresentaram a definição de Ponto de Estrangulamento Mássico (limite de transferência de massa entre as correntes ricas e pobres). Além disso, formularam heurísticas para obtenção de redes de trocadores de massa com a quantidade mínima de unidades.

WANG e SMITH (1994a) utilizaram-se das definições de Ponto de Estrangulamento Mássico propostos por LINNHOFF e HINDMARSH (1983) para as primeiras aplicações em síntese de processos que utilizavam água. Os autores apresentaram um problema de minimização de consumo de água de uma refinaria de petróleo e desenvolveram técnicas para determinar a quantidade mínima de água a ser utilizada nos processos e as heurísticas a serem adotadas para os mesmos.

No mesmo ano, os mesmos autores (WANG; SMITH, 1994b), apresentaram um trabalho onde o resultado da minimização é o mínimo na vazão de efluentes em detrimento ao mínimo na vazão de água obtida anteriormente.

No entanto, segundo GOMES e outros (2007, apud MOREIRA, 2009), o método Wang-Smith não é aplicado em todas as situações. Um exemplo de falha é a determinação do consumo mínimo de água quando a localização do ponto "*Pinch*" muda com a introdução de uma regeneração. Outra desvantagem é a necessidade de, em algumas situações, utilizarem uma operação de divisão para alcançar o consumo mínimo. Esta quebra pode ser

feita, por exemplo, em operações de lavagem, porém se torna muito difícil quando se considera uma operação de destilação. Quando esta divisão é inviável (o que normalmente ocorre), uma quantidade de água adicional à meta especificada é necessária para remoção desta divisão na etapa de síntese. Esta condição nem sempre é possível na prática. Para agravar, o procedimento seria muito complexo quando para aplicação em casos com múltiplos contaminantes, em decorrência da complexidade das interações.

KUO e SMITH (1998, apud MOREIRA, 2009) desenvolveram um novo método, que evitava operações de divisão e que propiciava uma mais fácil compreensão do impacto causado com o uso de uma regeneração na localização do ponto "Pinch" e no número de unidades de transferência. Até este momento, todos estes métodos eram baseados em aproximações gráficas e apresentavam limitações relacionadas ao número de contaminantes. No mesmo ano, os mesmos KUO e SMITH (1998, apud MOREIRA, 2009) apresentaram uma metodologia para a síntese simultânea dos três subsistemas que compõem um sistema global de água (sistemas de uso de água, sistemas de regeneração e sistemas de tratamento de efluentes) fazendo com que as interações entre estes subsistemas sejam consideradas nas etapas de especificação de metas e de síntese da rede de transferência de massa.

Além dessas restrições, em 1998, HALLALE e FRASER (1998) provaram que o número mínimo de unidades não garante o número de custos totais, caracterizando um problema da síntese de redes que utilizam o método *Pinch*. Os autores provaram que o uso do número mínimo de equipamentos e as regras para divisão de correntes podem trazer penalidades em relação ao numero de estágios dos equipamentos de transferência de massa, aumentando seu custo. Porém, segundo MARQUES (2008), o uso de metodologias sistemáticas (como o *Pinch*), acompanhada do desenvolvimento de regras evolutivas, pode conduzir a soluções na direção do ótimo com facilidade nos cálculos.

Seguindo a mesma linha de superação das limitações do método Wang-Smith, CASTRO et. al (1999), propuseram uma metodologia na qual o cálculo do consumo mínimo e a síntese de redes eram simultaneamente realizados. Porém, a metodologia proposta não levava em consideração restrições e a operação de divisão continuava podendo surgir no final da rede.

Em 2000, GOMEZ e outros, conforme citado por MOREIRA (2009), apresentaram uma metodologia baseada na construção de um diagrama de intervalos de concentrações.

Primeiro, o método requer cálculos de consumo mínimo de água. Depois disso, o diagrama de concentrações, baseado na máxima concentração de entrada e saída de todas as operações, é construído. Novamente a metodologia apresentava limitações, pois foi aplicada com um contaminante e considerou apenas o reuso como alternativa de minimização de efluentes.

Em 2001, SILVA e outros, conforme citado por GOMES (2002), apresentaram outra metodologia para aplicações com múltiplos contaminantes, considerando reuso ou regeneração e reuso. Neste último, o conceito de componente chave é utilizado, mas sem definição de critério para sua escolha.

Utilizando-se do trabalho de CASTRO et al. (1999), mesclado com o de WANG e SMITH (1994a) e, usando de alguns princípios da Tecnologia *Pinch*, GOMES (2002) desenvolveu um algoritmo para minimização do consumo de água. Este procedimento foi aplicado para a solução de problemas com um contaminante considerando-se casos de reuso, de reuso com restrição de vazão, de reuso com múltiplas fontes de água, de reuso com perdas inerentes ao processo e de regeneração com reuso. Dessa forma, também seguindo a linha heurística-teórica surge o método de minimização de efluentes aquosos denominado DFA (Diagrama de Fontes de Águas).

A metodogia *Pinch* continua sendo uma das principais opções para a otimização de sistemas de água e vários trabalhos continuam sendo desenvolvidos utilizando seu conceito. Dentre esses trabalhos mais recentes tem-se: os trabalhos de MÓDENES e colaboradores (1999), ALVA-ARGÁEZ et al., (2007), SHAOBO et al., (2008 e MOHAMMADNEJAD e outros (2011).

Em todos os casos em que o DFA foi aplicado por GOMES (2002) foram utilizados exemplos da literatura, obtendo bons resultados quando comparado ao encontrado aplicando outras metodologias sem depender de programas computacionais, maximizando o reuso de água sem grandes modificações nos projetos já existentes.

No ano seguinte, DELGADO (2003) aprimorou a metodologia feita por GOMES (2002) estendendo o DFA para os casos em que se deseja obter concentrações diferentes de cada contaminante. Esta diferenciação dos contaminantes feita através da inclusão do fator de "taxa de remoção" de cada contaminante. No mesmo trabalho, DELGADO (2003) desenvolveu um procedimento para obtenção de dados industriais e aplicou sua

metodologia para quatro casos reais, a saber: unidade de branqueamento de papel, fabricação de sorbitol e dextrose, refinaria de petróleo e fabricação de caixas de papelão.

Segundo MOREIRA (2009), STELLING (2004) utilizou o DFA para propor um método de síntese combinada de redes de equipamentos de transferência de massa e de trocadores de calor, visando o menor custo operacional global do sistema. Para isto, foi incorporada a variável temperatura de operação no procedimento DFA, passando a considerar, além da transferência de contaminantes, o processo de aquecimento e resfriamento entre as correntes.

Em 2005, MAGALHÃES (2004, apud MOREIRA, 2009), comparou a eficiência de dois tipos de regeneração de efluentes de uma refinaria através do DFA: a regeneração centralizada e a distribuída. Como resultado, obteve que a regeneração centralizada é mais eficiente que a distribuída. Paralelamente, no ano de 2005 também, CUNHA e outros (2005, apud MOREIRA, 2009), testaram o método DFA para o caso de máximo reuso para um ou vários contaminantes em uma refinaria de petróleo. A aplicabilidade do método também foi assegurada por MIRRE e outros (2006), através da confirmação da redução dos custos totais e do consumo de água para os casos de multicontaminanetes analisados.

O DFA foi automatizado por SANTOS (2007), através do desenvolvimento de uma planilha eletrônica denominada MINEA (Minimização de Efluentes Aquosos) que pode ser utilizada por uma gama de casos, tais como: máximo reuso com um ou mais contaminantes, adoção de restrições, entre outros.

Dando prosseguimento ao tema, DELGADO (2008), aplicou o método DFA para sínteses de sistemas de regeneração diferenciada e MARQUES (2008) utilizou-se do método em diferentes estudos de casos visando à minimização do consumo de água industrial e do seu descarte nos segmentos de celulose e papel, alimentos (suco cítrico), têxtil e petroquímica. Ambas as autores atingiram resultados satisfatórios, com custos semelhantes ou menores aos da literatura.

Em 2009, MOREIRA (2009), desenvolveu um projeto que visa à minimização da geração de efluentes líquidos dentro da Unidade de Tratamento de Águas da Unidade de Insumos Básicos da Braskem. Como resultado da aplicação do método, o autor atingiu uma redução potencial da captação de água fresca e geração de efluentes da ordem de 6 a 12%.

CALIXTO (2011) está desenvolvendo um projeto que visa estabelecer critérios para a escolha do contaminante e operações de referência utilizando o DFA em redes com múltiplos contaminantes.

# 2.2.3.4 Softwares comerciais para Integração de Processos baseados em Tecnologia Pinch

Existe uma gama de ferramentas comerciais para síntese de redes baseadas no Método do Ponto de Estrangulamento tanto para o caso energético quanto para o caso mássico. Segue abaixo um levantamento desses principais *softwares* segundo VALLE, 2005.

Tabela 5 Ferramentas comerciais para síntese de rede: Metodologia Pinch

Software	Fabricante	Aplicação	
Aspen <i>Pinch</i>	AspenTech	Trocadores de Calor	
HX-NET	HyproTech	Trocadores de Calor	
Pinch Express	Linhhoff March Limited	Trocadores de Calor	
SuperTarget	Linhhoff March Limited	Trocadores de Calor	
Water <i>Pinch</i>	Linhhoff March Limited	Água/ Efluentes	
HEATNET	National Engineering Laboratory, UK	Trocadores de Calor	
<i>Pinch</i> Leni	Laboratory of Industrial Energy Systems	Trocadores de Calor	
The Heat Exchanger Network	Reasearch Institute (Lousiana)	Trocadores de Calor	

Fonte: VALLE, 2005

# 2.2.4 <u>Métodos de IP baseados em Programação</u> <u>Matemática</u>

#### 2.2.4.1 Conceito Geral

Existe uma grande variedade de abordagens de otimização numérica, que vai desde a simulação de processos com modelos matemáticos simples até sofisticados métodos de programação matemática.

O propósito do procedimento (por exemplo, minimizar a emissão de efluentes ou maximizar o potencial econômico do processo) é representado pela chamada função objetivo. O seu valor é maximizado ou minimizado através de um processo de otimização que deve satisfazer restrições de igualdade ou desigualdades.

As restrições de igualdade podem ser representadas, por exemplo, por equações de balanço material e de energia, equações impostas para o processo e restrições termodinâmicas. Já as restrições de desigualdade podem ser de natureza ambiental (concentração de alguns poluentes deve ser menor que certo nível), técnica (temperatura, pressão e/ou vazão não devem ultrapassar um determinado valor) e termodinâmica (valores positivos da força motriz em processos de transporte de massa e energia).

Segundo VALLE (2005), formulando-se o problema como programação matemática, a síntese da rede é obtida a partir de uma otimização. O problema de otimização para obtenção da rede de integração mássica segue os modelos matemáticos dos processos e pode ser apresentado da seguinte forma:

$$\min z = f(x, y) \tag{1}$$

$$h\left(x,y\right) = 0\tag{2}$$

$$g\left(x,y\right) \le 0\tag{3}$$

$$x \in X \subseteq \Re^n \tag{4}$$

$$y \in Y \subseteq \mathfrak{J}^m \tag{5}$$

Onde f (x, y) representa a função objetivo, h(x, y) representa as restrições de igualdade e g(x,y) as restrições de desigualdade, isto é, as condições limites de cada processo. A variável "z" representa o critério a ser minimizado (por exemplo, a minimização de efluentes); "x" representa as variáveis continuas e "y" as variáveis discretas.

As principais vantagens do método são: a maior facilidade em se trabalhar com múltiplos contaminantes e a síntese da rede de trocadores torna-se automática, isto é, as conexões entre os processos e suas respectivas composições são simplesmente resultados do problema de otimização.

Uma das principais desvantagens do método reside no fato de que devido aos problemas de otimização de redes de água apresentarem dificuldades numéricas referentes à natureza não linear das restrições, muitas vezes tornam-se bastante complexos de serem resolvidos. Os algoritmos de otimização disponíveis, em geral apresentam dificuldades em encontrar um ótimo global de problemas não-convexos

#### 2.2.4.2 Métodos de Resolução

#### 2.2.4.2.1 Programação Linear

A Programação Linear (PL) trabalha com problemas onde a função objetivo e todas as restrições são lineares. Uma vez que a função objetivo e as restrições são lineares, o valor ótimo da função objetivo só pode ocorrer em um dos vértices da região das restrições (Teorema Fundamental da Programação Linear).

FARIA (2004), descreveu a representação matemática geral de um problema de programação linear:

Otimizar:

$$z = c^T \cdot x \tag{6}$$

Sujeito a:

$$Ax = b (7)$$

Considerando-se

$$x \ge 0 \tag{8}$$

onde

$$c,x \in O \in R^n$$
;  
 $b \in R^m$ 

A é uma matriz mxn, sendo n variáveis de decisão e m restrições.

Porém, grande parte dos problemas de PL aparece na forma matricial como:

Minimizar (Função objetivo):

$$z(x) = c_1.x_1 + c_2.x_2 + \dots + c_n.x_n \tag{9}$$

Sujeito a (Restrições):

$$a_{11}.x_1 + a_{12}.x_2 + \dots + a_{1n}.x_n \le b_i \qquad \forall j = 1:m$$
 (10)

Considerando-se:

$$x_1, x_2, \cdots, x_n \ge 0 \tag{11}$$

Onde: n representa a quantidade de variáveis de decisão;

c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>, ..., c<sub>n</sub> são números reais chamados de coeficientes objetivos.

Desta forma, tornam-se necessárias as transformações das inequações em equações para a solução do problema. Para esta transformação, são arbitradas n-m variáveis que recebem o nome de variáveis de folga ou *slack variables*.

Reescrevendo as Equações 9, 10 e 11, levando-se em conta as variáveis de folga, temse:

Minimizar:

$$z = c_1 \cdot x_1 + c_2 \cdot x_2 + \dots + c_n \cdot x_n + 0 \cdot xr_1 + 0 \cdot xr_2 + \dots + 0 \cdot xr_{n-m}$$
 (12)

Sujeito a:

$$a_{11}.x_{11} + a_{12}.x_2 + \dots + a_{1n}.x_n + xr_1 + xr_2 + \dots + xr_{n-m} \le b_j$$
;  $\forall j = 1: m$  (13)

Considerando-se:

$$x_1, x_2, \cdots, x_n \ge 0 \tag{14a}$$

$$xr_1, xr_2, \cdots, xr_{n-m} \ge 0 \tag{14b}$$

E fazendo-se:

$$x = \begin{bmatrix} xb \\ xr \end{bmatrix}$$
 ;  $c = \begin{bmatrix} cb \\ cr \end{bmatrix}$  ;  $A = \begin{bmatrix} B & R \end{bmatrix}$ 

Onde:  $cb,xb \in R^n$ ;  $cr,cr \in R^{n-m}$ ;  $b \in R^m$ ;  $B \neq uma matriz mxn$ ;  $R \neq uma matriz mx(n-m)$ .

podemos generalizar o formato da PL e reescrever a forma padrão incluindo as variáveis de folga, tornando o problema pronto para resolver casos que possuam restrições com inequações:

Otimizar:

$$z = cb^T.xb + cr^T.xr (15)$$

Sujeito a:

$$B.xb + R.xr = b \tag{16}$$

Considerando-se:

$$xb \ge 0 \tag{17a}$$

$$xr \ge 0 \tag{17b}$$

O algoritmo mais utilizado na solução de um problema de Programação Linear (PL) é o SIMPLEX. O método simplex foi formulado e resolvido pela primeira vez em 1947 por Dantzig e colaboradores. SOBRINHO e colaboradores ([s/d]) descreveram o algoritmo básico do SIMPLEX, conforme abaixo:

- O método é inicializado utilizando uma 'solução básica' <sup>1</sup> inicial do modelo PL, isto é, um dos pontos extremos da região viável;
- A seguir, o algoritmo verifica se esta solução é ótima;
- Se for ótima, o processo é encerrado;
- Se não for ótima, sabe-se que um dos pontos extremos adjacentes ao ponto inicial fornece para a função objetivo, uma solução melhor que a atual;
- O método prossegue então fazendo a mudança para o ponto adjacente que fornece a melhor solução para a função objetivo;
- Verifica-se, novamente, a solução obtida é ótima. O procedimento é repetido até que a solução ótima seja obtida. O método se encerra quando os pontos extremos adjacentes não fornecem para a função objetivo uma solução melhor atual, sendo este a solução ótima.

#### 2.2.4.2.2 Programação Não- Linear

É inegável que a PL representou uma contribuição importantíssima para a resolução de problemas existentes em teorias matemáticas. Entretanto, muitos problemas de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Como em um problema de PL, temos (m+n) incógnitas e m equações, o sistema torna-se sub-determinado, ou seja, apresenta infinitas soluções. Entretanto, se arbitramos valores para n variáveis, consegue-se chegar a uma solução. A metodologia Simplex arbitra o valor para estas n variáveis como sendo zero. As variáveis consideradas com valor zero são denominadas variáveis não-basicas. As outras 'm' variáveis não arbitradas com o valor zero recebem a denominação de variáveis básicas. A solução resultante é chamada de **solução básica**.

interesse do mundo real não são lineares, tais como problemas de engenharia, análise de regressão, explosão geofísica, entre outros.

A representação geral de problemas de PNL é igual a representação dos problemas de programação linear, com duas exceções: adição de uma função escalar lisa F(x) na função objetivo e um vetor de funções lisas f(x) nas restrições. Partindo-se destas considerações, é possível reescrever as equações 6, 7 e 8 (representativas de problemas de PL) para refletir a representação de problemas PNL típicos:

Otimizar

$$z = c^T \cdot x + F(x) \tag{18}$$

Sujeito a:

$$Ax + f(x) = b (19)$$

Considerando-se

$$x \ge 0 \tag{20}$$

A programação não linear não é um método eficaz em todos os tipos de problemas. Por isso, de posse da formulação do problema proposto, é necessário verificar qual o método mais adequado para resolvê-lo (FARIA, 2004).

Os métodos de resolução aplicados a problemas de PNL são divididos em problemas não-lineares sem restrição e problemas não-lineares com restrição. Os métodos de resolução de PNL sem restrição, por sua vez, também são subdivididos em métodos que utilizam busca a partir de derivadas (por exemplo, *Newton-Raphson*, método de maior gradiente, entre outros) e a partir de busca sem derivadas, tais como: Método de *Hooke e Jeeves* e *Rosenbrock*. Já a resolução de métodos de resolução de PNL com restrição é feita a partir de adaptações dos métodos sem restrição, como por exemplo, programação quadrática seqüencial.

#### 2.2.4.2.3 <u>Programação Linear Inteira Mista</u>

É aplicada quando as equações de restrições e função objetivo são lineares, porém existem variáveis de decisão contínuas e discretas (inteiras). Quando as variáveis estão restritas a valores inteiros é dito programação linear inteira (PLI). Quando algumas das

variáveis são inteiras e outras contínuas, tem-se a programação linear Inteira e Mista (PLIM). Alguns algoritmos aplicados são "branch and bound" e "branch and cut".

### 2.2.4.2.4 <u>Programação Não Linear Inteira Mista</u>

A Programação Não Linear Inteira Mista (PNLIM) segue a mesma filosofia da PLI e PLIM, com a diferença de que as equações de restrições e/ou função objetivo são não-lineares.

Problemas dessa natureza aparecem com freqüência em engenharia química e incluem, por exemplo, síntese de processos, projeto de colunas de destilação, síntese de rede de trocadores de calor e produção de óleo e gás (LOBATO, 2009). Alguns algoritmos utilizados para resolução de problemas PNLIM são lagrangianos aumentados e "branch and bound".

#### 2.2.4.2.5 <u>Programação Binária</u>

Mesma filosofia da PLI e PLIM, com a diferença de que as variáveis inteiras são restritas ao número 0 e 1. O algoritmo mais utilizado é o Algoritmo de Balas, proposto por Balas em 1965. A descrição desse algoritmo pode ser verificada em ALONSO, 2003.

# 2.2.4.3 Histórico da evolução dos métodos baseados em Programação Matemática

A evolução dos trabalhos que seguem a abordagem matemática será abordada neste tópico:

Segundo FARIA (2004), um dos primeiros métodos utilizados para resolução do problema da alocação ótima da água foi apresentado por TAKAMA e UMEDA (1980) para o caso de uma refinaria de petróleo. Os autores analisaram em uma refinaria a concentração de um contaminante como critério para a qualidade da água para analisar se o efluente de um processo pode ser reutilizado em outros, utilizando para isso um modelo de programação não linear para otimizar o sistema de tratamento de efluentes. O problema não linear foi tratado como um problema linear sem restrições de desigualdades (que são não lineares) através da introdução de funções penalidades, e então o problema foi resolvido iterativamente utilizado o método COMPLEX. Com isso, os autores apresentaram

um método que possibilitou a aplicação de decomposições em problemas não lineares e multi-objetivos de grande escala.

Dez anos depois, EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1990a) apresentaram uma metodologia de síntese automática de redes de trocadores de massa por programação matemática a partir de conceitos desenvolvidos previamente em seu trabalho do ano anterior (EL-HALWAGI; MANOUSIOUTHAKIS, 1989). Neste primeiro trabalho, os autores introduziram o conceito de Redes de Transferência de Massa — RTM — (ou MEN's — Mass Exchange Networks) através de uma analogia às Redes de Transferência de Energia. Este conceito baseia-se na remoção de contaminantes de um conjunto de correntes ricas para um conjunto de correntes pobres, sendo fundamentado pelas limitações e princípios da termodinâmica e tendo como objetivo criar uma rede eficiente e com baixo custo. No segundo trabalho, foram introduzidos conceitos do diagrama de intervalo de composição e de *Pinch*. Desta forma, o sistema foi modelado de acordo com o balanço de massa do diagrama de intervalo da composição e a resolução seguiu duas etapas: resolução de um problema de programação linear (PL) visando à minimização do custo de utilidades e resolução de um problema de programação linear inteira-mista (PLIM) objetivando a minimização do número de equipamentos.

Em uma segunda publicação no mesmo ano, EL-HALWAGI e MANOUSIOUTHAKIS (1990b) abordaram a mesma temática do trabalho anterior, porem com síntese simultânea de redes de transferência de massa e processos regenerativos, motivados pelo fato de que, na maioria das vezes, não é possível descartar os produtos removidos, sejam por razões ambientais ou econômicas. O problema ficou com complexidade maior e foi resolvido, assim como o anterior, em duas etapas: resolução de um problema de programação não-linear inteira-mista (PNLIM) visando à minimização do uso de correntes pobres (ponderadas no custo) na rede de trocadores de massa e regeneradores, seguida de resolução de um problema de programação linear inteira-mista (PLIM) objetivando a redução do numero de trocadores e de regeneradores.

DOUGLAS (1992) descreveu um procedimento de decisão hierárquico que fornece um caminho simplificado para identificar problemas potenciais de poluição nos estágios de desenvolvimento de um projeto.

WANG e SMITH (1994b) abordaram o projeto de sistemas de tratamento distribuído e mostraram que o mesmo apresenta menor custo se comparado com os sistemas

centralizados. Os mesmos autores no mesmo ano, WANG e SMITH (1994a) realizaram a minimização de efluentes industriais, objetivando primeiro o máximo reuso de água.

Através de um modelo de programação não linear (PNL), LEE e PARK (1996 apud FARIA, 2004) propuseram um método cuja abordagem foi para um único poluente-chave, baseando-se na teoria dos Grafos.

ALMATO et al. (1997), aplicou a programação matemática para integração de processos em batelada em uma indústria de bebidas. As operações consumidoras de água foram dispostas em um gráfico de Gannt e divididas também levando-se em conta os requisitos de pureza . Os autores consideraram tanques "pulmão" para a estocagem dos efluentes dos processos para posterior uso. Para a melhor configuração da conexão dos tanques, foi desenvolvido um problema de programação não-linear (PNL).

WILSON e MANOUSIOUTHAKIS (1998) utilizaram programação não-linear (PNL) resolvido por metodologia combinatorial aplicado a um problema de transferência de massa com multicontaminantes. Neste mesmo ano, visando a resolver uma das desvantagens do método de programação matemática relatada no item 2.2.4.1 ("algoritmos de otimização disponíveis, em geral apresentam dificuldades em encontrar um ótimo global de problemas não-convexos."), GARRAD e FRAGA (1998) resolveram estudar a resolução usando algoritmos genéticos (GAs)

Ainda visando a contornar o problema relativo a formulações não convexas (que possuem dificuldade de convergência e de resposta com um mínimo global), GALAN e GROSSMANN (1998), propuseram um procedimento de predição dos pontos iniciais a serem usados no modelo não linear através de soluções sucessivas de um PL relaxado.

Segundo FARIA (2004), ALVA-ARGAEZ e outros (1999), propuseram uma integração entre as soluções propostas pelo método *Pinch* (visando indicar os pontos inviáveis) para acelerar o desempenho do modelo matemático (programação não linear inteira mista (PNLIM)).

CASTRO et al. (1999) introduziram o primeiro algoritmo que pode ser utilizado para se encontrar o mínimo consumo de água para os casos de reuso sem regeneração e com regeneração, isto é, os autores conseguiram aumentar a generalização da aplicabilidade do método proposto por eles.

Retomando o estudo (publicado em 1997) para casos de otimização em batelada, ALMATÓ et al. (1999), otimizaram o sistema com quatro funções-objetivo distintas: custo da

água bruta, custo de energia, projeto da rede proposta com o reuso da água e demanda da água.

Ainda no ano de 1999, NOURELDIN e EL-HALWAGI (1999) introduziram a possibilidade de minimização de efluentes através do conceito de meta de poluição máxima e manipulação da unidade. Com isso, os procedimentos de integração mássica visando redução de efluentes que, até então, estavam limitadas a estratégias de manipulação de equipamentos, reposicionamento de correntes, inclusão de novas unidades e mudanças de fluxogramas ganharam estas duas novas estratégias.

Em 2000, os mesmos autores, NOURELDIN e EL-HALWAGI (2000), propuseram um procedimento para determinação das metas de poluição máxima de um processo. Este procedimento consistia em uma combinação de graus de liberdade operacionais e do projeto a fim de se evitar a poluição.

PUIGJANER et al. (2000, apud FARIA, 2004), retomaram a análise de processos em batelada através da criação de um software que auxilia a tomada de decisão do gerenciamento de água em processos com batelada.

HALLALE e FRASER (2000) usaram a tecnologia *Pinch* para a redução de efluentes, através de redes de transferência de massa (RTMs), usando processos distintos, como absorção, adsorção, troca iônica, entre outros.

BAGAJEWICZ e outros, a partir do ano 2000, propuseram uma série de trabalhos relativos a metodologias para resolução dos problemas "Water/Wastewater Allocation Planning" (WAP). Os autores desenvolveram condições necessárias para determinação da otimalidade em problemas do tipo WAP e, através da determinação do conceito de componente-chave (também chamado de "Watersave"), geraram soluções otimizadas para problemas que continham vários contaminantes. Em um de seus trabalhos, os autores destacam um novo enfoque nos projetos de sistemas que utilizam água com multicomponentes presentes usando uma combinação de programação matemática e condições necessárias para a otimalidade, e fazendo gerar automaticamente a solução ótima apresentando mínimo capital e custos de operação (FARIA, 2004).

Em 2001, SALVESKI e BAGAJEWICZ (2001) apresentam um procedimento algorítmico não iterativo para projetar RTMs com um único contaminante. Ainda em 2001, PARTHASARATHY e KRISHNAGOPALAN (2001) propuseram o rearranjo das fontes de água de

uma indústria de papel através da solução de um problema linear (PL) resolvido concomitantemente a interações de diferentes variáveis.

BAGAJEWICZ et al. (2002) introduziram a interferência da transferência de calor em conjunto com as condições necessárias para determinação da otimalidade previamente estudadas para formular um problema de programação linear (PL) em processos com um único contaminante.

FONTANA et al. (2002) propuseram uma solução para minimização de efluentes usando programação matemática não linear inteira mista (PNLIM).

ULLMER et al. (2003) desenvolveram o software WADO ("Water Design Optimization") que determina o custo de redes de água garantindo várias possibilidades de reuso e regeneração. Para o desenvolvimento do programa computacional, os autores utilizaram regras heurísticas combinadas com programação matemática não linear inteira mista (PNLIM) para determinação do custo.

Um método gráfico para determinação do mínimo uso de recursos foi desenvolvido por EL-HALWAGI et al. (2003). O método proposto pelos autores determina uma solução ótima através de formulação matemática resolvida por programação dinâmica (PD). As condições matemáticas e as características desta solução otimizada são transformadas em técnicas gráficas. De posse do gráfico, o consumo mínimo de recursos e o ponto *Pinch* são observados.

KOPPOL et al. (2003) aplicaram modelos matemáticos em uma planta de tricresil fosfato, de cloreto de etila, uma refinaria e uma planta de papel e celulose visando à avaliação da viabilidade econômica e a possibilidade de "descarte zero" de efluentes aquosos para o meio ambiente. Como principal conclusão, os autores conseguiram uma análise de sensibilidade dos parâmetros determinantes para possibilitar o "descarte zero" de resíduos aquosos. Estes parâmetros foram: concentração de descarga do tratamento e relação custo de regeneração/custo de água fresca.

FARIA (2004) aplicou técnicas de programação matemática para redução da captação de água bruta e a geração de efluentes de uma refinaria de petróleo, através do reuso e/ou reciclo de correntes enviadas para a estação de tratamento de efluentes. A autora desenvolveu um modelo matemático para a otimização do consumo de água em uma refinaria de petróleo, através do reuso e/ou reciclo das correntes efluentes dos processos,

como afluentes de outro processo na própria planta, ou ainda passando-a por um tratamento intermediário, para que então, esta possa ser reutilizada em outro processo.

VALLE (2005) desenvolveu modelos matemáticos utilizando métodos de resolução distintos para minimização do consumo de efluentes em plantas industriais. O problema foi resolvido usando-se os seguintes modelos matemáticos: programação não linear inteira mista completa (PNLIM), PNLIM reduzida, programação não-linear (PNL) completa e PNL reduzida.

NOVAIS e colaboradores (2008) substituíram uma séria de problemas de PNL por sucessões de problemas de PL para síntese de redes de água industrial com múltiplos contaminantes. Os autores observaram que os resultados obtidos pela PL constituem boas estimativas iniciais para os problemas de PNL, diminuindo a possibilidade de se achar mínimos locais.

Seguindo seu trabalho anterior, NOVAIS et al. (2009), propuseram a utilização de resultados obtidos por PLIM para serem as estimativas iniciais de um problema de minimização do uso de água do tipo PNL.

EL-HALWAGI e outros (2010) apresentaram um modelo de programação matemática para o reciclo direto e o reuso de RTMs considerando simultaneamente restrições de processo e restrições ambientais. As equações são linearizadas (para diminuir o tempo computacional) e os autores aplicaram o modelo em dois exemplos distintos, minimizando o custo total anual da rede de transferência de massa.

# 2.2.4.4 Softwares comerciais para Integração de Processos baseados em Programação Matemática

Segundo VALLE (2005), ferramentas comerciais para IP que utilizam programação matemática são pouco comuns principalmente devido à complexidade do problema e a escassez de algoritmos robustos para resolvê-los. Segue abaixo um levantamento de algumas ferramentas comerciais para síntese de redes usando programação matemática:

Tabela 6 Ferramentas comerciais específicas para síntese de rede: Programação Matemática

Software	Fabricante	Aplicação
AspenWater	AspenTech	Água/Efluentes
EnviroPro Design	Intelligen	Água/Efluentes
Chemical Complex	Mineral Processing	Processos em geral
Analysis System	Reaserch Institute (Louisiana)	Processos em geral

Fonte: VALLE (2005)

Uma das desvantagens do uso destas ferramentas é que não é possível acessar as equações de restrição e a função objetivo usada pelo software. Desta forma, é mais usual o uso de ferramentas genéricas de programação matemática. Desta forma, o problema de síntese costuma ser escrito em uma linguagem qualquer, fazendo com que as restrições e função objetivo passem a ser manipuladas com relativa facilidade. Seguem abaixo os softwares comerciais genéricos mais usuais:

Tabela 7 Ferramentas comerciais genéricas para síntese de rede: Programação Matemática

Software	Fabricante	Aplicação	
MatLab	MatLab MathWorks		
TomLab	TombLab	PL, PNL, Programação Quadrática, PLIM, PNLIM	
AMPL <sup>(1)</sup>	AMPL	PL, PNL, PLIM, Programação Quadrática	
LINGO <sup>(1)</sup>	LINDO Systems Inc.	PL, PNL, PLIM, PNLIM, Programação Quadrática	
X-Press MP	Dash Optimization	PL, PNL, PLIM, PNLIM, Programação Quadrática	
GAMS <sup>(1)</sup>	GAMS Development Corporation	PL, PNL, PLIM, PNLIM, Programação Quadrática	
CPLEX	ILOG	PL,, PLIM, PNLIM, Programação Quadrática e Quadrática Mista	
(1) Possuem linguagem própria que interpreta o problema de otimização, o envia para um programa a externo e retorna o resultado ao usuário.			

Fonte: VALLE (2005)

## CAPÍTULO 3: O ESTUDO DE CASO – REFINARIA DE PETRÓLEO

## 3.1 MOTIVAÇÃO

No capitulo 2, item 2.1.2.2, foi observado o caráter potencialmente poluidor da indústria de refino de petróleo no campo industrial brasileiro. No capitulo 2, item 2.1.2.3, foi visto que dentre todas as operações de uma refinaria que geram efluentes aquosos, existem algumas que são de fundamental importância, seja pela quantidade gerada ou pelas características inerentes. Entre as principais fontes citou-se: purga da água de resfriamento, purga da caldeira, *strippers*, drenagem das dessalgadoras, torres de destilação, HDS, sistemas de condensado, retrolavagem dos filtros de areia, drenagens de tanques, etc. (FARIA, 2004). Também foi observado durante a Revisão Bibliográfica (item 2.1.2.4) que uma refinaria de petróleo gera uma gama extensa de resíduos, sendo que os efluentes mais comuns são: hidrocarbonetos, fenóis, mercaptanas, sulfetos e amônia.

Três das maiores operações que demandam água e geram efluentes em uma refinaria foram caracterizadas por Wang e Smith (1994a) no trabalho intitulado "WasteWater Minimisation", a saber: destilação, HDS e dessalinização. Neste trabalho, os autores também disponibilizaram a composição de três contaminantes típicos: HC, H2S e sal.

Por estes motivos supracitados, a refinaria esquematizada por Wang e Smith (1994a) foi escolhida como estudo de caso para comparação entre métodos de minimização de efluentes a partir do reuso de água: DFA, PL e PNL.

## 3.2 INFORMAÇÕES DISPONÍVEIS

Os autores disponibilizaram os requisitos de processo das três operações (destilação, dessalinização e HDS) em termos de quantidade (vazão) e qualidade (presença de contaminantes) na entrada e saída de cada operação unitária.

Também dispuseram dos valores limites de concentração (valores máximos admitidos) dos três principais contaminantes existentes nestas operações (HC, H<sub>2</sub>S e sais).

Além disso, determinaram requisitos econômicos do processo de refino com os quais é possível o desenvolvimento de modelos que objetivam a redução do custo. Seguem abaixo as tabelas contendo os requsitos de processo e os requisitos econômicos disponibilizados por Wang e Smith (1994a). Estes parâmetros serão utilizados para a aplicação das técnicas de minimização de efluentes nos capítulos 4 e 5.

Tabela 8: Requisitos de processo das operações Destilação/HDS/Dessalinização

Operações	Vazão (t/h)	Contaminante	Concentração limite do Contaminante na entrada da operação (ppm)	Concentração limite do Contaminante na saída da operação (ppm)
		HC (A)	0	15
Destilação (1)	45	H <sub>2</sub> S (B)	0	400
		Sal (C)	0	35
		HC (A)	20	120
HDS (2)	34	H <sub>2</sub> S (B)	300	12.500
		Sal (C)	45	180
		HC (A)	120	220
Dessalinização (3)	56	H <sub>2</sub> S (B)	20	45
		Sal (C)	200	9.500

Fonte: (Wang; Smith, 1994a)

Tabela 9 Requisitos econômicos para a Refinaria

Parâmetro	Equação	
Investimento no Tratamento final da rede	34.200 * f <sup>0,7</sup> (US\$)	
Custo Operacional	1,0067*f (US\$/h)	
Operação anual da rede	8.600 h/ano	
Custo da água bruta	0,3 US\$/ ton	
Dado que f é o valor da vazão do tratamento final em toneladas por hora.		

Fonte: (Wang; Smith, 1994a)

## 3.3 DESCRIÇÃO SUSCINTA DAS OPERAÇÕES

As definições e principais características dos processos da refinaria escolhida serão descritos a seguir a fim de ilustrar as operações do caso-base:

### 3.3.1 <u>Dessalinização</u>

Antes da separação em frações na refinaria, o petróleo cru precisa ser tratado para a remoção de sais corrosivos. Isto é feito através de um processo denominado dessalinização. O processo de dessalinização também remove alguns metais e os sólidos em suspensão que podem:

- a) Causar danos às unidades de destilação ou reduzir a sua eficiência;
- b) Provocar corrosão nos equipamentos;
- c) Depositar-se nas paredes dos trocadores de calor, causando entupimentos e reduzindo a sua eficiência, além de catalisar a formação de coque nas tubulações;
- d) Danificar os catalisadores que serão usados nas posteriores etapas de processamento.

A dessalinização compreende a mistura do petróleo cru aquecido com cerca de 3 – 10 % de seu volume em água, e esta, então, dissolve os sais indesejáveis. A água então é separada do petróleo em um vaso de separação através da adição de desemulsificadores que ajudam na quebra da estabilidade da emulsão e/ou, mais habitualmente, pela aplicação de um alto potencial elétrico através do vaso para coalescer as gotículas de água salgada, que são polares.

O processo de dessalinização do óleo cru gera uma lama oleosa, bem como uma corrente de água salgada residual, de alta temperatura, que normalmente é adicionada a outras correntes aquosas residuais, indo então para as estações de tratamento de efluentes das refinarias. A água que é usada na dessalinização é freqüentemente a água não tratada ou apenas parcialmente tratada proveniente de outras etapas do refino.

## 3.3.2 <u>Destilação</u>

O petróleo cru dessalinizado é aquecido em fornos tubulares e a carga alimenta então uma torre de destilação

As torres possuem em seu interior bandejas ou pratos de fracionamento que permitem a separação do petróleo cru nas suas diversas frações, pela diferença de seus pontos de ebulição, porque na medida em que os pratos ficam mais próximos do topo, a temperatura deles vai diminuindo.

Deste modo, o vapor ascendente, ao entrar em contato com cada bandeja, tem uma parte de seus componentes condensada. À medida que o vapor se encaminha em direção ao topo, troca calor e massa com o líquido existente em cada prato. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição são maiores ou iguais à temperatura de uma determinada bandeja ficam aí retidos, enquanto a parte restante do vapor prossegue em direção ao topo até encontrar

outra bandeja, mais fria, onde o fenômeno se repete. A composição do líquido varia de prato a prato, o líquido torna-se mais pesado à medida que se aproxima do fundo da torre, e o vapor mais leve à medida que se aproxima do topo.

## 3.3.3 Hidrodessulfurização

A HDS tem por objetivo remover enxofre dos compostos do petróleo (em geral, cargas pesadas), convertendo-o em H2S e hidrocarbonetos através da adição de hidrogênio molecular a altas pressões parciais.

Com o crescimento da demanda de destilados mais limpos, as unidades de HDS ganham destaque. As novas especificações impostas a cerca dos teores máximos de compostos sulfurizados permitidos para a comercialização dos combustíveis incentivam a construção de novos empreendimentos e/ou ampliação das Unidades de Hidrodessulfurização existentes nas refinarias nacionais.

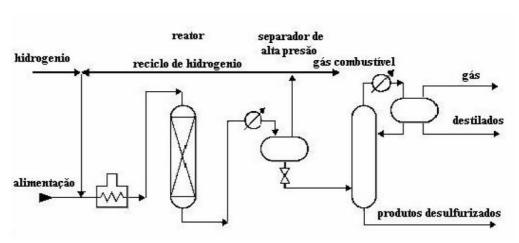


Figura 18: HDS típico

Fonte: Ramos, [s/d]

# CAPÍTULO 4: MINIMIZAÇÃO DO USO DA ÁGUA E DA GERAÇÃO DE EFLUENTES DA REFINARIA ATRAVÉS DE PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA

### 4.1 METODOLOGIA

De posse da relação de correntes disponíveis (que estão sendo descartadas), das unidades que consomem água e dos dados de vazões disponível e requerida (concentrações e restrições de contaminantes), torna-se viável a previsão de uma configuração de redes ótima e tecnicamente viável, através de técnicas de otimização via programação matemática.

Após definidos estes itens (capítulo 3, Tabela 8 e Tabela 9), torna-se necessária a construção do modelo matemático. As etapas da metodologia usada para descrição e equacionamento do modelo matemático usadas neste trabalho serão descritas a seguir:

# 4.1.1 Formulação da Função-Objetivo

Nesta etapa, ocorre a definição do parâmetro a ser otimizado. Esta etapa define qual o parâmetro de otimalidade almejado, como por exemplo: menor custo, menor consumo, menor investimento, maior retorno sobre investimento, entre outros.

# 4.1.2 <u>Formulação das restrições</u>

Nesta etapa, devem-se formular as restrições (de igualdade ou desigualdade) para atender a todas as imposições do sistema. Estas restrições é que garantirão a confiabilidade do projeto proposto como resultado da análise.

# 4.1.3 <u>Escolha do método matemático</u>

Após as etapas de definição do problema, formulação da função objetivo e das equações ou inequações de restrições, deve-se escolher o método matemático a ser utilizado para solução do problema de otimização.

O método escolhido dependerá da forma das restrições e da função objetivo (lineares, não lineares, contínuas, discretas, mistas). Dependendo do caso, deve-se avaliar se o problema de otimização poderá ser resolvido por PL, PNL, PLIM, PNLIM, entre outros.

# 4.1.4 Resolução do problema

Consiste na aplicação do método escolhido para resolução do problema. O resultado será a otimalidade da função-objetivo.

# 4.2 EQUACIONAMENTO

Antes do equacionamento do problema seguindo os passos relatados na Metodologia (subitem 0), segue uma descrição das variáveis que serão usadas na formulação do problema:

 Correntes de reuso
 Inequações

 VAL
 Vazão de água limpa

 VR
 Vazão da corrente de reuso

 VU
 Vazão limite

 CI
 Concentração Inicial do contaminante

 CF
 Concentração Final do contaminante

 ΔC
 Variação de concentração

Tabela 10 Tabela de variáveis

# 4.2.1 <u>Equacionamento da Função-Objetivo</u>

O parâmetro a ser otimizado, isto é, o propósito do problema será a minimização do consumo de água limpa (soma das vazões utilizadas nas três unidades da planta)

Otimizar (Função Objetivo): Minimização do consumo de áqua

$$Min\left(\sum_{k=1}^{3} VAL_{k}\right) = Min\left(VAL_{1} + VAL_{2} + VAL_{3}\right)$$
(21)

Onde:

VAL<sub>k</sub> = vazão da água limpa necessária na operação k

# 4.2.2 <u>Equacionamento das Restrições</u>

Utilizando como base a Tabela de Oportunidades (WANG; SMITH, 1994a) disposta no item 3.2 do capítulo 3, temos as seguintes restrições de igualdade e desigualdade:

Tabela 11: Tabela de Oportunidades

Operações	Vazão (t/h)	Contaminante	Concentração limite do Contaminante na entrada da operação (ppm)	Concentração limite do Contaminante na saída da operação (ppm)	Δm <sub>j</sub> (Kg/h)
		HC	0	15	0,675
Destilação	45	H <sub>2</sub> S	0	400	18
		Sal	0	35	1,575
		HC	20	120	3,4
HDS	34	H <sub>2</sub> S	300	12.500	414,8
		Sal	45	180	4,59
	56	HC	120	220	5,6
Dessalinização		H <sub>2</sub> S	20	45	1,4
		Sal	200	9.500	520,8

Fonte: (Wang; Smith, 1994a)

#### 4.2.2.1 Limite de água nas correntes de reuso

No estudo de caso escolhido, temos três correntes de processo, que podem ser utilizadas como correntes de reuso depois que passarem pelas suas respectivas unidades (ou operações). Ou seja, elas podem ter a sua vazão dividida entre as 3 unidades da planta considerada, que são: unidade de destilação a vapor, unidade de HDS e unidade de Dessalinização.

De acordo com a tabela de oportunidades (Tabela 11), sabemos o limite de vazão de cada uma dessas correntes. Com isso, a soma das quantidades de água (de cada uma dessas correntes) que passa pelas três unidades da planta deve ser menor ou igual ao limite de

vazão estabelecido (não será considerado que a soma é igual ao limite, pois pode haver perdas de água no processo para o produto).

Assim, podemos montar uma equação para descrever o limite de água nessas possíveis correntes de reuso:

# • Limite de água nas correntes de reuso:

$$\sum_{k=1}^{3} VR_{i,k} \le VR_{\lim ite,i} \tag{22}$$

Onde:

VR<sub>i,k</sub> = vazão da corrente de reuso i na operação k

VR<sub>limite,i</sub> = vazão limite da corrente de reuso i

Sendo i = 1,2,3 (pois temos três correntes de reuso) e k = 1,2,3 (pois temos três operações), chega-se às 3 expressões de desigualdade a seguir:

Tabela 12 Restrições: Limites de água nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Inequações
i=1	$VR_{1,1} + VR_{1,2} + VR_{1,3} \le 45$
i=2	$VR_{2,1} + VR_{2,2} + VR_{2,3} \le 34$
i=3	$VR_{3,1} + VR_{3,2} + VR_{3,3} \le 56$

# 4.2.2.2 Balanço de água nas unidades

Após equacionar o limite de água nas correntes de reuso, pode-se realizar um balanço de água nas três unidades da planta.

Em cada unidade, a soma da quantidade de água de reuso utilizada (que pode ser das três correntes de reuso) com a quantidade de água limpa necessária (água com concentração a 0 ppm dos 3 contaminantes) deve ser igual ao limite de vazão da unidade. Assim, podemos montar uma equação para descrever o balanço de água nas unidades da planta.

# Balanço de água nas unidades:

$$\sum_{i=1}^{3} VR_{i,k} + VAL_k = VU_{\lim ite,k}$$
(23)

Onde:

VR<sub>i,k</sub> = vazão da corrente de reuso i na operação k

 $VAL_k$  = vazão da água limpa necessária na operação k

VU<sub>limite,k</sub> = vazão limite da operação k

Sendo i = 1,2,3 (pois temos três correntes de reuso) e k = 1,2,3 (pois temos 3 operações), chegam-se às 3 expressões de igualdade a seguir:

Tabela 13 Restrições: Balanço de água nas unidades

Operações	Equações
k=1	$VR_{1,1} + VR_{2,1} + VR_{3,1} + VAL_1 = 45$
k=2	$VR_{1,2} + VR_{2,2} + VR_{3,2} + VAL_2 = 34$
k=3	$VR_{1,3} + VR_{2,3} + VR_{3,3} + VAL_3 = 56$

#### 4.2.2.3 Limite de entrada de contaminante nas correntes de reuso

Após tratar os limites de água nas correntes e equacionar o balanço de água nas unidades, as próximas etapas são: analisar os limites de contaminantes nas correntes, além de realizar o balanço de massa dos contaminantes nas unidades.

Para definir os limites dos contaminantes nas correntes, devem-se levar em consideração os seguintes fatos:

- A concentração inicial de cada contaminante em cada corrente deve ser menor ou igual à concentração de entrada máxima da unidade, estabelecida na tabela de oportunidades;
- A concentração final de cada contaminante em cada corrente deve ser menor ou igual à concentração de saída máxima da unidade, estabelecida na tabela de oportunidades;

• A concentração final de cada contaminante na corrente menos a sua concentração inicial deve ser igual à variação de concentração estabelecida na tabela de oportunidades ( $\Delta C = C_{jmax}$  de saída  $- C_{jmax}$  de entrada, para cada contaminante, por corrente).

Assim, podemos montar três equações: uma para descrever o limite de entrada de contaminantes nas correntes de reuso, outra para descrever o limite de saída de contaminantes nas correntes de reuso e mais uma para descrever o limite de variação de contaminantes nas correntes de reuso.

Segue a equação para a descrição do limite de entrada dos contaminantes nas correntes de reuso:

• Limite de entrada de contaminantes nas correntes de reuso:

$$CI_{i,j} \le CI_{i,j \max} \tag{24}$$

Onde:

Cl<sub>i,j</sub> = concentração inicial do contaminante j na corrente de reuso i

Cl<sub>i,j max</sub> = concentração inicial máxima do contaminante j na corrente de reuso

i, estabelecida na tabela de oportunidades

Sendo i = 1,2,3 (pois temos 3 correntes de reuso) e j = A,B,C (os 3 contaminantes das correntes de processo), chega-se às nove expressões de desigualdade a seguir:

Tabela 14 Restrições: Limite de Entrada de Contaminantes nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Contaminantes	Inequações
	j = A	CI <sub>1,A</sub> ≤ 0
i=1	j = B	CI <sub>1,B</sub> ≤ 0
	j = C	CI <sub>1,C</sub> ≤ 0
	j = A	Cl <sub>2,A</sub> ≤ 20
i=2	j = B	CI <sub>2,B</sub> ≤ 300
	j =C	Cl <sub>2,C</sub> ≤ 45
i=3	j = A	Cl <sub>3,A</sub> ≤ 120

Correntes de reuso	Contaminantes	Inequações	
	j = B	Cl <sub>3,B</sub> ≤ 20	
	j = C	Cl <sub>3,C</sub> ≤ 200	

#### 4.2.2.4 Limite de saída de contaminante nas correntes de reuso

• Limite de saída de contaminantes nas correntes de reuso:

$$CF_{i,j} \le CF_{i,j\max} \tag{25}$$

Onde:

CF<sub>i,j</sub> = concentração final do contaminante j na corrente de reuso i

 $CF_{i,j max}$  = concentração final máxima do contaminante j na corrente de reuso i, estabelecida na tabela de oportunidades

Sendo i = 1,2,3 (pois temos três correntes de reuso) e j = A,B,C (os três contaminantes das correntes de processo), chega-se às nove expressões de desigualdade a seguir:

Tabela 15 Restrições: Limite de Saída de Contaminantes nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Contaminantes	Inequações
	j = A	CF <sub>1,A</sub> ≤ 15
i=1	j = B	CF <sub>1,B</sub> ≤ 400
	j = C	CF <sub>1,B</sub> ≤ 35
	j = A	CF <sub>2,A</sub> ≤ 120
i=2	j = B	CF <sub>2,B</sub> ≤ 12500
	j =C	CF <sub>2,C</sub> ≤ 180
	j = A	CF <sub>3,A</sub> ≤ 220
i=3	j = B	CF <sub>3,B</sub> ≤ 45
	j = C	CF <sub>3,C</sub> ≤ 9500

# 4.2.2.5 Limite da variação de contaminante nas correntes de reuso

<u>Limite de variação de contaminantes nas correntes de reuso</u>:

$$CF_{i,j} - CI_{i,j} = \Delta C_{i,j} \tag{26}$$

Onde:

 $\mathit{CF}_{i,j}$  = concentração final do contaminante j na corrente de reuso i

Cl<sub>i,j</sub> = concentração inicial do contaminante j na corrente de reuso i

 $\Delta C_{i,j}$  = variação de concentração do contaminante j na corrente de reuso i, estabelecida na tabela de oportunidades

Sendo i = 1,2,3 (pois temos 3 correntes de reuso) e j = A,B,C (os 3 contaminantes das correntes de processo), chega-se às nove expressões de igualdade a seguir:

Tabela 16 Restrições: Limite da Variação de Contaminantes nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
	j = A	$CF_{1,A} - CI_{1,A} = 15$ $CF_{1,A} = 15 + CI_{1,A}$
i=1	j = B	$CF_{1,B} - CI_{1,B} = 400$ $CF_{1,B} = 400 + CI_{1,B}$
	j = C	$CF_{1,C} - CI_{1,C} = 35$ $CF_{1,C} = 35 + CI_{1,C}$
i=2	j = A	$CF_{2,A} - CI_{2,A} = 100$ $CF_{2,A} = 100 + CI_{2,A}$
	j = B	$CF_{2,B} - CI_{2,B} = 12200$ $CF_{2,B} = 12200 + CI_{2,B}$
	j =C	$CF_{2,C} - CI_{2,C} = 135$ $CF_{2,C} = 135 + CI_{2,C}$
i=3	j = A	$CF_{3,A} - CI_{3,A} = 100$ $CF_{3,A} = 100 + CI_{3,A}$
	j = B	$CF_{3,B} - CI_{3,B} = 25$ $CF_{3,B} = 25 + CI_{3,B}$

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações	
		$CF_{3,C} - CI_{3,C} = 9300$	
	j = C	CF <sub>3,C</sub> = 9300 + Cl <sub>3,C</sub>	

Identificados os limites dos contaminantes nas correntes, é então possível definir o balanço de massa dos contaminantes nas unidades.

# 4.2.2.6 Balanço de massa estacionário dos contaminantes nas unidades

• Balanço de massa dos contaminantes nas unidades:

$$\sum_{i=1}^{3} (CF_{i,j}.VR_{i,k}) + (CAL_{k}.VAL_{k}) = CI_{k,j}.VU_{\text{lim}ite,j}$$
(27)

Onde:

CF<sub>i,j</sub> = concentração final do contaminante j na corrente de reuso i

 $VR_{i,k}$  = vazão da corrente de reuso i na operação k

CAL<sub>k</sub> = concentração do contaminante na água limpa utilizada na operação k

 $VAL_k$  = vazão da água limpa necessária na operação k

Cl<sub>i,j</sub> = concentração inicial do contaminante j na corrente de reuso i

VU<sub>limite,k</sub> = vazão limite da operação k

Sendo k = 1,2,3 (pois temos 3 correntes de reuso) e j = A,B,C (os 3 contaminantes das correntes de processo), chega-se às nove equações de igualdade a seguir:

Tabela 17 Balanço de Massa dos Contaminantes

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
	j = A	$CF_{1,A}.VR_{1,1} + CF_{2,A}.VR_{2,1} + CF_{3,A}.VR_{3,1} = CI_{1,A}.45$ $(15 + CI_{1,A}).VR_{1,1} + (100 + CI_{2,A}).VR_{2,1} + (100 + CI_{3,A}).VR_{3,1} = CI_{1,A}.45$
k=1	j = B	$CF_{1,B.VR_{1,1} + CF_{2,B}.VR_{2,1} + CF_{3,B}.VR_{3,1} = CI_{1,B}.45}$ $(400 + CI_{1,B}).VR_{1,1} + (12200 + CI_{2,B}).VR_{2,1} + (25 + CI_{3,B}).VR_{3,1} = CI_{1,B}.45$
	j = C	$CF_{1,C}.VR_{1,1} + CF_{2,C}.VR_{2,1} + CF_{3,C}.VR_{3,1} = CI_{1,C}.45$ $(35 + CI_{1,C}).VR_{1,1} + (135 + CI_{2,C}).VR_{2,1} + (9300 + CI_{3,C}).VR_{3,1} = CI_{1,C}.45$
k=2	j = A	$CF_{1,A}.VR_{1,2} + CF_{2,A}.VR_{2,2} + CF_{3,A}.VR_{3,2} = CI_{2,A}.34$ $(15 + CI_{1,A}).VR_{1,2} + (100 + CI_{2,A}).VR_{2,2} + (100 + CI_{3,A}).VR_{3,2} = CI_{2,A}.34$

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
	j = B	$CF_{1,B.VR_{1,2} + CF_{2,B}.VR_{2,2} + CF_{3,B}.VR_{3,2} = CI_{2,B}.34}$ $(400 + CI_{1,B).VR_{1,2} + (12200 + CI_{2,B}).VR_{2,2} + (25 + CI_{3,B}).VR_{3,2} = CI_{2,B.34}$
	j =C	$CF_{1,C}.VR_{1,2} + CF_{2,C}.VR_{2,2} + CF_{3,C}.VR_{3,2} = CI_{2,C}.34$ $(35 + CI_{1,C}).VR_{1,2} + (135 + CI_{2,C}).VR_{2,2} + (9300 + CI_{3,C}).VR_{3,2} = CI_{2,C}.34$
j = A	j = A	$CF_{1,A}.VR_{1,3} + CF_{2,A}.VR_{2,3} + CF_{3,A}.VR_{3,3} = CI_{3,A}.56$ $(15 + CI_{1,A}).VR_{1,3} + (100 + CI_{2,A}).VR_{2,3} + (100 + CI_{3,A}).VR_{3,3} = CI_{3,A}.56$
k=3	j = B	$CF_{1,B}.VR_{1,3} + CF_{2,B}.VR_{2,3} + CF_{3,B}.VR_{3,3} = CI_{3,B}.56$ $(400 + CI_{1,B}).VR_{1,3} + (12200 + CI_{2,B}).VR_{2,3} + (25 + CI_{3,B}).VR_{3,3} = CI_{3,B}.56$
	j = C	$CF_{1,C}.VR_{1,3} + CF_{2,C}.VR_{2,3} + CF_{3,C}.VR_{3,3} = CI_{3,C}.56$ $(35 + CI_{1,C}).VR_{1,3} + (135 + CI_{2,C}).VR_{2,3} + (9300 + CI_{3,C}).VR_{3,3} = CI_{3,C}.56$

# 4.2.3 <u>Escolha dos Métodos Matemáticos</u>

Uma vez definidas as equações de restrição e a função objetivo, os métodos matemáticos com os quais o problema pode ser resolvido podem ser definidos. Segue abaixo uma análise da linearidade da função objetivo e das restrições:

- Função Objetivo: Conforme visto no item 4.2.1, a função objetivo do problema estudado é LINEAR.
- Restrições:
- a) <u>Limite de Água nas Correntes de Reuso:</u> Analisando o item 4.2.2.1 (Tabela 12), temos 3 INEQUAÇÕES LINEARES;
- b) <u>Balanço de água nas unidades:</u> Analisando o item 4.2.2.2 (Tabela 13), temos 3 EQUAÇÕES LINEARES;
- c) <u>Limite de entrada de contaminantes nas correntes de reuso:</u> Analisando o item 4.2.2.3 (Tabela 14), temos 9 INEQUAÇÕES LINEARES;
- d) <u>Limite de saída de contaminantes nas correntes de reuso:</u> Analisando o item 4.2.2.4 (Tabela 15), temos 9 INEQUAÇÕES LINEARES;

- e) <u>Limite da variação de contaminantes nas correntes de reuso:</u> Analisando o item 4.2.2.5 (Tabela 16), temos 9 EQUAÇÕES LINEARES;
- f) <u>Balanço de massa dos contaminantes:</u> Analisando o item 4.2.2.6 (Tabela 17), temos 9 EQUAÇÕES NÃO-LINEARES;

Tabela 18 Resumo acerca da Linearidade/ Não-Linearidade do Problema de Otimização

Equação	Número de Equações/Inequações	Equação	Inequação	Linear	Não Linear
Função Objetivo	1	Χ	-	Х	-
Restrição (a)	3	-	Х	Χ	-
Restrição (b)	3	Χ	-	Х	-
Restrição (c)	9	-	Х	Χ	-
Restrição (d)	9	-	Х	Х	-
Restrição (e)	9	Χ	-	Χ	-
Restrição (f)	9	Χ	-		Х
Total	43	-	-	-	-

Baseando-se nesta análise de linearidade/não-linearidae das equações/inequações do problema, dois métodos matemáticos distintos serão aplicados para resolução do problema de minimização de efluentes da refinaria utilizando-se de Programação Matemática:

# Programação Não Linear (PNL)

Uma vez que se tem um conjunto de restrições definidas por equações não lineares, pode-se aplicar o método de resolução não-linear. Para resolução da PNL, foi utilizada a implementação computacional através do software MATLAB®, com a subrotina FMINCON. Esta sub-rotina será mais bem detalhada na etapa de resolução do problema (item 4.3).

# • Programação Linear (PL)

O conjunto de restrições formado pelas equações não-lineares pode ser linearizado (utilizando-se, por exemplo, da técnica de substituição de variáveis). Desta forma, pode-se aplicar o método de resolução linear para o problema de minimização da rede da refinaria.

Para resolução da PL, também foi utilizada a implementação computacional através do software MATLAB®, com a sub-rotina FMINCON. Esta sub-rotina será mais bem detalhada na etapa de resolução do problema (item 4.4).

# 4.3 RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO POR PNL

Para facilidade de escrita, as variáveis de concentração e vazão do problema, tais como: VR<sub>i,k</sub>, CAL, entre outros, serão reescritas como x´s. A Tabela 19 a seguir demonstra a correspondência entre as variáveis:

Tabela 19 Correspondência entre as variáveis "originais" e adaptadas

Variável Original	Variável Adaptada
VR <sub>1,1</sub>	X1
$VR_{1,2}$	X2
VR <sub>1,3</sub>	Х3
VR <sub>2,1</sub>	X4
VR <sub>2,2</sub>	X5
$VR_{2,3}$	Х6
VR <sub>3,1</sub>	X7
VR <sub>3,2</sub>	X8
VR <sub>3,3</sub>	X9
$VAL_{1,1}$	X10
$VAL_{1,2}$	X11
$VAL_{1,3}$	X12
CF <sub>1,A</sub>	X13
CF <sub>1,B</sub>	X14
CF <sub>1,C</sub>	X15
CF <sub>2,A</sub>	X16
CF <sub>2,B</sub>	X17
CF <sub>2,C</sub>	X18
CF <sub>3,A</sub>	X19
CF <sub>3,B</sub>	X20
CF <sub>3,C</sub>	X21
CI <sub>1,A</sub>	X22
CI <sub>1,B</sub>	X23
CI <sub>1,C</sub>	X24
CI <sub>2,A</sub>	X25
CI <sub>2,B</sub>	X26
CI <sub>2,C</sub>	X27
CI <sub>3,A</sub>	X28
CI <sub>3,B</sub>	X29
CI <sub>3,C</sub>	X30

As restrições e a função objetivo podem ser então reescritas levando-se em conta a adaptação de variáveis:

Função Objetivo: Minimização do consumo de água 
$$Min(x10+x11+x12) \tag{28}$$

# Limite de Água nas Correntes de Reuso:

Tabela 20 Adaptação de variáveis: Limites de água nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Inequações
i=1	x1 + x2 + x3 ≤ 45
i=2	x4 + x5 + x6 ≤ 34
i=3	x7 + x8 + x9 ≤ 56

# Balanço de água nas unidades:

Tabela 21 Adaptação de variáveis: Balanço de água nas unidades

Operações	Equações
k=1	x1 + x4 + x7 + x10 = 45
k=2	X2 + x5 + x8 + x11 = 34
k=3	x3 + x6 + x9 + x12 = 56

### Limite de entrada de contaminantes nas correntes de reuso:

Tabela 22 Adaptação de variáveis: Limite de Entrada de Contaminantes nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Contaminantes	Inequações
	j = A	x22 ≤ 0
i=1	j = B	x23 ≤ 0
	j = C	x24 ≤ 0
i=2	j = A	x25 ≤ 20
	j = B	x26 ≤ 300
	j =C	x27 ≤ 45
i=3	j = A	x28 ≤ 120
	j = B	x29 ≤ 20
	j = C	X30 ≤ 200

# Limite de saída de contaminantes nas correntes de reuso:

Tabela 23 Adaptação de variáveis: Limite de Saída de Contaminantes nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Contaminantes	Inequações
i=1	j = A	x13 ≤ 15

Correntes de reuso	Contaminantes	Inequações
	j = B	x14 ≤ 400
	j = C	x15 ≤ 35
i=2	j = A	x16 ≤ 120
	j = B	x17 ≤ 12500
	j =C	x18 ≤ 180
i=3	j = A	x19 ≤ 220
	j = B	X20 ≤ 45
	j = C	X21 ≤ 9500

# Limite da variação de contaminantes nas correntes de reuso:

Tabela 24 Adaptação de variáveis: Limite da Variação de Contaminantes nas correntes de reuso

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
	j = A	x13 – x22 = 15
i=1	j = B	x14 - x23 = 400
	j = C	x15 – x24 = 35
	j = A	x16 – x25 = 100
i=2	j = B	x17 – x26 = 12200
	j =C	x18 – x27 = 135
i=3	j = A	x19 – x28 = 100
	j = B	X20 – x29 = 25
	j = C	X21 – x30 = 9300

# Balanço de massa dos contaminantes:

Tabela 25 Adaptação de variáveis: Balanço de Massa dos Contaminantes

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
	j = A	(15 + x22).x1 + (100 + x25).x4 + (100 + x28).x7 = (x22).45 15x1 + 100x4 + 100x7 - 45x22 + x1.x22 + x4.x25+ + x7.x28 = 0
k=1	j = B	(400 + x23).x1 + (12200 + x26).x4 + (25 + x29).x7 = (x23).45 400x1 + 12200x4 + 25x7 - 45x23 + x1.x23 + x4.x26 + x7.x29 = 0
	j = C	(35 + x24).x1 + (135 + x27).x4 + (9300 + x30).x7 = (x24).45 35x1 + 135x4 + 9300x7 - 45x24 + x1.x24 + x4.x27 + x7.x30 = 0

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
j = A	j = A	(15 + x22).x2 + (100 + x25).x5+ (100 + x28).x8 = (x25).34 15x2 + 100x5 + 100x8 - 34x25+ x2.x22 + x5.x25 + x8.x28 = 0
k=2	j = B	(400 + x23).x2 + (12200 + x26).x5 + (25 + x29).x8 = (x26).34 400x2 + 12200x5 + 25x8 - 34x26+ x2.x23 + x5.x26 + x8.x29 = 0
	j =C	(35 + x24).x2 + (135 + x27).x5 + (9300 + x30).x8 = (x27).34 35x2 + 135x5 + 9300x8 - 34x27+ x2.x24 + x5.x27 + x8.x30 = 0
	j = A	(15 + x22).x3+ (100 + x25).x6 + (100 + x28).x9 = (x28).56 15x3 + 100x6 + 100x9 - 56x28+ x3.x22 + x6.x25 + x9.x28 = 0
k=3	j = B	(400 + x23).x3+ (12200 + x26).x6 + (25 + x29).x9 = (x29).56 400x3 + 12200x6 + 25x9 - 56x29 + x3.x23 + x6.x26 + x9.x29 = 0
	j = C	(35 + x24).x3+ (135 + x27).x6 + (9300 + x30).x9 = (x30).56 35x3 + 135x6 + 9300x9 - 56x30+ x3.x24 + x6.x27 + x9.x30 = 0

# 4.3.1 <u>Implementação do Método de resolução por PNL no</u> <u>Matlab</u>

O programa *Matlab* possui um pacote de otimização para problemas de PNL com rotinas pré-programadas para otimizar funções com restrições. A rotina empregada para minimizar uma função escalar que possua uma ou mais restrições não lineares é a "*fmincon*". O algoritmo implementado pela rotina é baseado em programação quadrática sequencial. Este algoritmo não será tratado neste trabalho, uma vez que uma das grandes vantagens da utilização de *softwares* comerciais para problemas de otimização é justamente a falta de necessidade de desenvolvimento de algoritmos que demandam tempo para resolução. Entretanto, uma revisão bibliográfica deste método pode ser vista em BEHLING, 2006.

Para iniciar a procura do resultado ótimo, esta *function* (fmincon) precisa de uma estimativa inicial que deve ser estimada. Além disso, uma série de outros parâmetros precisa ser definida para resolução. A sintaxe (contemplando os parâmetros a serem definidos) com a qual o programa trabalha é:

### [x,fval] = fmincon(fun,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,confun,options) (29)

- x Solução do problema;
- fval Valor da função objetivo na solução;
- fun Função objetivo (arquivo.m ou inline);
- x0 Aproximação inicial;
- A Matriz dos coeficientes das restrições lineares de desigualdades;
- b Vetor dos termos independentes das restrições lineares de desigualdade;
- Aeq Matriz dos coeficientes das restrições lineares de igualdades;
- beq Vetor dos termos independentes das restrições lineares de igualdade;
- lb Vetor dos limites simples inferiores;
- ub Vetor dos limites simples superiores;
- confun Função que calcula as restrições não lineares de igualdade e desigualdade. (function [c, ceq]=confun(x)) onde c – representa as restrições de igualdade e ceq as de desigualdade;
- options Opções para o algoritmo.

Sabendo-se das necessidades de alimentação no *software* para resolução do problema e de posse do equacionamento do mesmo, pode-se obter a minimização da função objetivo (minimização da vazão de água limpa) através do MatLab. O código de otimização via PNL implementado no MatLab está discriminado no Apêndice 2 deste trabalho.

# 4.3.1.1 Resultados encontrados da otimização via PNL

O resultado da implementação da técnica de otimização via programação não linear para redução da vazão de água limpa captada utilizando-se a rotina fmincon do *software* MATLAB foi **105,6 ton/h**. De posse deste valor, é possível definir parâmetros econômicos para a refinaria através da Tabela 9 explicitada no capítulo 3 (item 3.2). A rotina implementada no MATLAB para resolução do problema de minimização por programação matemática via programação linear está disposta no Apêndice 1 A Tabela 26 a seguir fornece um resumo dos resultados encontrados:

Tabela 26 Resultado: Otimização via PNL

Operações	Equações
Vazão de Água Limpa (t/h)	105,60
Custo Operacional (US\$)	1.186.724
Custo com Água	272.455

# 4.4 RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO POR PL

Uma vez que a resolução de problemas de otimização por Programação Linear demanda que restrições e função objetivo sejam representadas por funções lineares, as nove equações de restrição não lineares oriundas do balanço de massa dos contaminantes nas unidades (Tabela 17) precisam ser linearizadas para que o problema de minimização da demanda de água na refinaria seja solucionado via este método de PL.

Esta linearização será feita via substituição de variáveis. A linearização via substituição de variáveis leva ao surgimento de 27 novas variáveis:

Tabela 27 Correspondência entre as variáveis "linearizadas" não-lineares para o balanço de massa dos contaminantes

Variável Original	Variável linearizada
x1*x22	x31
x4*x25	x32
x7*x28	x33
x1*x23	x34
x4*x26	x35
x7*x29	x36
x1*x24	x37
x4*x27	x38
x7*x30	x39
x2*x22	X40
x5*x25	X41
x8*x28	X42
x2*x23	X43
x5*x26	X44
x8*x29	X45
x2*x24	X46
x5*x27	X47
x8*x30	X48
x3*x22	X49
x6*x25	X50
x9*x28	X51
x3*x23	X52
x6*x26	X53
x9*x29	X54
x3*x24	X55
x6*x27	X56
x9*x30	X57

De posse dessas variáveis linearizadas, é possível transformar as equações não lineares dos balanços de massa dos contaminantes em equações lineares, a saber:

# Balanço de massa dos contaminantes (Com variáveis linearizadas)

Tabela 28 Adaptação de variáveis: Balanço de Massa dos Contaminantes com variáveis linearizadas

Correntes de reuso	Contaminantes	Equações
	j = A	(15 + x22).x1 + (100 + x25).x4 + (100 + x28).x7 = (x22).45 $15x1 + 100x4 + 100x7 - 45x22 + x1.x22 + x4.x25 + x7.x28 = 0$ $15x1 + 100x4 + 100x7 - 45x22 + x31 + x32 + x33 = 0$
k=1	j = B	(400 + x23).x1 + (12200 + x26).x4 + (25 + x29).x7 = (x23).45 $400x1 + 12200x4 + 25x7 - 45x23 + x1.x23 + x4.x26 + x7.x29 = 0$ $400x1 + 12200x4 + 25x7 - 45x23 + x34 + x35 + x36 = 0$
	j = C	(35 + x24).x1 + (135 + x27).x4 + (9300 + x30).x7 = (x24).45 35x1 + 135x4 + 9300x7 - 45x24 + x1.x24 + x4.x27 + x7.x30 = 0 35x1 + 135x4 + 9300x7 - 45x24 + x37 + x38 + x39 = 0
	j = A	(15 + x22).x2 + (100 + x25).x5 + (100 + x28).x8 = (x25).34 $15x2 + 100x5 + 100x8 - 34x25 + x2.x22 + x5.x25 + x8.x28 = 0$ $15x2 + 100x5 + 100x8 - 34x25 + x40 + x41 + x42 = 0$
k=2	j = B	(400 + x23).x2 + (12200 + x26).x5 + (25 + x29).x8 = (x26).34 $400x2 + 12200x5 + 25x8 - 34x26 + x2.x23 + x5.x26 + x8.x29 = 0$ $400x2 + 12200x5 + 25x8 - 34x26 + x43 + x44 + x45 = 0$
	j =C	(35 + x24).x2 + (135 + x27).x5 + (9300 + x30).x8 = (x27).34 $35x2 + 135x5 + 9300x8 - 34x27 + x2.x24 + x5.x27 + x8.x30 = 0$ $35x2 + 135x5 + 9300x8 - 34x27 + x46 + x47 + x48 = 0$
	j = A	(15 + x22).x3 + (100 + x25).x6 + (100 + x28).x9 = (x28).56 $15x3 + 100x6 + 100x9 - 56x28 + x3.x22 + x6.x25 + x9.x28 = 0$ $15x3 + 100x6 + 100x9 - 56x28 + x49 + x50 + x51 = 0$
k=3	j = B	(400 + x23).x3 + (12200 + x26).x6 + (25 + x29).x9 = (x29).56 $400x3 + 12200x6 + 25x9 - 56x29 + x3.x23 + x6.x26 + x9.x29 = 0$ $400x3 + 12200x6 + 25x9 - 56x29 + x52 + x53 + x54 = 0$
	j = C	(35 + x24).x3+ (135 + x27).x6 + (9300 + x30).x9 = (x30).56 35x3 + 135x6 + 9300x9 - 56x30+ x3.x24 + x6.x27 + x9.x30 = 0 35x3 + 135x6 + 9300x9 - 56x30+ x55 + x56 + x57 = 0

# 4.4.1 <u>Implementação do Método de resolução por PL no Matlab</u>

Assim como para PNL, o programa *Matlab* possui um pacote de otimização para problemas de PL com rotinas pré-programadas para otimizar funções com restrições lineares. A rotina empregada para minimizar uma função linear que possua uma ou mais restrições lineares é a "*linprog*". A função "*linprog*" resolve os problemas de programação linear utilizando dois algoritmos distintos: o método de ponto interior primal-dual ou o método simplex.

Conforme visto no capítulo 2 (item 2.2.4.2.1), o método simplex é um dos métodos mais utilizados para resolução de problemas com restrições lineares. No método simplex, encontra-se o mínimo da função objetivo percorrendo-se o poliedro formado pelas restrições da função objetivo. Já o método do ponto interior percorre um caminho que contenha pontos interiores ao poliedro (incluindo o poliedro também), sendo, assim, mais abrangente que o simplex. As características dos métodos podem ser consultadas em REZENDE, 2008.

A sintaxe (contemplando os parâmetros a serem definidos) com a qual a *function* do programa trabalha é:

$$xmin = linprog(f, A, b, Aeq, beq, lb, ub)$$
 (30)

- xmin vetor coluna com os valores que minimizam a função linear f(x);
- f (\*2) coeficientes da função linear (função objetivo) f(x);
- A (\*)- matriz com os coeficientes do sistema de desigualdades;
- b (\*)- vetor coluna dos termos independentes do sistema de desigualdades;
- Aeq matriz com os coeficientes do sistema de igualdades;
- beq vetor coluna dos termos independentes do sistema de igualdades;
- lb vetor coluna com os limites inferiores que os valores de x podem assumir;
- ub vetor coluna com os limites superiores que os valores de x podem assumir.

Analogamente ao caso da PNL, o conhecimento das necessidades de alimentação no software para resolução do problema e de posse do equacionamento do mesmo (equações iguais às utilizadas no problema de PNL, com exceção do balanço de massa dos contaminantes que precisa ser utilizado na sua versão linearizada), pode-se obter a minimização da função objetivo (minimização da vazão de água limpa) através do MatLab. O

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Os parâmetros f, A e b representam a chamada mínima da função *linprog* no MATLAB

código de otimização via PL implementado no MatLab está descrito no Apêndice 2 deste trabalho.

### 4.4.1.1 Resultados encontrados da otimização via PL

Como resultado da implementação da técnica de otimização via programação linear utilizando-se a rotina linprog do *software* MATLAB foi **105,5 ton/h** de água limpa. De posse deste valor, é possível definir parâmetros econômicos para a refinaria através da Tabela 9 explicitada no capítulo 3 (item 3.2). A Tabela 29 a seguir fornece um resumo dos resultados encontrados:

Tabela 29 Resultado: Otimização via PL

Operações	Equações
Vazão de Água Limpa (t/h)	105,52
Custo Operacional (US\$)	1.185.752
Custo com Água	272.232

# 4.5 REDE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Além dos resultados dos custos, é possível também a obtenção da RTM para o máximo reuso:

Seguem abaixo os resultados para a PL<sup>3</sup>:

• Para operação 1:

Água de Reuso = x1 + x4 + x7

Água Limpa = x10

Água que Sobra = 45 - (x1 + x2 + x3)

Água de Reuso = 0 kg/h

Água Limpa = 45 kg/h

Água que Sobra = 16,8 kg/h

• Para operação 2:

Água de Reuso = x2 + x5 + x8

Água Limpa = x11

Água que Sobra = 34 - (x4 + x5 + x6)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> A RTM para a otimização via PNL é praticamente igual (mudança nas casas decimais) à rede obtida via PL. Por isto, a rede de transferência de massa obtida via PNL não foi mostrada.

Água de Reuso = 25,6 kg/h Água Limpa = 8,4 kg/h Água que Sobra = 34 kg/h

• Para operação 3:

Água de Reuso = x3 + x6 + x9Água Limpa = x12Água que Sobra = 56 - (x7 + x8 + x9)

Água de Reuso = 2,6 kg/h Água Limpa = 52,1 kg/h Água que Sobra = 54,7 kg/h

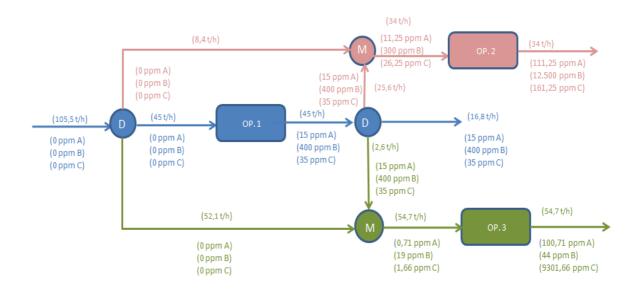


Figura 19: Resultado PL: RTM para máximo reuso

# CAPÍTULO 5: MINIMIZAÇÃO DO USO DA ÁGUA E DA GERAÇÃO DE EFLUENTES DA REFINARIA ATRAVÉS DO DFA

#### 5.1 METODOLOGIA

O Diagrama de Fontes de Água (DFA) divide o processo em intervalos de concentração e permite que a água seja reusada entre estes intervalos. Os limites de concentração de cada intervalo são considerados fontes internas de água. Já a água fresca e água regenerada são consideradas fontes externas de água.

As etapas da metodologia usada para descrição e equacionamento do método DFA usadas neste trabalho serão descritas a seguir:

# 5.1.1 Escolha do contaminante de referência

É o contaminante que deve possuir a maior possibilidade de reuso entre operações, isto é, o contaminante de referência é aquele com a menor concentração de entrada nas operações.

Se mais de um contaminante satisfaz este critério, então a escolha é baseada na diferença, em cada operação, para cada possível contaminante de referência de acordo com a equação (31) (HIGA et al., 2007):

$$\Delta CR_I = C_{ERj} + C_{ENTj} \tag{31}$$

Onde:  $C_{ER}$  é a concentração do efluente da operação que utiliza água limpa (operação de referência) e  $C_{ENT}$  é a concentração de entrada máxima na operação onde a água pode ser reutilizada. O contaminante de referência é aquele com maior valor de  $\Delta CR_j$ . Embora qualquer contaminante possa ser escolhido como referência, este critério torna o cálculo do DFA mais fácil. Ou seja, a escolha do contaminante de referência segue critérios essencialmente heurísticos.

Independente da escolha do contaminante de referência (seguindo a heurística ou escolhendo um contaminante qualquer), em princípio, os outros contaminantes irão requerer a mesma vazão de água para atender às restrições do processo (MARQUES, 2008).

Após a definição do contaminante de referência, todos os cálculos são baseados neste contaminante.

# 5.1.2 <u>Escolha da operação de referência</u>

É a operação que é escolhida para suprir água para as outras operações do processo. Ou seja, a operação de referência deve ser aquela que dispõe de água limpa.

# 5.1.3 Relações de transferência e deslocamento

Em problemas de síntese que possuem mais de um contaminante, a transferência destes contaminantes na corrente de água ocorre simultaneamente. Quando a rede de transferência de massa é estabelecida apenas para o contaminante de referência, geralmente, a concentração limite de entrada é atendida para todos contaminantes presentes (HIGA et al., 2007). Esta transferência obedece a uma lei de transferência de massa nas operações. Segundo Wang e Smith (1994a), em cada operação, a razão de transferência de massa dos contaminantes é linear, ou seja, um contaminante é transferido na mesma proporção que os outros. Esta quantidade transferida é representada pela relação de transferência (32) abaixo:

$$\frac{\Delta C(m,k)}{\Delta C(n,k)} = cte \tag{32}$$

Onde: k = operações;

m, n = contaminantes

A saída de uma operação deve ter no máximo a concentração de entrada da candidata ao reuso seguinte, para não "sujá-la" com a adição de uma concentração maior. (MARQUES, 2008). Desta forma, deve-se fazer deslocamentos nas concentrações da operação de referência para que essas concentrações de saída da operação resultante sejam

capazes de atender (ou seja, sejam menores ou iguais) à concentração de entrada da próxima operação receptora do reuso.

Estes deslocamentos são feitos respeitando-se as relações de transferência de massa dos contaminantes. A alteração dos limites de concentração do contaminante de referência provocados por estes deslocamentos é que possibilitarão o reuso de água entre as operações.

Após estas definições, pode-se começar a metodologia para construção do DFA.

# 5.1.4 <u>Divisão do problema em intervalos de concentração</u>

Para se iniciar a construção do DFA propriamente dito, deve-se dividir o problema em intervalos crescentes de concentração, que são limitados pelas concentrações das fontes externas de água e pelas concentrações de todas as correntes de entrada e saída, sendo que estas últimas são consideradas como fontes internas de água.

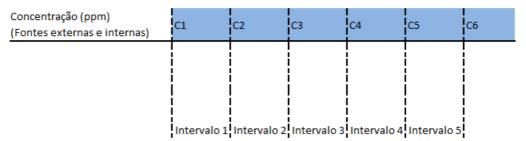


Figura 20: DFA: Divisão típica do problema em intervalos

# 5.1.5 <u>Inclusão das operações de transferência de massa e das</u> vazões limites

A próxima etapa para se aplicar o DFA é a representação de cada operação com uma seta cuja origem é uma caixa de identificação da operação, localizada na respectiva concentração máxima de entrada dirigindo-se até a concentração máxima de saída. As operações são localizadas do topo para o fundo do DFA, ordenadas usando a concentração de entrada como referência, sendo que sua vazão limite é apresentada em uma coluna no lado esquerdo do diagrama.

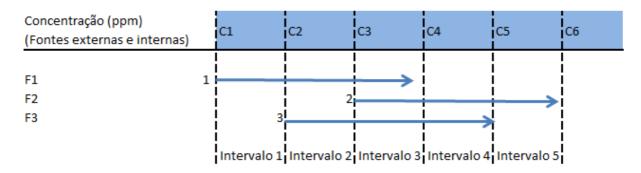


Figura 21: DFA: Representação das operações e seus limites

# 5.1.6 <u>Inclusão da quantidade mássica de contaminantes por intervalo</u>

Após as definições das operações, deve-se calcular a quantidade mássica de contaminantes ( $\Delta m_{ki}$ ) que serão transferidos em cada operação (representado por k) e em cada intervalo (representado por i).

$$\Delta m_{ki} = f_k * (C_{fi} - C_{ii}) \tag{33}$$

Onde: Cfi é a concentração final do intervalo i;

Cii é a concentração inicial do intervalo i;

fk é a vazão mássica limite da corrente k

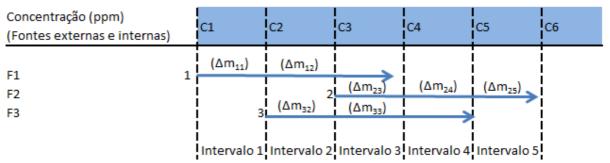


Figura 22: DFA: Inclusão da quantidade mássica

# 5.1.7 Síntese da rede de transferência de massa

A síntese de transferência de massa é feita através do cálculo da vazão necessária para a remoção dos contaminantes em cada intervalo, considerando as fontes externas de água e as oportunidades de reuso de água, ou seja, fontes internas.

Para o cálculo da vazão de água requerida da fonte de água p pela operação k, no intervalo de concentração n, utilizam-se as seguintes equações:

Fontes externas:

$$f_{pkn}^{e} = \frac{\Delta m_{kn} - \sum_{j=1}^{Nfia} (f_{jkn}^{i} (C_{fn} - C_{nj}))}{(C_{fn} - C_{p}^{e})}$$
(34)

onde  $C_{nj}$  é a concentração na qual a fonte interna j é usada no intervalo n,

 $C_{p}^{\circ}$  a concentração da fonte externa p;

 $C_{f_0}$  a concentração final do intervalo n;

 $N_{fia'n}$  é o número de fontes internas disponíveis no intervalo n.

Por regra, se houver utilização de fonte interna num dado intervalo, os valores das fontes internas  $(f_{jkn}^i)$  são calculados antes das fontes externas  $(f_{pkn}^e)$ . Esta parcela das fontes internas é dada por:

Fontes internas:

$$f_{pkn}^{i} = \frac{\Delta m_{kn} - \sum_{j=p-1}^{p} (f_{jkn}^{i} (C_{fn} - C_{nj}))}{(C_{fn} - C_{p}^{i})}$$
(35)

Parte-se então para o cálculo da vazão necessária de água em cada operação por cada intervalo de concentração. Para assegurar que a mínima vazão de água primária será utilizada, o procedimento para a construção da rede de transferência de massa inicia-se no intervalo de menor concentração e três heurísticas devem ser satisfeitas:

(i) As fontes externas somente deverão ser usadas na indisponibilidade de fonte interna, tanto em quantidade (vazão) quanto em qualidade (concentração). A prioridade é sempre da proveniente da mesma operação, o que evita a divisão de operações;

- (ii) Para uma dada operação, a fonte de água utilizada em certo intervalo de concentração deve absorver a quantidade de massa a ser transferida no respectivo intervalo, o que assegura a não violação das concentrações máximas de entrada e de saída;
- (iii) A qualidade da água a ser reusada deve sempre atender àquela de menor valor agregado, ou seja, a de maior concentração de contaminantes. Além disso, a vazão de água deverá provir preferencialmente de intervalos de concentração anteriores. Em casos contrários a essas possibilidades, a fonte a ser usada será de água primária.

Após o cálculo das vazões requeridas de fonte externa e interna para cada intervalo em todas as operações (considerando as regras heurísticas e aplicando a metodologia descrita), completa-se o Diagrama de Fontes de Água com a indicação dos possíveis reusos e reciclos. A vazão mínima de água da fonte externa p pode ser calculada por:

$$f_p^e = \sum_{k=1}^{Nop} \sum_{i=1}^{Ni} (f_{pkn}^e)$$
 (36)

# **5.2 EQUACIONAMENTO**

# 5.2.1 Escolha do contaminante de referência

Baseado na heurística de que o contaminante de referência é o que possibilitará a maior probabilidade de reuso entre as operações, o contaminante de referência do problema de síntese da refinaria é o contaminante A (HC).

# 5.2.2 Escolha da operação de referência

Baseado na heurística de que a operação de referência é a que possui água mais limpa, a operação de referência é a operação 1 (destilação).

# 5.2.3 Relações de transferência e deslocamento

# 5.2.3.1 Relações de transferência

Considerando-se o exposto no item 5.1.3, isto é, que um contaminante é transferido na mesma proporção que os demais e, aplicando-se a equação (32), chega-se às seguintes relações de transferência de massa entre contaminantes:

Tabela 30 Relações de transferência

Frações	Valor numérico
ΔC <sub>B1</sub> / ΔC <sub>A1</sub>	26,666666
ΔC <sub>C1</sub> / ΔC <sub>A1</sub>	2,33
ΔC <sub>C1</sub> / ΔC <sub>B1</sub>	0,088
ΔC <sub>B2</sub> / ΔC <sub>A2</sub>	122
ΔC <sub>C2</sub> / ΔC <sub>A2</sub>	1,35
ΔC <sub>C2</sub> / ΔC <sub>B2</sub>	0,011
ΔC <sub>B3</sub> / ΔC <sub>A3</sub>	0,25
ΔC <sub>C3</sub> / ΔC <sub>A3</sub>	93
ΔC <sub>C3</sub> / ΔC <sub>B3</sub>	372

#### 5.2.3.2 Deslocamento

A lógica de deslocamento segue-se sempre em função do contaminante de referência (neste caso A) e da operação de referência (no problema em questão é a operação 1), a partir dos quais serão baseados os cálculos de verificação de possibilidades de reuso para as outras correntes.

Considera-se que o reuso será feito da operação 1 para 2 e, depois, da operação 1 para 3.

# Operação 1 → Operação 2 (A como referência)

• Quando B= 300ppm na operação 2, B na operação 1 seria:

$$\frac{\Delta CB1}{\Delta CA1}$$
 = 26,666666 (37a)  
 $C_{B1}$  = 26,666666 \* (20-0) = 533 ppm (37b)

Como a saída de B na operação 1 é maior que a entrada de B na operação 2, o reuso não é viável [533ppm (OP1) > 300ppm (OP2)]. Desta forma, deve-se calcular a posição em que a saída de B da operação 1 seja no máximo igual à entrada de B na operação 2:

$$\frac{\Delta CB1}{\Delta CA1}$$
 = 26,666666 (38a)  
A2 = 300 / 26,666666 = 11,25 ppm (38b)

Como houve deslocamento da posição 300 na operação 2, haverá deslocamento simultâneo do valor de saída de B na operação 2. O deslocamento correspondente em A será de:

$$\frac{\Delta \text{CB2}}{\Delta \text{CA2}} = 122$$
 (39a)  
A2 = ((12.500 – 300) / 122) + 11,25 = 111,25 ppm (39b)

# Operação 1 → Operação 3 (A como referência)

Quando B= 20ppm na operação 3, B na operação 1 seria:

$$\frac{\Delta CB1}{\Delta CA1}$$
 = 26,666666 (40a)  
 $C_{B1}$  = 26,6666666 \* (120-0) = 3200 ppm (40b)

Como a saída de B na operação 1 é maior que a entrada de B na operação 3, o reuso não é viável [3200ppm (OP1) > 20ppm (OP2)]. Desta forma, deve-se calcular a posição em que a saída de B da operação 1 seja no máximo igual à entrada de B na operação 3:

$$\frac{\Delta CB1}{\Delta CA1} = 26,666666$$
 (41a)  
A3 = 20 / 26,666666 = 0,75 ppm (41b)

Como houve deslocamento da posição 20 na operação 3, haverá deslocamento simultâneo do valor de saída de B na operação 3. O deslocamento correspondente em A será de:

$$\frac{\Delta CB3}{\Delta CA3} = 0.25$$
 (42a)  
A3 = ((45 - 20) / 0.25) + 0.75 = 100.75 ppm (42b)

Para o contaminante C, os reusos são possíveis, dispensando-se os deslocamentos.

Operações Vazão (t/h) Contaminante Concentração limite Concentração limite do Contaminante na do Contaminante na entrada da operação saída da operação (ppm) (ppm) HC (A) 0 15 Destilação (1) 45  $H_2S(B)$ 0 400 Sal (C) 0 35 *20* → 11,25 120 <del>→</del> 111,25 HC (A) HDS (2) 34  $H_2S(B)$ 300 12.500 Sal (C) 180 220 → 100,75 HC (A) 120 → 0,75 Dessalinização (3) 45 56  $H_2S(B)$ 20

Sal (C)

200

9.500

Tabela 31 Tabela de Oportunidades com valores ajustados pelo deslocamento

# 5.2.4 <u>Divisão do problema em intervalos de concentração</u>

Segue a divisão do problema-base, considerando-se intervalos crescentes de concentração limitados pelas concentrações das fontes externas de água e pelas concentrações de todas as correntes internas <sup>4</sup> de entrada e saída das operações:

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Considerando-se as concentrações das correntes internas após deslocamento.

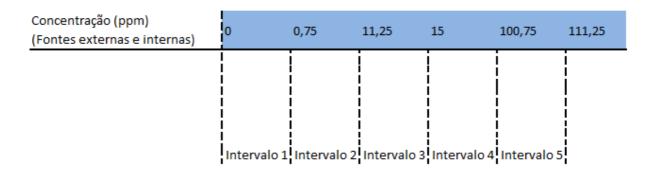


Figura 23: Equacionamento DFA: Divisão do problema em intervalos de concentração

# 5.2.5 <u>Inclusão das operações de transferência de massa e das vazões</u> <u>limites</u>

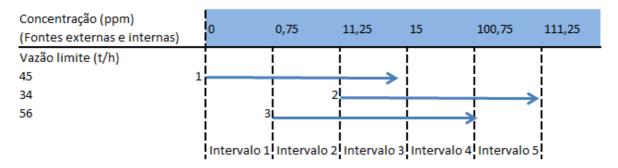


Figura 24: Inclusão das operações de transferência de massa e das vazões limite

# 5.2.6 <u>Inclusão da quantidade mássica de contaminantes por intervalo</u>

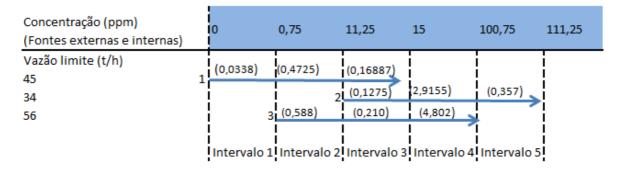


Figura 25: Inclusão da quantidade mássica de contaminantes (kg/h ) por intervalo

# 5.3 RESOLUÇÃO

# 5.3.1 <u>Síntese da rede de transferência de massa</u>

A síntese da rede de transferência de massa é feita por intervalos. Em cada intervalo, observam-se as fontes (externas ou internas) disponíveis, atentando-se para o fato de que uma das heurísticas diz que as fontes externas só deverão ser usadas na ausência das fontes internas. Resolvendo-se o DFA por intervalos, tem-se:

#### **5.3.1.1** Primeiro Intervalo

Operações Disponíveis: Operação 1;

Fontes Disponíveis: Fonte externa (com concentração 0 ppm de contaminante A);

 Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 1, com água oriunda de fonte externa a Oppm:

$$\Delta m_{11} = f_{11} * (C_{f11} - C_{i11}) \tag{43}$$

$$33.8 = f_{11} * (0.75 - 0) (44)$$

$$f_{11} = 45 t/h$$
 de água a 0 ppm (45)

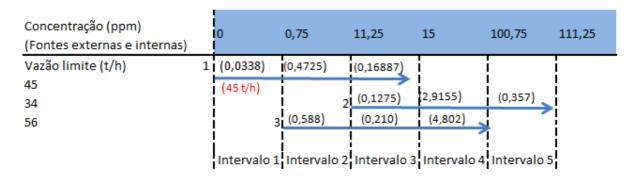


Figura 26: Resultado DFA: Intervalo 1

#### 5.3.1.2 **Segundo Intervalo**

Operações Disponíveis: Operação 1 e Operação 3

Fontes Disponíveis: Fonte externa com concentração 0 ppm de contaminante A;

Fonte Interna com vazão de 45 t/h e concentração de 0,75ppm, oriundo da Operação 1 (portanto com prioridade para esta operação para evitar divisão de operações)

Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 1, com água oriunda de fonte interna (da própria operação 1) a 0,75ppm:

$$\Delta m_{12} = f_{12} * (C_{f12} - C_{i12}) \tag{46}$$

$$\Delta m_{12} = f_{12} * (C_{f12} - C_{i12})$$

$$472,5 = f_{12} * (11,25 - 0,75)$$

$$(46)$$

$$f_{12} = 45 t/h$$
 de água a 0,75 ppm (48)

Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 3, com água oriunda de fonte externa a Oppm:

$$\Delta m_{32} = f_{32} * (C_{f3,2} - C_{i3,2}) \tag{49}$$

$$588 = f_{32} * (11,25 - 0) (50)$$

$$f_{32} = 52,27 \ t/h \ de \ água \ a \ 0 \ ppm$$
 (51)

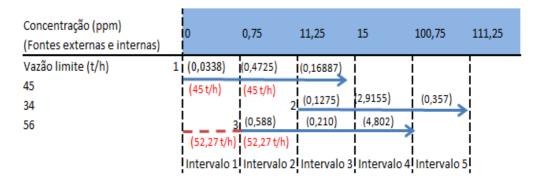


Figura 27: Resultado DFA: Intervalo 2

#### 5.3.1.3 Terceiro Intervalo

Operações Disponíveis: Operação 1, Operação 2 e Operação 3

Fontes Disponíveis: Fonte externa com concentração 0 ppm de contaminante A;

Fonte Interna com vazão de 45 t/h e concentração igual a 11,25 ppm, oriundo da Operação 1 (portanto com prioridade para esta operação para evitar divisão de operações)

Fonte Interna com vazão de 52,27 t/h e concentração igual a 11,25 ppm, oriundo da Operação 3 (portanto com prioridade para esta operação para evitar divisão de operações)

 Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 1, com água oriunda de fonte interna (da própria operação 1) a 11,25 ppm:

$$\Delta m_{13} = f_{13} * (C_{f13} - C_{i13}) \tag{52}$$

$$168,87 = f_{13} * (15 - 11,25) (53)$$

$$f_{13} = 45 t/h$$
 de água a 11,25 ppm (54)

 Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 3, com água oriunda de fonte interna (da própria operação 3) a 11,25 ppm:

$$\Delta m_{33} = f_{33} * (C_{f33} - C_{i33}) \tag{55}$$

$$210 = f_{33} * (15 - 11,25) (56)$$

$$f_{13} = 56 t/h$$
 de água a 11,25 ppm (57)

Entretanto, só há disponível 52,27 t/h de água a 11,25 ppm oriunda da operação 3 no segundo intervalo. Então, para a operação 3, deve-se calcular o Δm para a vazão oriunda do intervalo 2:

$$\Delta m'_{33} = 52,27 * (15 - 11,25) \tag{58}$$

$$\Delta m'_{33} = 196,01 \, g/h \tag{59}$$

Restam, então, 13,99 g/h (210 - 196,01). Para este valor, só resta água a 0 ppm para remoção de contaminantes:

$$\Delta m'_{33} = f'_{33} * (C'_{f33} - C'_{i33})$$

$$13,99 = f'_{33} * (15 - 0)$$
(60)

$$13,99 = f'_{33} * (15 - 0) (61)$$

$$f'_{33} = 0.93 t/h$$
 de água a 0 ppm (62)

Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 2, com água oriunda de fonte externa 0 ppm:

$$\Delta m_{23} = f_{23} * (C_{f23} - C_{i23}) \tag{63}$$

$$127,50 = f_{23} * (15 - 0) (64)$$

$$f_{23} = 8.5 t/h$$
 de água a 0 ppm (65)



Figura 28: Resultado DFA: Intervalo 3

#### 5.3.1.4 **Quarto Intervalo**

Operações Disponíveis: Operação 2 e Operação 3

Fontes Disponíveis: Fonte externa com concentração 0 ppm de contaminante A;

Fonte Interna com vazão de 45 t/h e concentração igual a 15 ppm, oriundo da Operação 1;

Fonte Interna com vazão de 8,5 t/h e concentração igual a 15 ppm, oriundo da Operação 2 (portanto com prioridade para esta operação para evitar divisão de operações);

Fonte Interna com vazão de 53,2 t/h e concentração igual a 15 ppm, oriundo da Operação 3 (portanto com prioridade para esta operação para evitar divisão de operações);

 Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 2, com água oriunda de fonte interna (da própria operação 2) a 15 ppm:

$$\Delta m_{24} = f_{24} * (C_{f24} - C_{i24}) \tag{66}$$

$$\Delta m_{24} = f_{24} * (C_{f24} - C_{i24})$$

$$2915, 5 = f_{24} * (100, 75 - 15)$$
(66)

$$f_{23} = 34 t/h$$
 de água a 15 ppm (68)

Entretanto, só há disponível 8,5 t/h de água a 15 ppm oriunda da operação 2 no quarto intervalo. Então, para a operação 2, deve-se calcular o Δm para a vazão oriunda do intervalo 3:

$$\Delta m'_{24} = 8.5 * (100.75 - 15) \tag{69}$$

$$\Delta m'_{24} = 728,88 \, g/h \tag{70}$$

Restam, então, 2186,62 g/h (2915,5 - 728,88). Para este valor, restam 45 t/h de água a 15 ppm oriunda da operação 1 para remoção de contaminantes e água a Oppm. Como um das regras heurísticas do DFA diz que as fontes internas devem ser utilizadas prioritariamente às fontes externas, temos:

$$\Delta m'_{24} = f'_{24} * (C'_{f24} - C'_{i24})$$

$$2186,62 = f'_{24} * (100,75 - 15)$$
(71)

$$2186,62 = f'_{24} * (100,75 - 15) \tag{72}$$

$$f'_{24} = 25,5 t/h$$
 de água a 15 ppm oriunda da operação 1 (73)

Desta forma, ainda restam 19,5 t/h de água a 15 ppm oriunda da operação 1.

Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 3, com água oriunda de fonte interna (da própria operação 3) a 15 ppm:

$$\Delta m_{34} = f_{34} * (C_{f34} - C_{i34}) \tag{74}$$

$$4802 = f_{34} * (100,75 - 15) \tag{75}$$

$$f_{34} = 56 t/h \text{ de água a 15 ppm}$$
 (76)

Entretanto, só há disponível 53,2 t/h de água a 15 ppm oriunda da operação 3 no quarto intervalo. Então, para a operação 3, deve-se calcular o Δm para a vazão oriunda do intervalo 3:

$$\Delta m'_{34} = 53.2 * (100.75 - 15) \tag{77}$$

$$\Delta m'_{34} = 4561,9 \ g/h \tag{78}$$

Restam, então, 240,1 g/h (4802 - 4561,9). Para este valor, restam 19,5 t/h de água a 15 ppm oriunda da operação 1 para remoção de contaminantes e água a Oppm. Como uma das regras heurísticas do DFA diz que as fontes internas devem ser utilizadas prioritariamente às fontes externas, temos:

$$\Delta m'_{34} = f'_{34} * (C'_{f34} - C'_{i34})$$

$$240,1 = f'_{34} * (100,75 - 15)$$
(80)

$$240,1 = f'_{34} * (100,75 - 15) \tag{80}$$

$$f'_{34} = 2.8 t/h$$
 de água a 15 ppm oriunda da operação 1 (81)

Desta forma, ainda restam 16,7 t/h de água a 15 ppm oriunda da operação 1.



Figura 29: Resultado DFA: Intervalo 4

### 5.3.1.5 Quinto Intervalo

Operações Disponíveis: Operação 2

Fontes Disponíveis: Fonte externa com concentração 0 ppm de contaminante A;

Fonte Interna com vazão de 16,7 t/h e concentração igual a 15 ppm, oriundo da Operação 1;

Fonte Interna com vazão de 34 t/h e concentração igual a 100,75 ppm, oriundo da Operação 2 (portanto com prioridade para esta operação para evitar divisão de operações);

Fonte Interna com vazão de 56 t/h e concentração igual a 100,75 ppm, oriundo da Operação 3

 Vazão de água necessária para assimilar o Δm da operação 2, com água oriunda de fonte interna (da própria operação 2) a 100,75 ppm:

$$\Delta m_{25} = f_{25} * (C_{f25} - C_{i25}) \tag{82}$$

$$357 = f_{25} * (111,25 - 100,75) \tag{83}$$

$$f_{23} = 34 t/h$$
 de água a 100,75 ppm (84)



Figura 30: Resultado DFA: Intervalo 5

O consumo mínimo de água fresca é calculado pela soma das vazões que deixam o primeiro intervalo e o ponto *Pinch* é identificado pelo valor de concentração onde ocorre a redução na quantidade de vazão total necessária de fonte externa

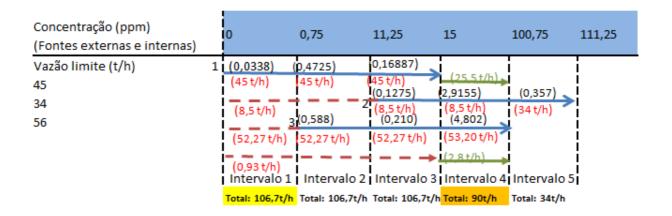


Figura 31: Resultado DFA: Consumo mínimo de água bruta e ponto Pinch

O ganho de encontrar o ponto "Pinch" é identificar quais são as operações que realmente proporcionam a redução de consumo de água fresca, ou seja, quais são as operações que passam pelo "Pinch". Com isso, os custos de análise e otimização de processo são bastante reduzidos, já que não precisam ser analisadas todas as operações (MOREIRA, 2009). Neste caso, por exemplo, a operação 1 não precisa ser otimizada, já que não irá influenciar na redução do consumo de água primária. Outra conclusão fruto da identificação do ponto "Pinch" é que só é possível reduzir ainda mais o consumo de água fresca através da aplicação de um regenerador, se a concentração na saída deste for menor que a do Pinch (MOREIRA, 2009).

### 5.3.2 Resultados encontrados da minimização via DFA

O resultado da implementação da técnica de minimização da vazão de água limpa captada utilizando-se o DFA foi **106,7 ton/h**. De posse deste valor, é possível definir parâmetros econômicos para a refinaria através da Tabela 9 explicitada no capítulo 3 (item 3.2). A Tabela 32 a seguir fornece um resumo dos resultados encontrados:

Tabela 32 Resultado: DFA

Parâmetros	Resultados		
Vazão de Água Limpa (t/h)	106,7		
Custo Operacional (US\$)	1.199.054,10		
Custo com Água (US\$)	275.286,01		

### 5.4 REDE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Ao final da aplicação do DFA, é feita a montagem da RTM (Rede de Transferência de Massa) visando ao máximo reuso e mínimo consumo de fonte primária de água para as operações na refinaria escolhida como estudo de caso, a considerando o reuso das correntes a partir do Diagrama de Fontes de Água. A Figura 32 a seguir, representa a RTM para o máximo reuso considerando o contaminante A como referência:

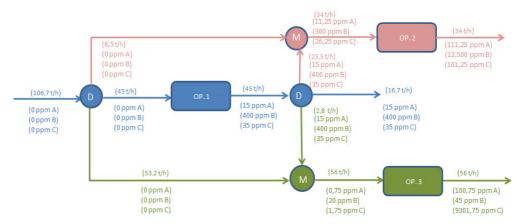


Figura 32: Resultado DFA: RTM para máximo reuso

## **CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO**

Buscando comparar diferentes técnicas de reuso de água, o presente trabalho aplicou técnicas de otimização via programação matemática por programação linear e não linear e a técnica do DFA.

As três metodologias atingiram reduções significativas no consumo de água bruta para o estudo de caso estudado: redução de 19,8% quando utilizada a técnica de DFA, 20,7% quando utilizada otimização via programação linear e 20,6% na aplicação de programação matemática via programação não linear.

Parâmetros	Sem Integração	PNL	PL	DFA
Vazão de Água Limpa (t/h)	133	105,60	105,52	106,7
Custo Operacional (US\$)	1.494.603,46	1.186.724	1.185.752	1.199.054,10
Custo com Água (US\$)	343.140,00	272.455	272.232	275.286,01
Reducão (%)		20.6	20.7	19.8

Tabela 33 Comparação entre as três metodologias

Comparando-se os resultados, pôde-se perceber que a linearização não afetou o resultado final. Isto é, a aproximação linear se mostrou igualmente precisa. A diferença máxima encontrada nos resultados dos três métodos demonstra que as metodologias aplicadas podem ser consideradas aceitáveis para a resolução do problema em questão.

Porém, em oposição ao resultado obtido via programação linear e não linear, a síntese da rede de transferência de massa não ocorre de forma automática para o método de Diagrama de Fontes de Água, pois o mesmo depende de regras heurísticas. Entretanto, o método DFA se mostrou de mais simples execução para o caso de três operações e três contaminantes. Além disso, caso o problema da refinaria fosse extrapolado para outros exemplos práticos, seria necessário a elaboração de todas as equações de balanço e restrições novamente, pois as mesmas são específicas para cada problema.

Desta forma, o presente trabalho conclui que os três métodos são satisfatórios para minimização do consumo bruto de água para o estudo de caso analisado. Para o caso estudado, verifica-se também a eficiência e a praticidade do método DFA frente aos tradicionais métodos de otimização via programação matemática para problemas de minimização de efluentes.

# **CAPÍTULO 7: SUGESTÕES FUTURAS**

Para trabalhos que visem a complementar o estudo realizado sugere-se:

- Considerar gastos com tubulações e bombeamento a fim de verificar suas influências no custo final;
- Realização de testes que utilizem o método DFA em concomitância com o método de programação. Esta solução poderia ser feita através do aplicação do método DFA como uma estimativa inicial para a programação linear ou não linear;
- Extrapolação da aplicação dos três métodos em diferentes indústrias e não apenas na indústria de refino de petróleo. Desta forma, conseguiria-se verificar se os resutados encontrados são reproduzidos em diferentes situações distintas;
- Proposição de funções objetivo diferentes da função objetivo utilizada nos métodos de PL e PNL, visando verificar a reprodutibilidade do método.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALMATÓ, M., SANMARTÍ, E., ESPUÑA, L.P., Rationalizing the water use in the batch process industry. Computers an Chemical Engineering, 21, S971-S976, 1997.

ALONSO, L. R. N. O Problema da Consideração de Restrições de Adjacência em um Planejamento Florestal. 2003. Dissertação (Mestrado Ciências), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of waterusing systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n. 1, p. 33-46, 2007.

AMORIM, R.S. Abastecimento de Água de uma Refinaria de Petróleo: Caso Replan. 2005. 193 p. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão), Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro.

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

BARROS, J.G. Gestão Integrada dos Recursos Hídricos - Implementação do uso das águas subterrâneas. Brasília: MMA/SRH/OEA, 2010, 171 p.

BEHLING, R. Minimização de Quadráticas Convexas em Caixas sobre Variedade Afins, um problema de PQS. 2006. Dissertação (Mestrado em Matemática e Computação Científica), Universaidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

CALIXTO, E. E. S, **Otimização de Redes de Águas com Múltiplos Contaminantes.** Em andamento. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CASTRO P. et al. Improvements for mass-exchange networks design. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1649-65, 1999.

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.

DELGADO, B.E.P.C. **Síntese de Sistemas de Regeneração e Tratamento Final de Efluentes.** 2008. 451 p. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DOUGLAS, J. M., Process Synthesis for Waste Minimization. Ind. Eng. Chem. Res., 238-243, 1992.

EL-HALWAGI, M.M. Pollution Prevention through Process Integration – Systematic Design Tools. Primeira Edição. Londres: Academic Press, 1997.

EL-HALWAGI, M.M; MANOUSIOUTHAKIS, V. Systhesisof 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, 45, 2813-2831, 1990a.

EL-HALWAGI, M.M., MANOUSIOUTHAKIS, V., Simultaneous Synthesis of Mass- Exchange and Regeneration Networks. AIChE Journal, Vol.36, nº8, 1209-1219, 1990b.

EL-HALWAGI, M. M., GABRIEL, F., HARELL, D., Rigorous Graphical Targeting for resource Conservation via material Recycle/Reuse Networks. Industrial and Engineering Chemical Research, 42, 4319-4328, 2003.

EL-HALWAGI, M. M; GUTIÉRREZ, A.J; ORTEGA, JMO. Global optimization for the synthesis of property-based recycle and reuse networks including environmental constraints. Computers & Chemical Engineering, Vol. 34, 318-330, 2010.

FAO. Review of World Water Resources by Country. Roma, 2003.

FARIA, D.C. Reuso das Correntes de Efluentes Aquosos em Refinarias de Petróleo. 2004. 268 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

FONTANA, D., SECCHI, A. R., TRIERWEILER, J. O., THÖMING, J., **Recuperação de água de processos: formulação de um problema padrão**. XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2002.

GALAN, B., GROSSMANN, I.E., **Optimal Design of Distributed Wastewater Treatment Networks.** Industrial and Engineering Chemical Research, 37, 4063-4048, 1998.

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

HALLALE, N.; FRASER, D.M. Capital cost targets for mass exchange networks. A special case: Water minimization. **Chemical Engineering Science**, v. 53, i. 2, p. 293-313, 1998.

HALLALE, N.; FRASER, D.M. Retrofit of Mass Exchange Networks Using Pinch Technology. AIChE Journal, Vol. 46, nº10, 2000.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Brasil em Síntese.** Habitação/Esgotamento por região. Disponível em:

http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/conteudo\_471143.shtml. Acesso em 15 jan. 2011.

KOPPOL, A. P. R., BAGAJEWICZ, M. J., DERICKS, B. J., SAVELSKI, M. J., **On zero water discharge solutions in process industry.** Advances in Environmental Research, 8, 151-171, 2003.

LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The Pinch Design Method for Heat Exchanger Networks. **Chemical Engineering Science**, v. 38, i. 5, p. 745-763, 1983.

LOBATO, R. D. Algoritmos para problemas de programação não-linear com variáveis inteiras e contínuas. 2009. Dissertação (Mestrado em matemática), Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 2001. 216 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MARQUES, S. V. **Minimização do consumo de água e da geração de efluentes aquosos – Estudos de Casos**. 2008. 212 p. c. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro

MELO, A.R. Otimização do Reuso de Água em Lavadores Contínuos da Indústria Têxtil. 2005. 219 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na Indústria – Uso Racional e Reuso.** São Paulo. Ed. Oficina de Textos, 2005. 143p.

MIRRE, R. C.; PESSOA, Fernando L. P. **Procedimento para Implementação de Técnicas de Integração de Processos** - Aplicação a Processos em Batelada e a Sistemas de Distribuição de Hidrogênio em Refinarias. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2006. Apostila da matéria Síntese de Processos Químicos.

MÓDENES, A. N., Utilização da Análise Pinch na Redução de Emissões de Poluentes. Campinas, 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.

MOREIRA, R.C. Minimização de Efluentes em uma Unidade de Tratamento de Água Insustrial. 2009. 115 p. Dissertação (Mestrado em Gerenciamento e Tecnologia Ambiental no Processo Produtivo), Universidade Federal da Bahia, Salvador.

Mohammadnejad, S., G.R.N. Bidhendi and N. Mehrdadi, 2011. Water and wastewater minimization in petroleum refinery through water pinch analysis-single and double contaminants approach. Res. J. Environ. Sci., 5: 88-104.

MORENO, R.A.M. Estimativa do Potencial Poluidor nas Indústrias: o caso do Estado do Rio de Janeiro. 2005. 150 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

NOURELDIN, M.B., EL-HALWAGI, M.M., **Pollution prevention targets through integrated design and operation.** Computers and Chemical Engineering, 24, 1445-1453, 2000.

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

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

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

PARTHASARATHY, G., KRISHNAGOPALAN, G., Systematic reallocation of aqueous resources using mass integration in a typical pulp mill. Advances in Environmental Research, 5, 61-79, 2001.

QUEIROZ, Eduardo M.; PESSOA, Fernando L.P. Integração de Processos: Uma Ferramenta para Minimizar o Consumo Energético e o Impacto Ambiental. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, [s/d]. Apostila da matéria Integração de Processos.

RAMOS, A. **Tratamento do Petróleo [s/d].** Disponível em: < http://www.proead.unit.br/professor/andrer/arquivos/atividades/cap6\_tratamento\_petrole o.pdf >. Acesso em 04 jan. 2011

REZENDE, M. A. P., Utilização de Matriz Sensibilidade e Programação Linear para Corrigir os Níveis de Tensão e Otimizar a Alocação de Reativos em Sistemas de Potência. 2008. 58p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Elétrica, Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília.

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.

SAVELSKI, M. J., BAGAJEWICZ, M. J., Algorithmic procedure to design water utilization systems featuring a single contaminant in process plants. Chemical Engineering Science, 56, 1897-1911, 2001.

SHAOBO H.; HEFEI, Z. A hybrid solar desalination process of the multi-effect humidification dehumidification and basin- type unit. 2008. Desalination, 220 (1-3), 552-557

SOBRINHO, L. N. O; ROSA, U. L.; SARAMAGO, S. F. P. Otimização dos lotes de produção de uma Siderurgia aplicando Programação Linear. [s/d]. Disponível em < http://www.semat-

ermac.famat.ufu.br/sites/semat-ermac.famat.ufu.br/files/ulisses\_ledan\_sezi.pdf>. Acesso em 14 dez. 2010.

SPITZCOVSKY, D. Como está o saneamento básico do Brasil? **Planeta Sustentável.** 2009. Disponível em:

<a href="http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/conteudo\_471143.shtml">http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/conteudo\_471143.shtml</a>. Acesso em 10 jan. 2011.

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

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, 2003.

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), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WANG, Y.P.; SMITH, R. Wastewater minimization. **Chemical Engineering Science,** v. 49, p. 981-1006, 1994a

WANG, Y. P, SMITH, R. **Design of Distributed Effluent Treatment Systems**, Chemical Engineering Science, Vol.49, nº18, 3127-3145, 1994b.

GOMES, J.F., **Procedimento para Minimização de Efluentes Aquosos**. Rio de Janeiro, 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

WILSON, S., MANOUSIOUTHAKIS, V., **Minimum utility cost for a multicomponent mass exchange operation.** Chemical Engineering Science, 22, 3887-3896, 1998.

## APÊNDICE 1 – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA PNL

### Arquivo "1" .m

```
% FUNÇÃO OBJETIVO
```

function f1 = objfun1(x)

#### % Minimização do consumo de água

```
% f = VAL1, 1 + VAL1, 2 + VAL1, 3

f1 = x(10) + x(11) + x(12);
```

### Arquivo "2" .m

#### % FUNÇÃO CONFUN

x(26)\*34;

function [C,Ceq] = confun(x)

#### % Equações nao-lineares:

```
% (15 + x22).x1 + (100)
                          + x25).x4 + (100 + x28).x7 - x22.45 = 0
% (400 + x23).x1 + (12200 + x26).x4 + (25)
                                            + x29).x7 - x23.45 = 0
% (35
      + x24).x1 + (135)
                         + x27).x4 + (9300 + x30).x7 - x24.45 = 0
                          + x25).x5 + (100 + x28).x8 - x25.34 = 0
% (15
       + x22).x2 + (100)
 (400 + x23).x2 + (12200 + x26).x5 + (25)
                                             + x29).x8 - x26.34 = 0
 (35
      + x24).x2 + (135 + x27).x5 + (9300 + x30).x8 - x27.34 = 0
% (15
      + x22).x3 + (100)
                          + x25).x6 + (100 + x28).<math>x9 - x28.56 = 0
% (400 + x23).x3 + (12200 + x26).x6 + (25)
                                             + x29).x9 - x29.56 = 0
% (35 + x24).x3 + (135)
                         + x27).x6 + (9300 + x30).x9 - x30.56 = 0
Ceq = [(15 + x(22))*x(1) + (100)]
                                   + x(25))*x(4) + (100 + x(28))*x(7) -
x(22)*45;
            (400 + x(23))*x(1) + (12200 + x(26))*x(4) + (25)
                                                              + x(29))*x(7)
- x(23)*45;
            (35 + x(24))*x(1) + (135)
                                       + x(27))*x(4) + (9300 + x(30))*x(7)
- x(24)*45;
            (15 + x(22))*x(2) + (100)
                                       + x(25))*x(5) + (100 + x(28))*x(8)
- x(25)*34;
            (400 + x(23))*x(2) + (12200 + x(26))*x(5) + (25)
                                                              + x(29))*x(8)
- x(26)*34;
            (35 + x(24))*x(2) + (135)
                                        + x(27))*x(5) + (9300 + x(30))*x(8)
- x(27)*34;
            (15 + x(22))*x(3) + (100 + x(25))*x(6) + (100 + x(28))*x(9)
- x(28)*56;
            (400 + x(23))*x(3) + (12200 + x(26))*x(6) + (25 + x(29))*x(9)
- x(29)*56;
            (35 + x(24))*x(3) + (135 + x(27))*x(6) + (9300 + x(30))*x(9)
- x(30)*56;
C = [];
% Ceq = [(15)*x(1) + (100 + x(25))*x(4) + (100 + x(28))*x(7) -
x(22)*45;
            (400) \times x(1) + (12200 + x(26)) \times x(4) + (25 + x(29)) \times x(7) -
x(23)*45;
            (35) \times x(1) + (135 + x(27)) \times x(4) + (9300 + x(30)) \times x(7) -
x(24)*45;
            (15) *x(2) + (100)
                                + x(25))*x(5) + (100 + x(28))*x(8) -
x(25)*34;
            (400) \times (2) + (12200 + x(26)) \times (5) + (25 + x(29)) \times (8) -
```

### Resolução

```
% Inicialização
clear all
close all
clc
% Correspondencia entre as variaveis (Tabela 19)
% x1 = VR1, 1
% x2 = VR1, 2
% x3 = VR1,3
% x4 = VR2, 1
% x5 = VR2, 2
% x6 = VR2,3
% x7 = VR3, 1
% x8 = VR3, 2
% x9 = VR3,3
% x10 = VAL1, 1
% x11 = VAL1, 2
% x12 = VAL1,3
% x13 = CF1, A
% x14 = CF1, B
% x15 = CF1, C
% x16 = CF2, A
% x17 = CF2, B
% x18 = CF2, C
% x19 = CF3, A
% x20 = CF3, B
% x21 = CF3, C
% x22 = CI1, A
% x23 = CI1, B
% x24 = CI1, C
% x25 = CI2, A
% x26 = CI2, B
% x27 = CI2, C
% x28 = CI3, A
% x29 = CI3,B
% x30 = CI3, C
% Chute Inicial
% Inequaçoes Lineares (Tabelas 20, 22 e 23)
% x1 + x2 + x3 < 45
% x4 + x5 + x6 < 34
% x7 + x8 + x9 < 56
% x13 < 15
% x14 < 400
% x15 < 35
% x16 < 120
% x17 < 12500
% x18 < 180
% x19 < 220
% x20 < 45
% x21 < 9500
```

0

0

```
% x22 < 0
% x23 < 0
% x24 < 0
% x25 < 20
% x26 < 300
  x27 < 45
% x28 < 120
% x29 < 20
% x30 < 200
%col [1 2 3 4 5 6 7 8 9 101112131415161718192021222324252627282930]
        0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0;...
                                                                      0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0;...
          0
             0 0 0 0 0 0 0
                                        0 0 0 0
                                                     0 0 0 0
                                                                   1
          0
          0
             0 0 0 0 0 0
                                    0
                                        0
                                           0
                                              0
                                                  0
                                                     0
                                                        0
                                                            0
                                                               0
                                                                  0 0
                                                                         0 0 0 0 0 0
          B = [45; 34; 56; 15; 400; 35; 120; 12500; 180; 220; 45; 9500; 0; 0; 0; 20; 300; 45; 120; 20; 200];
% Equações Lineares (Tabelas 21 e 24)
% x1 + x4 + x7 + x10 = 45
% x2 + x5 + x8 + x11 = 34
% x3 + x6 + x9 + x12 = 56
% x13 - x22 = 15
% x14 - x23 = 400
% x15 - x24 = 35
% x16 - x25 = 100
% x17 - x26 = 12200
% x18 - x27 = 135
% x19 - x28 = 100
% x20 - x29 = 25
% x21 - x30 = 9300
           [1 2 3 4 5 6 7 8 9 10111213141516171819202122 23 24 25 26 27 28 29
%col
301
           0 0 0
Aea =
; . . .
             0 \;\; 1 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 1 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 1 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 1 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\; 0 \;\;
                                                                                         0
                                                                                              0
                                                                                                   0
                                                                                                        0
                                                                                                             0
                                                                                                                  0
                                                                                                                       0
                                                                                                                             0
; . . .
             0
                                                                                                        0
                                                                                         0
                                                                                              0
                                                                                                             0
                                                                                                                  0
                                                                                                                       0
                                                                                                                             0
; . . .
             0
                                                                                              0
                                                                                                   0
                                                                                                        0
                                                                                                             0
                                                                                                                  0
                                                                                                                       0
                                                                                                                             \cap
             \cap
                                                                                                   0
                                                                                                        \cap
                                                                                                                             \cap
                                                                                              0
                                                                                                             \cap
                                                                                                                  0
                                                                                                                       Ω
; . . .
             0
                                                                                                   0
                                                                                                        0
                                                                                                             0
                                                                                                                  0
                                                                                                                       0
                                                                                                                             0
```

```
; . . .
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0
                                              0
                                                    0
                                                      0 -1 0 0
                                                 0
; . . .
       0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0
                                              Ω
                                                 \cap
                                                    \cap
                                                       \cap
                                                         0 - 1 0
; . . .
       0
                                                 0
                                                    0
                                                      0
                                                         0
                                                            0 - 1 0
; . . .
       0
                                                    0
                                                      0 0 0 0
11;
Beq = [45; 34; 56; 15; 400; 35; 100; 12200; 135; 100; 25; 9300];
% Limite Inferior: todas as variaveis devem ser maior que zero
% Limite Superior:
15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000
   15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000 15000];
% Definindo os parametros da otimização
% options = optimset('LargeScale','off');
options = [];
% OTIMIZAÇAO USANDO FMINCON
% Minimização do consumo de água
[X1, FVAL1] = fmincon('objfun1', x0, A, B, Aeq, Beq, LB, UB, 'confun', options);
% Vazao de Agua Limpa
disp(' ')
disp(['Vazao de Agua Limpa = ' num2str(FVAL1)])
disp(' ')
% Calculo do Custo de Agua
CCA1 = FVAL1 * 0.3 * 8600;
disp(' ')
disp(['Custo com Agua = US$ ' num2str(CCA1)])
disp(' ')
% Calculo do Custo Operacional
CO1 = ((X1(10)*0.3 + (1.0067*((45-(X1(1)+X1(2)+X1(3)))))) + ...
     (X1(11)*0.3 + (1.0067*((34-(X1(4)+X1(5)+X1(6)))))) +
     (X1(12)*0.3 + (1.0067*((56-(X1(7)+X1(8)+X1(9))))))*8600;
disp('')
disp(['Custo Operacional = US$ ' num2str(CO1)])
disp(' ')
% Dados para o Fluxograma
AguaReuso1 = X1(1) + X1(4) + X1(7)
AguaLimpa1 = X1(10)
AguaSobra1 = 45 - (X1(1) + X1(2) + X1(3))
AguaReuso2 = X1(2) + X1(5) + X1(8)
AguaLimpa2 = X1(11)
AguaSobra2 = 34 - (X1(4) + X1(5) + X1(6))
AguaReuso3 = X1(3) + X1(6) + X1(9)
AguaLimpa3 = X1(12)
AquaSobra3 = 56 - (X1(7) + X1(8) + X1(9))
```

## APÊNDICE 2 – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA PL

## Resolução

% x41 = x5.x25 % x42 = x8.x28 % x43 = x2.x23 % x44 = x5.x26

```
% Inicialização
clear all
close all
clc
% Correspondencia entre as variaveis (Tabela 19)
% x1 = VR1, 1
% x2 = VR1, 2
% x3 = VR1,3
% x4 = VR2,1
% x5 = VR2, 2
% x6 = VR2,3
% x7 = VR3, 1
% x8 = VR3, 2
% x9 = VR3,3
% x10 = VAL1, 1
% x11 = VAL1, 2
% x12 = VAL1,3
% x13 = CF1, A
% x14 = CF1, B
% x15 = CF1, C
% x16 = CF2, A
% x17 = CF2, B
% x18 = CF2, C
% x19 = CF3, A
% x20 = CF3, B
% x21 = CF3, C
% x22 = CI1, A
% x23 = CI1, B
% x24 = CI1, C
% x25 = CI2, A
% x26 = CI2,B
% x27 = CI2, C
% x28 = CI3, A
% x29 = CI3, B
% x30 = CI3, C
% LINEARIZAÇAO (Tabela 27)
% x31 = x1.x22
% x32 = x4.x25
% x33 = x7.x28
% x34 = x1.x23
% x35 = x4.x26
% x36 = x7.x29
% x37 = x1.x24
% x38 = x4.x27
% x39 = x7.x30
% x40 = x2.x22
```

```
% x45 = x8.x29
% x46 = x2.x24
% x47 = x5.x27
% x48 = x8.x30
% x49 = x3.x22
% x50 = x6.x25
% x51 = x9.x28
% x52 = x3.x23
% x53 = x6.x26
% x54 = x9.x29
% x55 = x3.x24
% x56 = x6.x27
% x57 = x9.x30
```

### % Equaçoes Lineares (Tabelas 21, 24 e 28)

```
% x1 + x4 + x7 + x10 = 45
% x2 + x5 + x8 + x11 = 34
% x3 + x6 + x9 + x12 = 56
% x13 - x22 = 15
% x14 - x23 = 400
% x15 - x24 = 35
% x16 - x25 = 100
% x17 - x26 = 12200
% x18 - x27 = 135
% x19 - x28 = 100
% x20 - x29 = 25
% x21 - x30 = 9300
% 15 X1 + 100 X4 + 100 X7 - 45X22 + X31 + X32 + X33 = 0
% 400X1 + 12200X4 + 25 X7 - 45X23 + X34 + X35 + X36 = 0
% 35 X1 + 135 X4 + 9300X7 - 45X24 + X37 + X38 + X39 = 0
% 15 X2 + 100 X5 + 100 X8 - 34X25 + X40 + X41 + X42 = 0
% 400X2 + 12200X5 + 25 X8 - 34X26 + X43 + X44 + X45 = 0
% 35 X2 + 135 X5 + 9300X8 - 34X27 + X46 + X47 + X48 = 0
% 15 X3 + 100 X6 + 100 X9 - 56X28 + X49 + X50 + X51 = 0
% 400X3 + 12200X6 + 25 X9 - 56X29 + X52 + X53 + X54 = 0
% 35 X3 + 135 X6 + 9300X9 - 56X30 + X55 + X56 + X57 = 0
                              7
    [1 2 3 4
                         6
                                  8
10111213141516171819202122 23 24 25 26 27 28 29 30
313233343536373839404142434445464748495051525354555657]
0 0 0 0 0
                0
                    0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
      0 1 0 0
                     1
                              0
                                  1
                                      0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0
                     0
                        0
                          0
                              0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
      0 0 1 0
                     0
                              0
                                  0
                                      1
                                         0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
                         1
0 0 0 0 0 0
                        0
                             0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
                     0
                          0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
                     0
                              0
                                  0
                                      0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0
      0 0 0 0
                             0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0
                     0
                        0
                          0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
                    0
      0 0 0 0
                              0
                         0
                                  0
                                      0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0
   0 0 0 0 0
                   0 0 0 0000000000000000000
0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
```

```
0 0
         0 0 0 0
                               0
                                       0
                                                            0 0000010000
0 0 0 0 0 0 0 0;...
        0 0 0 0
                                 0
                                       Ω
                                                0
                                                     Ω
                                                            0 0000010000
0 0 0 0 -1 0 0
                               0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
        0 0 0 0
                                0
                                                            0 0000001000
                                       0
                                                     0
                                                0
                               0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 \ 0 \ 0 \ 0 \ -1 \ 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
                                                            0 0000000100
                                       0
         0 0 0 0
                                 0
                                                0 0
                               0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 -1
0 0 0 0 0 0 0 0;...
        0 0 0 0
                                                            0 0000000010
                                0
                                       0
                                               0
                                                     0
                                 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
         0 0 0 0
                                0
                                       0
                                                     0
                                                            0 0000000001
0 0 0 0 0 0 0 0;...
        0 0 0 0
                                                            0 00000000000
                                                     Ω
\begin{smallmatrix} 1 & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & -1 & & 0 & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 & & 0 &
0 0 0 0 0 0 0 0;...
         15 0 0 100 0
                                                100 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
                                       0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
        400 0 0 12200 0 0
                                               25 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
         35 0 0 135 0
                                      0
                                               9300 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
       0 15 0 0
                               100 0
                                              0 100 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
                               0 0 0 0 -34 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0;...
          0 400 0 0
                                12200 0
                                              0 25 0 00000000000
0 0 0 0 0 0 0 0;...
       0 35 0 0 135 0
                                               0 9300 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 -34 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 0
0 0 0 0 0 0 0 0;
          0 0 0 0 0 0 -56 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1
1 1 0 0 0 0 0 0;...
         0 0 400 0 0
                                       00 0 0 0 0 0 -560 00000000000000000
0 0 1 1 1 0 0 0;...
         0 0 35 0 0
                                      135 0
                                                     0
                                                            9300 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0 0 -56 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 1 1 1];
```

### % Inequações Lineares (Tabelas 20, 22 e 23)

```
% x1 + x2 + x3 < 45
% x4 + x5 + x6 < 34
% x7 + x8 + x9 < 56
% x13 < 15
% x14 < 400
```

% x15 < 35

```
% x16 < 120
% x17 < 12500
% x18 < 180
% x19 < 220
% x20 < 45
% x21 < 9500
% x22 < 0
% x23 < 0
% x24 < 0
% x25 < 20
% x26 < 300
% x27 < 45
% x28 < 120
% x29 < 20
% x30 < 200
%col [1 2 3 4 5 6 7 8 9
748495051525354555657]
```

```
b = [45; 34; 56; 15; 400; 35; 120; 12500; 180; 220; 45; 9500; 0; 0; 0; 20;
300; 45; 120; 20; 200];
% FUNÇOES OBJETIVO:
%col[1 2 3 4 5 6 7 8 9
101112131415161718192021222324252627282930313233343536373839404142434445464
748495051525354555657]
% Todas as Variaveis devem ser maior que zero:
lb = zeros(57,1);
% Resolvendo o problema de programação linear:
[xmin, ValorOtimo] = linprog(f, A, b, Aeg, beg, lb);
% Vazao de Agua Limpa
disp('')
disp(['Vazao de Agua Limpa = ' num2str(ValorOtimo)])
disp(' ')
% Calculo do Custo de Agua
CCA1 = ValorOtimo * 0.3 * 8600;
disp('')
disp(['Custo com Agua = US$ ' num2str(CCA1)])
disp(' ')
% Calculo do Custo Operacional
CO1 = ((xmin(10)*0.3 + (1.0067*((45-(xmin(1)+xmin(2)+xmin(3)))))) + ...
      (xmin(11)*0.3 + (1.0067*((34-(xmin(4)+xmin(5)+xmin(6)))))) + ...
      (xmin(12)*0.3 + (1.0067*((56-(xmin(7)+xmin(8)+xmin(9))))))*8600;
disp(['Custo Operacional = US$ ' num2str(CO1)])
disp(' ')
% Dados para o Fluxograma
AguaReuso1 = xmin(1) + xmin(4) + xmin(7)
AguaLimpa1 = xmin(10)
AguaSobra1 = 45 - (xmin(1) + xmin(2) + xmin(3))
AguaReuso2 = xmin(2) + xmin(5) + xmin(8)
AguaLimpa2 = xmin(11)
AguaSobra2 = 34 - (xmin(4) + xmin(5) + xmin(6))
AguaReuso3 = xmin(3) + xmin(6) + xmin(9)
AguaLimpa3 = xmin(12)
AguaSobra3 = 56 - (xmin(7) + xmin(8) + xmin(9))
```