



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Gonçalo Venâncio Loureiro Pardal

**OTIMIZAÇÃO DE REDES INDUSTRIAIS DE
TRATAMENTO DE ÁGUA**

**Dissertação no âmbito do Mestrado integrado em Engenharia
Química orientada pelo Professor Doutor Nuno Manuel Clemente
de Oliveira e pelo Professor Doutor Lino de Oliveira Santos e
apresentada ao Departamento de Engenharia Química.**

Setembro de 2022

Gonçalo Venâncio Loureiro Pardal

Otimização de redes industriais de tratamento de água

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professor Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira

Professor Doutor Lino de Oliveira Santos

Instituição:

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

Coimbra, 2022

*Nei fiumi, l'acqua che tocchi è l'ultima di ciò che è passato e la prima di ciò che viene;
così con il tempo presente.*

-Leonardo Da Vinci

Agradecimentos

Um bem-haja aos meus pais e irmão, que tudo fizeram para que eu pudesse chegar até aqui. Por todas as noites que passaram em branco a trabalhar para conseguirem sustentar os meus vícios de estudante, e almoços na cantina por 2.40€. Não há nada mais que vos possa dizer, dedico esta tese a vós.

Um bem-hajam !

Um bem-hajam aos meus orientadores, ao Prof. Dr. Nuno Oliveira, e Prof. Dr. Lino Santos. Ao Prof. Dr. Nuno por aceitar este desafio de me acompanhar na tese, pela disponibilidade com que reunimos semanalmente, por todos os conselhos e ensinamentos. Ao Prof. Dr. Lino Santos pela disponibilidade, apesar de não estar tão familiarizado com o tema, de me acompanhar nesta caminhada, e pela revisão desta tese.

Um bem-hajam !

Um bem-hajam aos restantes professores que pautaram os meu percurso académico no Departamento de Eng^a Química, por todos os exames que repetiram de anos anteriores que me permitiram subir a média, e por toda as vezes que não o faziam e me forçavam a pensar, e a ser uma melhor versão de mim, e cada vez mais um melhor estudante.

Um bem-hajam !

Um bem-hajam aos meus colegas de turma e amigos, que sempre estiveram lá. Aos Alexandres Jorge e Moreira, à Beatriz, ao Daniel “Cascavel” Paciência, ao Francisco Brandão, ao João Pedro Branco “Samba” de Carvalho Marques, à Margarida, ao Miguel Santinho, às manas Caracitas, à Raquel e à Rafaela, ao Rodrigo Carvalho, ao Ricardo Sabino, à Sara e aos Tiagos Silvestre e Pereira. Se não fosse por vocês este percurso teria sido muito mais amargo, muito mais triste, e muito menos rico. Com certeza pensavam que por se darem com o cromo da turma que iam aprender comigo, mas fui eu que aprendi convosco. Vocês são únicos.

Um bem-hajam !

Um bem-hajam aos meus afilhados, ao Beto, ao David, ao JoFé, ao Pedro César, ao Pedro Pão, e mais recentemente, ao Tomás Reis, ao Rodrigo Santos e ao Rui Nascimento. Acima de relações de hierarquias eu vejo em cada um de vocês um amigo para qualquer ocasião,

é um prazer enorme que me tenham escolhido para vos acolher no DEQ, mas acreditem que mesmo tendi sido vocês que me acolheram a mim, eu é que vos devo muito pela confiança. Deserdo qualquer um de vocês que não vá à apresentação desta tese.

Um bem-hajam !

Um bem-hajam à nova geração do DEQ, à Ana Luisinha, ao Carlos, à Gabi, à Kika, à Ju, ao João Roque, à Paula, à Rita, à Su, e em especial à Maria Vale. Foi tardia, e fruto da coincidência e do acaso que nos conhecemos, apesar de partilharmos o mesmo espaço por alguns anos, mas foi sem dúvida a maior e melhor surpresa que eu tive nos últimos tempos. Vocês são um grupo unido, e revejo muito do que valorizo nas pessoas em vocês. O meu desejo mais sincero é que tenham todo o sucesso no mundo da engenharia química, e o meu desejo mais egoísta é que o façam no DEQ, para que eu possa passar mais uns tempos convosco :)

Um bem-hajam !

Um bem-hajam aos meus colegas, Engenheiros e Doutorandos da C16, ao Eugénio, ao João Lopes, ao João “FAISÃO” Coutinho, ao Joel, ao Paulo, ao Pedro, ao Rodrigo “O Druida” Paredes, ao Ruben Gariso, e ao Tiago. A maneira como me acolheram desde o primeiro dia foi incrível, mesmo que já conhecesse maior parte de vocês dos corredores do DEQ, mas não tira em nada da maneira como eu encaixei nesta “Sala de Investigadores”. Desde momentos de riso, a momentos de riso ainda maior, desde discussões de direitos trans até à batalha que travamos contra as seitas, não podia ter tido mais sorte no LABORATÓRIO em que ~~escrevi esta tese~~ fiz muitas pausas para trabalhar.

Um bem-hajam !

Um bem-haja à D.Elsa, por todas as suas fotocópias maravilha, por todos os exames que nos proporcionou, e acima de tudo por toda a ajuda, pois sei que sem essa ajuda preciosa o meu percurso académico teria sido muito mais tenebroso.

Um bem-haja!

Um bem-hajam aos meus colegas de quarto da residência ao longo dos anos, desde o Rodrigo Carvalho, o Joel “Goldbergh”, o Luciano “WEE” Jai, e principalmente o Pedro “Blicas” Carvalho. Sinto que aprendi um pouco com cada um de vocês, uns pelas piores razões, outros pelas melhores, mas de certa forma guardo uma amizade especial por cada um de vós, pois também me ensinaram a crescer nestes últimos 5 anos.

Um bem-hajam!

Um bem-hajam à Direção-Geral da Associação Académica de Coimbra 2022, por serem uma segunda família para mim, não querendo agradecer em específico a ninguém, pois iria tornar esta parte mais extensa que toda a dissertação. Nunca, em momento algum, no meu plano de 5 anos para concluir o curso eu pensei que fosse integrar uma equipa de tachistas tão heterogénea como esta, mas ao mesmo tempo tão acolhedora e que me faz sentir em casa todos os dias que passo na Rua Padre António Vieira. Tem sido uma honra e um prazer trabalhar com todos vocês, e algumas noites mal dormidas em prol desta equipa.

Um bem-hajam !

Em especial um agradecimento sentido a’O Padrinho, o eterno Cesário Silva, por seres o responsável por me dar duas das maiores alegrias da minha vida nos últimos anos: a vitória nas eleições, e o poder conhecer todas as pessoas incríveis que advém desse sucesso. Tenho pena que não possamos ter chegado juntos até ao final, mas os Valores que nos deixaste prometem pautar a Académica, e a vida de cada um daqueles que te eram queridos, enquanto por cá estiverem

Até um dia!

Um bem-hajam às senhoras da cantina do Polo II, por todas os momentos de felicidade proporcionados, e pela qualidade inigualável do prato vegetariano, e dos vários benefícios à saúde mental que proporcionaram.

Um bem-hajam!

Um bem-hajam aos grandes senhores do PÓLO, com quem partilhei um piso na residência, e que me ensinaram que não é a cor da pele que importa, mas sim o nosso amor pelo PÓLO.

É PÓLO BABY!

Um bem-hajam a todos.

Um bem-hajas ao DEQ.

Resumo

O consumo racional e a poupança de água, tanto a nível doméstico como industrial assume um grau de obrigatoriedade no século XXI devido a uma crise de escassez que se avizinha, fruto das alterações climáticas. É crucial o desenvolvimento e aplicação de metodologias sistemáticas para a redução dos consumos de água na indústria, em especial na indústria química.

A etapa de tratamento de efluentes faz parte de quase todas as indústrias do setor químico, sendo de destacar as redes de tratamento de água (*Water Treatment Networks*, WTN). Essas redes constituem um exemplo de uma rede de integração de massa, sendo necessário a otimização dos processos de tratamento, de forma a atingir um compromisso entre os custos de operação e os limites de descarga ambiental. Esses limites podem ser impostos por uma questão de segurança, ou serem utilizados para definir o valor das taxas a pagar pela emissão desses efluentes.

Nesta dissertação são estudadas estas redes WTN, e é proposta a adição da classificação dos efluentes gerados, consoante o seu nível de concentração de cada espécie contaminante. As WTN são abordadas tendo por base um conceito de superestrutura, sendo aplicados métodos computacionais para a otimização. São considerados 3 casos de estudo, que aumentam gradualmente de complexidade.

Para validar a adição da classificação de efluentes, é realizada uma análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo, de forma a avaliar a robustez da rede obtida neste estudo, definiu-se uma Taxa de incongruência como sendo a percentagem de casos de simulação em que se verificaram transições da classe originalmente obtida para outras, distintas.

Através de uma análise de sensibilidade foi possível demonstrar que, para cada um dos três casos de estudo, a Taxa de incongruência assumiu valores desde 21 a 78%. Na sequência deste estudo sugere-se uma alteração ao modelo base, que consiste na introdução de uma margem de segurança nos limites das classes de efluentes, de forma a criar uma margem de segurança, para prevenir futuras transições no processo. Após essa alteração, realizou-se nova análise de sensibilidade, tendo-se obtido agora taxas de incongruências na ordem de 1 a 2%.

A adição da classificação de efluentes conferiu um maior grau de realismo à modelação de WTN, sendo possível a aplicação deste tipo de formulação com alguma robustez

relativamente a transições de classes nos efluentes finais. Isto permite largamente evitar variações significativas na função objetivo, verificadas anteriormente.

Palavras-chave: Classificação de efluentes, Integração de processos, Otimização, Simulação Monte Carlo, Redes de tratamento de água.

Abstract

The rational use and saving of water, both domestically and industrially, is almost an obligation in the 21st century due to an approaching scarcity crisis, as a result of climatic changes. Therefore, it is crucial to develop new systematic methodologies aimed at reducing the total consumption of water in the industry, especially in the chemical industry.

The effluent treatment stage is part of almost every sector in the chemical industry, with emphasis on Water Treatment Networks (WTN). These networks are a good example of a mass integration network that requires the optimization of treatment processes in order to satisfy both the operating cost expenses and the environmental discharge limits. These limits can be imposed as a matter of safety, or be used to define the fees to be paid for the discharge of the effluents.

This thesis aims to study WTN's, and the addition of classification of the generated effluent will be proposed, according to pre-established concentration limits for each contaminant species, according to which class it fits in. The WTN will be modeled as a superstructure, and computational methods will be applied for optimization. Furthermore, three case studies will be considered, which gradually increase in complexity.

To validate the addition of the effluent classification, a sensitivity analysis was carried out through a Monte Carlo simulation, in order to evaluate the sensitivity of the water network to fluctuation in the mass loads and flows. An incongruity rate was defined as the percentage of simulation cases where the effluent transitions from its original class a new one.

The sensitivity analysis showed that, for each of the three case studies, the incongruity rate was 21 and 78%. After this analysis, a modification to the previous base model is suggested, as a corrective term in the limits of the effluent classes, to create a safety margin to prevent future transition in the process. After this change, a new sensitivity analysis was performed, and this time the incongruity rates decreased around 1 to 2%.

The addition of the effluent classes gave a greater degree of realism to the WTN model, making it possible to apply this kind of formulation with a low chance of transition of the effluent class. This allows the prevention of significant variations on the value of the objective function, which were previously notable.

Key-Words: Effluent classification, Monte Carlo simulation, Optimization, Process integration, Water Treatment Network.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Âmbito e motivação	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Organização da dissertação	2
2	Revisão do estado da arte	3
2.1	Superestrutura	3
2.1.1	Redes de água.....	5
2.2	Síntese de redes de água.....	6
2.2.1	Metodologia de pontos de estrangulamento	6
2.2.2	Métodos de otimização computacional	8
2.2.3	Abordagens Heurísticas	9
2.3	Redes integradas de calor e massa	9
3	Formulação de redes	11
3.1	Tipos de redes e problemas	11
3.1.1	Conceitos de WTN, WUN e WUTN	11
3.1.2	Problema de operação de redes de água	13
3.1.3	Problemas de projeto de redes de água.....	13
3.2	Formulação dos modelos de redes	14
3.2.1	Pressupostos dos modelos de redes água	14
3.2.2	Modelo de Galan e Grossman (1998).....	15
3.2.3	Modelo de Karuppiah e Grossmann (2007)	19
3.2.4	Função objetivo.....	21
3.2.4.1	Custos operatórios	22
3.2.4.2	Custo de investimento	22
3.2.5	Novas abordagens propostas.....	24
4	Resolução dos casos de estudo	29
4.1	Caso de estudo 1.....	30

4.1.1	Resolução clássica como NLP	32
4.1.2	Resolução do MINLP com classificação de efluentes	33
4.1.3	Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o MINLP	34
4.1.4	Resolução do MINLP com margem de segurança.....	35
4.1.5	Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo do MINLP com margem de segurança	37
4.2	Caso de estudo 2	38
4.2.1	Resolução clássica como NLP	40
4.2.2	Resolução MINLP com classificação de efluentes.....	43
4.2.3	Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o MINLP	45
4.2.4	Resolução do MINLP com margem de segurança.....	46
4.2.5	Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo do MINLP com margem de segurança	48
4.2.6	Resolução do MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório	49
4.2.7	Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório	51
4.3	Caso de estudo 3	53
4.3.1	Resolução clássica como NLP	55
4.3.2	Resolução do MINLP com classificação de efluentes	57
4.3.3	Análise de Sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o modelo MINLP	59
4.3.4	Resolução do MINLP com margem de segurança.....	62
4.3.5	Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo do MINLP com correção	65
5	Discussão dos resultados da otimização dos casos de estudo.....	69
5.1	Análise de resultados do caso de estudo 1	69
5.2	Análise de resultados do caso de estudo 2	71
5.3	Análise de resultados do caso de estudo 3	73
6	Conclusões e trabalhos futuros	75
6.1	Trabalhos Futuros	76
Anexo I – Valores tabelados para emissão de Efluentes líquidos industriais (VRE)		80

Anexo II – Superestrutura para o Exemplo 2 (Galan e Grossmann 1998).....	81
---	-----------

Índice de tabelas

Tabela 1. Dados de custos e investimento e operação de equipamentos para o Exemplo 10 de Galan e Grossman 1998, adaptado.	23
Tabela 2. Classificação da água residual industrial, e respectivos custos de admissão para tratamento (Águas de Santo André - Clientes Industriais 2022).	24
Tabela 3. Dados das correntes de água residual a tratar no caso de estudo 1 (Castro 2007). ..	30
Tabela 4. Dados de tratamento das unidades do caso de estudo 1 (Castro 2007).	30
Tabela 5. Classificação de efluentes para o caso de estudo 1, e respectivos custos de tratamento.	31
Tabela 6. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 1, utilizando o modelo NLP.	32
Tabela 7. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 1, para o MINLP.	34
Tabela 8. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 1, utilizando o modelo MINLP com margem de segurança nos limites das classes.	37
Tabela 9. Dados das correntes de água residual a tratar no caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).	39
Tabela 10. Dados de tratamento das unidades do caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).	39
Tabela 11. Classificação de efluentes para o caso de estudo 2, e respectivos custos de tratamento.	40
Tabela 12. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 2, utilizando o modelo NLP.	41
Tabela 13. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 2, utilizando o modelo MINLP.	43
Tabela 14. Resultados obtidos para o caso de estudo 2 da otimização do modelo MINLP com margem de segurança nos limites das classes.	48
Tabela 15. Resultados obtidos da otimização do modelo MINLP com margem de segurança e obrigatoriedade de tratamento, para o caso de estudo 2.	51
Tabela 16. Dados das correntes de água contaminada a tratar no caso de estudo 3.	54
Tabela 17. Dados de tratamento das unidades do caso de estudo 3.	54
Tabela 18. Limites definidos de descarga para caso de estudo 3.	54
Tabela 19. Resultados obtidos para o caso de estudo 3 da otimização do modelo NLP.	55

Tabela 20. Resultados obtidos para o Exemplo 3 da otimização do modelo MINLP com a classificação de efluentes.	57
Tabela 21. Resultados obtidos para o caso de estudo 3 da otimização do modelo MINLP com correção.	63
Tabela 22. Resumo dos resultados obtidos para o estudo do caso de estudo 1.	69
Tabela 23. Resumo dos resultados obtidos para o estudo do caso de estudo 2.	72
Tabela 24. Resumo dos resultados obtidos para o caso de estudo 3.	73

Índice de figuras

Figura 1. Superestrutura para um processo de tratamento de água contaminada (adaptado do Exemplo 1 de Galan e Grossman 1998).	4
Figura 2. Rede ótima para um processo de tratamento de água contaminada. As linhas a tracejado representam as ligações possíveis da superestrutura que não foram consideradas (adaptado do Exemplo 1 de Galan e Grossman 1998).	4
Figura 3. Diagrama de perfil de concentração para uma rede mono contaminante (Figura 3a) e curva composta e ponto de estrangulamento (Figura 3b), adaptado de (Bagajewicz 2000). Para este exemplo, a água a fornecer ao processo é água fresca, isenta de contaminantes.	7
Figura 4. Representação esquemática de uma HIWTN, adaptado de Ibric et al. 2022.	9
Figura 5. Representação de uma unidade Splitter, evidenciando o caudal de entrada e respetivos caudais de saída.	16
Figura 6. Representação de uma unidade Mixer, para o exemplo u1.	17
Figura 7. Representação de uma unidade de tratamento, para o exemplo de uma unidade genérica UTi.	17
Figura 8. Representação de uma unidade de processo, para o exemplo de uma unidade genérica UPi.	18
Figura 9. Representação do processo de modelação das classes de Efluentes, para um contaminante Ci.	25
Figura 10. Superestrutura para o caso de estudo 1 (Exemplo 7 de Castro 2007).	31
Figura 11. Rede ótima obtida após otimização com modelo NLP para o caso de estudo 1 (Exemplo 7 de Castro 2007).	32
Figura 12. Rede ótima após otimização do modelo MINLP, incluindo a Classificação de efluentes no modelo, para o caso de estudo 1 (Castro 2007).	33
Figura 13. Distribuição normal de concentração de entrada de B na Corrente 3 (Figura 13a), e valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo (Figura 13b).	35
Figura 14. Rede ótima após otimização do modelo MINLP, incluindo a Classificação de efluentes com margem de segurança, para o caso de estudo 1 (Castro 2007).	36
Figura 15. Distribuição normal de concentração de entrada de B (Figura 15a), e valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo (Figura 15b), para a rede com a margem de segurança nas classes.	37

Figura 16. Distribuição das concentrações de saída para efluente do contaminante B, após simulação de Monte Carlo, para o caso da rede normal (Figura 16a) e para a rede com a margem de segurança nas classes (Figura 16b).	38
Figura 17. Rede ótima para o NLP do caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).....	42
Figura 18. Rede ótima para o problema MINLP do caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).	44
Figura 19. Distribuição normal de caudal de entrada da Corrente 11 (Figura 19a), e valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo (Figura 19b).....	45
Figura 20. Rede ótima após otimização do modelo MINLP, incluindo a Classificação de efluentes com margem de segurança nos limites das classes, para o caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).	47
Figura 21. Distribuição de valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo, para a rede MINLP com margem de segurança.	49
Figura 22. Rede ótima para o caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998), utilizando o modelo MINLP com margem de segurança e obrigatoriedade de tratamento de todas as correntes. ..	50
Figura 23. Resultado da simulação de Monte Carlo para a variação de caudal da Corrente 11, para o problema MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório.....	52
Figura 24. Distribuição de concentração no efluente de cada um dos contaminantes do caso de estudo 2, para a simulação de Monte Carlo, para o MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório.....	53
Figura 25. Rede ótima para o caso de estudo 3, utilizando o modelo NLP clássico.	56
Figura 26. Rede ótima após resolução do modelo MINLP com classificação de Efluentes, para o caso de estudo 3.	58
Figura 27. Distribuição das variações de caudal da Corrente 3 (Figura 27a) e concentração de CQO na Corrente 6 (Figura 27b).	60
Figura 28. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF1, resultante da Simulação de Monte Carlo, para o modelo MINLP.	60
Figura 29. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF2, resultante da Simulação de Monte Carlo do MINLP.	61
Figura 30. Distribuição de custo total da rede para a simulação de Monte Carlo do MINLP para o caso de estudo 3.	61
Figura 31. Casos de incongruências do Tipo 1 (Figura 31a) e do tipo 2 (Figura 31b), para a Simulação de Monte Carlo para o Exemplo 3, utilizando o Modelo MINLP.	62
Figura 32. Rede ótima para o modelo MINLP com correção, para o caso de estudo 3.....	64

Figura 33. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF1, resultante da Simulação de Monte Carlo, para o modelo MINLP com margem de segurança.	65
Figura 34. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF2, resultante da Simulação de Monte Carlo, para o modelo MINLP com margem de segurança.	65
Figura 35. Casos de incongruências do Tipo 1 (Figura 35a) e do tipo 2 (Figura 35b), para a Simulação de Monte Carlo para caso de estudo 3, utilizando o Modelo MINLP com margem de segurança.	66
Figura 36. Distribuição de custo total da rede para a simulação de Monte Carlo para o caso de estudo 3, para o modelo MINLP com margem de segurança.....	66
Figura 37. Representação da variação dos valores da F.O. para as múltiplas soluções ótimas obtida, para o caso de estudo 1, utilizando o modelo MINLP com classificação de efluentes.	70

Siglas e Acrónimos

- CPU – Unidade central de processamento (do inglês *Central Process Unit*)
- EF – Caudal de efluente (do inglês *Effluent Flow*)
- FL – Operação de carga fixa (do inglês *Fixed contaminant Load*)
- FF – Operação de caudal fixo (do inglês *Fixed Flowrate*)
- F.O. – Função objetivo
- GAMS – *General Algebraic Modeling System*
- GDL – Graus de liberdade
- HEN – Rede de permutadores de calor, do inglês *Heat Exchanger Network*
- HIWN – Rede integrada de calor e massa, do inglês *Heat-Integrated Water Network*
- LP – Problema linear, do inglês *Linear Problem*
- MEN – Redes de transferência de massa, do inglês *Mass-Exchange Network*
- MILP – Problema linear inteiro misto, do inglês *Mixed Integer Linear Problem*
- MINLP – Problema não linear de variáveis mistas, do inglês *Mixed Integer Non Linear Problem*
- NLP – Problema não linear, do inglês *Non Linear Problem*
- PFD – Diagrama de fluxo de processo, do inglês *Process Flow Diagram*
- PO – Problema de operação de redes de água
- PP – Problema de projeto de redes de água
- PSE – Engenharia de Sistemas e Processos, do inglês *Process System Engineering*
- UP – Unidades de Processo
- UT – Unidades de Tratamento
- WTN – Redes de tratamento de água, do inglês *Water Treatment Network*
- WUN – Redes de utilização de água, do inglês *Water Using Networks*
- WUTN – Redes de utilização e tratamento de água, do inglês *Water Using and Treatment Network*
- ZIL – Zona industrial ligeira

Simbologia

a_l – Alimentações do processo

c – Contaminantes considerados no processo

$C_{in,max}$ – Concentração máxima de entrada admitida para a unidade (ppm)

$C_{out,max}$ – Concentração máxima de saída admitida para a unidade (ppm)

cp – Carga poluente

F – Caudal de água na rede (t/h)

F_{max} – Caudal máximo admitido na rede (t/h)

fd – Descargas possíveis do processo

s – Fração de corte

rr – Fração de remoção de poluente nas Unidades de Tratamento

u – Unidades de Processo/tratamento

u.m. – Unidade monetária

ε – Margem de segurança para o limite de concentração

1 Introdução

1.1 Âmbito e motivação

O crescimento exponencial da população a nível mundial, bem como a necessidade de satisfazer os crescentes índices de qualidade de vida, têm vindo a exercer uma elevada pressão nas reservas de água potável do planeta (UNDP 2006). É imperativo um consumo mais racional e otimizado de água em todos os domínios, desde as áreas agrícola e pecuária, até aos processos industriais.

Na produção industrial são consumidas grandes quantidades de água, seja como matéria prima, como solvente, ou utilidade (Rio Carrillo e Frei 2009). Na produção agrícola e pecuária já se estudam métodos de otimização do uso de água, bem como de captura de água das chuvas de forma sustentável (Mason 2003). Por outro lado, na indústria, existe ainda espaço para otimizar o consumo de água fresca, bem como o tratamento e regeneração do resíduo aquoso resultante (Aboagye et al. 2021).

Nas últimas décadas, a integração de processos da Indústria Química, tanto a nível energético como de massa, constitui uma etapa essencial do design e na otimização de processos. Através dessa integração é possível otimizar o processo como um todo, e não só analisar cada unidade em separado (El-Halwagi, Gabriel, e Harell 2003). Dentro do tópico de integração de massa, a otimização de redes de utilização ou tratamento de água (WUN, do inglês *Water Using Network*, e WTN do inglês *Water Treatment Network*) é um dos tópicos que requer mais atenção, pois a água utilizada é um bem essencial, passível de se esgotar em várias regiões do globo (Zhu et al. 2001). A racionalização de água na indústria química é um tema pertinente, devido à sua presença recorrente em vários processos químicos. A título de exemplo, e sem contar a utilização de água como utilidade, destacam-se a extração petroquímica, a produção de pasta e papel, a síntese de polímeros, entre outros (Budak Duhbaci, Özel, e Bulkan 2021).

São diversas as tentativas de poupança de água em processos, quer por motivos ambientais, ou mesmo pela própria economia do processo. Um dos métodos de poupança que tem maior interesse para os Engenheiros de Processo que projetam as operações é efetivamente a integração de massa (Dunn e El-Halwagi 2003). Ao aplicar estas técnicas de minimização de

correntes de entrada de água pura, através da utilização de correntes com uma concentração de contaminantes que não exceda o limite admitido pela legislação aplicada, ou ainda recorrendo a unidades de purificação da água, pode-se garantir a continuidade do processo sem colocar em causa o ambiente e a comunidade envolvente.

1.2 Objetivos

Os objetivos desta dissertação, de acordo com o que foi referido na secção anterior, focam-se em fazer uma revisão das técnicas aplicadas na otimização de superestruturas de redes de água, e em perceber de que modo se pode melhorar essas metodologias já existentes. Para tal, serão propostos os seguintes tópicos a abordar na tese:

- Revisão do estado da arte das metodologias aplicadas;
- Aplicação dessas metodologias a casos de estudo de redes de água;
- Introdução de alterações pertinentes, quer na formulação, quer na função objetivo (F.O.);
- Realização de análises de sensibilidade para melhor caracterizar as soluções finais, e validar a pertinência das alterações propostas.

1.3 Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. O Capítulo I consiste na apresentação do âmbito e motivações desta tese, bem como dos objetivos definidos. O Capítulo II apresenta uma visão geral acerca dos conceitos de integração de redes de massa, em específico de redes de água. Serão abordados também o conceito de superestrutura, e algumas metodologias previamente utilizadas para a otimização destas redes, bem como as que são exploradas atualmente. No Capítulo III é exposta a formulação utilizada para modelar as unidades presentes na superestrutura considerada, bem como as e restrições consideradas no modelo de otimização, e F.O. do mesmo. No Capítulo IV serão abordados os casos de estudo considerados a resolver. No Capítulo V apresentam-se os resultados obtidos das simulações realizadas para os diferentes casos de estudo, bem como a sua discussão. Por fim, no Capítulo VI são apresentadas as conclusões finais, e trabalhos futuros a considerar sobre o tema em estudo.

2 Revisão do estado da arte

Neste capítulo serão abordados os conceitos de redes de transferência de massa, MEN (do inglês *Mass Exchange Network*), a definição de superestruturas, bem como as metodologias aplicadas para a sua otimização. Será ainda revisto o conceito de redes integradas de calor e massa, HIWN (do inglês *Heat Integrated Water Network*), de forma a perceber qual o estado da arte da otimização de processos que possuam unidades de consumo ou tratamento de água.

2.1 Superestrutura

No projeto conceptual de processos químicos, é imperativo perceber quais as unidades processuais a utilizar bem como proceder à otimização estruturas resultantes tendo em vista a identificação dos caudais operatórios ótimos. A realização deste design implica a integração entre as unidade do processo, de forma a atingir as especificações do projeto, tanto ao nível químico como das propriedades físicas de operação (Mencarelli et al. 2020). Dependendo da complexidade do processo, o *design* conceptual pode ter diversas fases a considerar até ser possível obter um diagrama de fluxos do processo, PFD (do inglês *Process Flow Diagram*), definitivo.

Para a síntese ótima de um processo, tradicionalmente recorre-se a 2 métodos: decomposição hierárquica do projeto ou a otimização com base em superestruturas. A decomposição hierárquica do projeto, ou simplesmente Projeto Hierárquico, como descrito por J.M. Douglas em 1988, consiste num processo sequencial de síntese do projeto, em que se recorre a heurísticas para separar as etapas do processo em níveis hierárquicos, desde os níveis mais fundamentais até às etapas de maior especificidade. Este método apresenta a desvantagem de não considerar interações entre etapas que estejam situadas em níveis hierárquicos diferentes, tais como relacionar unidades de separação com integração energética. Uma outra desvantagem associada a esta metodologia prende-se com o facto de as heurísticas utilizadas, que embora muitas vezes partam do conhecimento adquirido de profissionais experientes, não fornecem garantias de que o projeto final seja o ótimo.

A síntese recorrendo ao conceito de superestruturas permite colmatar as dificuldades apresentadas pelo método do Projeto Hierárquico, pois permite uma abordagem integrada de todas as unidades e correntes do processo (Umeda, Hirai, e Ichikawa 1972). Uma superestrutura expressa o conceito de considerar inicialmente todas as ligações permitidas entre as unidades de processo, incluindo oportunidades de separação e de mistura das correntes. Recorrendo a métodos matemáticos de otimização global, é possível identificar configurações ótimas para o processo considerado.

Como exemplo desta abordagem, a Figura 1 representa uma superestrutura para um processo de tratamento de água (adaptado do Exemplo 1 de Galan e Grossmann 1998), e na Figura 2 é possível observar o mesmo processo, mas em que a rede foi otimizada, evidenciando as ligações que não foram utilizadas.

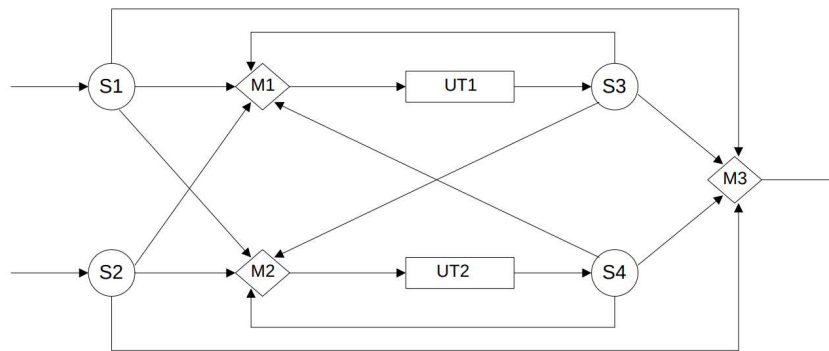


Figura 1. Superestrutura para um processo de tratamento de água contaminada (adaptado do Exemplo 1 de Galan e Grossman 1998).

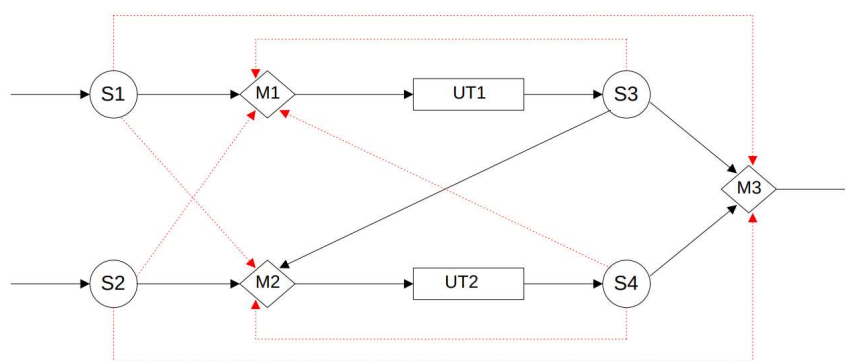


Figura 2. Rede ótima para um processo de tratamento de água contaminada. As linhas a tracejado representam as ligações possíveis da superestrutura que não foram consideradas (adaptado do Exemplo 1 de Galan e Grossman 1998).

A síntese de um processo baseado numa superestrutura, de acordo com (Umeda, Hirai, e Ichikawa 1972), pressupõem 3 etapas fundamentais:

1. Considerar todas as ligações permitidas entre unidades;
2. Converter todas as ligações e processos existentes em equações matemáticas, e criar um modelo que traduz a superestrutura considerada no ponto 1;
3. Otimização do modelo matemático recorrendo a uma metodologia matemática.

A otimização da superestrutura é tradicionalmente feita recorrendo a plataformas computacionais, como o GAMS (*General Algebraic Modeling System*), que devido à sua vasta biblioteca de *solvers*, é utilizado em processos de otimização atualmente. Uma das principais desvantagens deste método de síntese é a dificuldade (e necessidade) de definir a superestrutura, podendo, caso se omita alguma ligação possível, perder-se a possibilidade de identificar boas configurações de processo correspondentes.

2.1.1 Redes de água

Dentro das superestruturas, quando aplicadas em problemas de redes de tratamento ou de utilização de água, podem ser identificados diversos subproblemas, envolvendo processos de divisão, de mistura, de utilização ou de tratamento de correntes aquosas. No design deste tipo de redes, existem dois elementos comuns depois de cada fonte de água, sendo introduzidos pontos de divisão de correntes, representados por unidades *splitters* (separadores), e antes de cada unidade de utilização, tratamento ou ponto de descarga considera-se habitualmente um ponto de mistura representado por um *mixer* (misturador). Estes pressupostos podem ser evidenciados na Figura 1, para o exemplo de um processo de tratamento de água simples.

Um marco inicial reportado na literatura foi a abordagem de projeto de redes de água de Takama et al. 1980, numa tentativa de otimizar o consumo de água fresca numa refinaria. A rede ótima obtida permitia uma redução de consumo de água fresca de 24% e uma redução total de custos de operação de 55%, evidenciando a utilidade da abordagem de superestruturas, não só na síntese de processos, bem como na otimização de processos já existentes.

As redes de água podem ser caracterizadas consoantes os processos utilizados. Podem definir-se Redes de Consumo de Água (do inglês *Water Using Networks*, WUN), Redes de Tratamento de Água (do inglês *Water Treatment Network*, WTN), e ainda as Redes de Consumo e Tratamento de Água (do inglês *Water Using and Treatment Network*, WUTN).

2.2 Síntese de redes de água

Na síntese de redes de água existem duas vias possíveis: recorrer a métodos gráficos ou à otimização computacional. Os métodos gráficos baseiam-se na aplicação da metodologia *Pinch* (pontos de estrangulamento), com origem no final da década de 70, e que foi popularizada por Linnhoff (Linnhoff, B. e Hindmarsh, E. 1983), para aplicação em redes de calor HEN (do inglês *Heat Exchanger Networks*). A sua extensão para problemas MEN foi conceptualizada no final da década de 90 (Smith, 2005). Os métodos computacionais são baseados na modelação de redes de água, e a sua otimização é efetuada recorrendo a plataformas de otimização como o GAMS. De realçar também que, de forma a complementar qualquer uma das duas metodologias acima referidas, pode ainda recorrer-se a métodos heurísticos para a definição da rede final (Liu et al. 2004).

2.2.1 Metodologia de pontos de estrangulamento

De modo semelhante à metodologia aplicada nas *HEN*, em problemas de redes de transferência de massa também é possível utilizar métodos gráficos para a determinação da rede ótima final. Estes métodos baseiam-se no conceito da localização dos pontos de estrangulamento, que definem os passos limitantes do processo, permitindo identificar os valores dos caudais mínimos de utilidades a fornecer ao processo. Os métodos gráficos são frequentemente aplicados para minimizar o consumo de água fresca focando-se, neste caso, em problemas de WUN.

Para aplicar esta metodologia, é necessário conhecer os valores limite de concentração à entrada e saída de cada unidade, bem como os caudais limite para cada operação. Utilizando a equação base de transferência de massa (Equação 1), pode representar-se graficamente a variação de concentração resultante da transferência da massa de contaminante em cada operação (Bagajewicz 2000). Realizando esta procedimento para todas as operações presentes, e combinando todas as curvas de cada intervalo de concentração, pode-se obter a curva composta do sistema, uma representação gráfica que contém todas as correntes do processo (Figura 3a).

$$\Delta c = \frac{\Delta m_{\text{contaminante}}}{F} \quad (1)$$

Após recolher todos os caudais limitantes das unidades presentes, são consideradas as curvas correspondentes às correntes de água disponíveis, quer seja água fresca (ordenada na origem na concentração) ou água reciclada de outra etapa do processo, e o ponto em que ambas as curvas se tocam permite identificar o ponto de estrangulamento do processo (Figura 3b). O declive da reta que intersecta a curva composta no seu ponto de menor concentração limita o caudal mínimo necessário fornecer ao sistema para poder satisfazer as necessidades de cada uma das operações presentes.

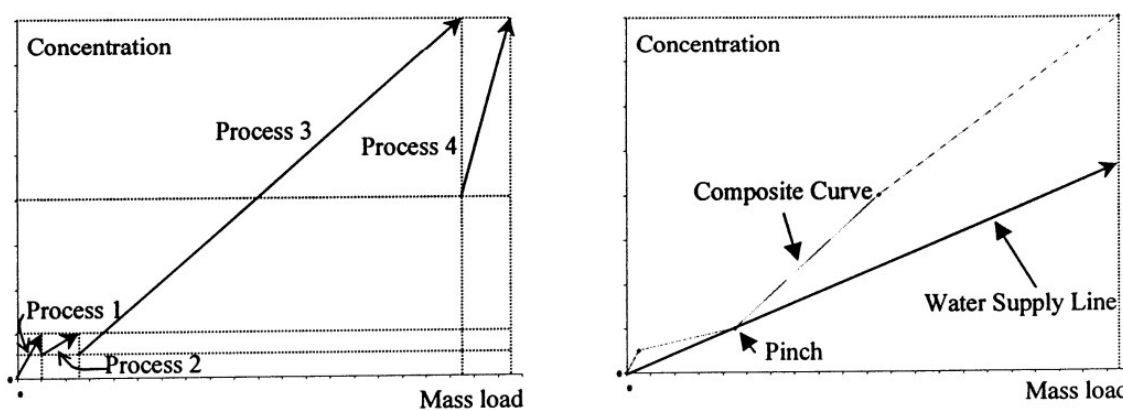


Figura 3. Diagrama de perfil de concentração para uma rede mono contaminante (Figura 3a) e curva composta e ponto de estrangulamento (Figura 3b), adaptado de (Bagajewicz 2000). Para este exemplo, a água a fornecer ao processo é água fresca, isenta de contaminantes.

Esta metodologia é bastante simples, constituindo uma boa ferramenta para redes de menor dimensão, e apenas um contaminante. Contudo, para problemas mais complexos, a aplicação desta metodologia pode provar-se difícil, ou mesmo impossível, requerendo várias simplificações. A partir da década de 90, com a publicação de trabalhos como os de Wang e Smith 1994, Galan e Grossmann 1998 e Alva-Argáez, Vallianatos, e Kokossis 1999, o desenvolvimento de métodos computacionais relegou os métodos gráficos sobretudo a ferramentas didáticas, e não tanto como uma alternativa viável para a síntese de redes correspondentes a casos práticos de interesse industrial.

2.2.2 Métodos de otimização computacional

No início da década de 80 foram implementados os primeiros métodos computacionais para a otimização de redes de água (Takama et al. 1980). Estes métodos envolvem a modelação das unidades do processo, frequentemente através de balanços de massa lineares, considerando uma superestrutura com todas, ou quase todas, as ligações possíveis. As equações utilizadas nestes modelos serão apresentadas mais à frente no Capítulo III.

As equações de balanços constituem restrições do problema de otimização, e a F.O. pode conter vários termos, estando geralmente associada aos custos de processamento. Dependendo do grau de complexidade que se confere ao modelo, o problema resultante pode ser do tipo Programação Linear (do inglês *Linear Programming*, LP), Não Linear (do inglês *Non Linear Programming*), Linear Inteira Mista (do inglês *Mixed Integer Linear Problem*, MILP) ainda Programação Não Linear Inteira Mista (do inglês *Mixed Integer Non Linear Programming*, MINLP) (Williams 2013).

A primeira resolução computacional de redes de água registada foi em 1980, tratando-se de um NLP (Takama et al. 1980), e em 1998 reportou-se a primeira abordagem MINLP por Galan e Grossmann. Mais tarde, em 2001, surgiu também o uso de MILP (Bagajewicz e Savelski 2001).

A utilização de métodos computacionais, recorrendo a programas que implementam os algoritmos de otimização, permitiu resolver problemas de dimensões e complexidade superior aos que podem ser abordados pelos métodos gráficos. Com a introdução de mais contaminantes, mais unidades processuais, mais correntes, e mesmo modelar restrições que confirmam maior rigor às redes obtidas, os métodos computacionais abriram a porta para a otimização de processos como antes não se julgava possível.

Uma das grandes barreiras dos métodos computacionais são a dificuldade em obter ótimos globais. O conceito de superestrutura implica um problema de combinações, com várias origens e destinos possíveis, logo se o problema não for bem formulado, a optimalidade global pode ficar seriamente comprometida. Quanto maior o rigor com que se modela a rede, maior a dificuldade encontrada, pois a existência de múltiplos ótimos locais irá dificultar a procura pelo ótimo global. A esta multiplicidade de soluções, muitas delas com o mesmo valor de F.O., chama-se degenerescência de soluções (Faria e Bagajewicz 2010). Uma abordagem completa da otimização computacional implica o estudo das múltiplas soluções, pois o ótimo global pode

ser menos atrativo de implementar na realidade do que um ótimo local, devido a fatores externos que não foram modelados, como limitações humanas e processuais diversas.

2.2.3 Abordagens Heurísticas

Os métodos heurísticos proporcionam um conjunto de regras que podem ser utilizadas tanto nos métodos gráficos como guia, como nos métodos computacionais como inicializações ou restrições extra. Muitas vezes recorre-se a estes métodos para determinar uma estrutura viável prévia para a rede, e só depois se otimizam os caudais trocados. Isto foi demonstrado por Liu et al. 2004 para identificar a rede ótima de uma WUN com multi-contaminantes. Como exemplo de algumas regras heurísticas aplicadas nesse trabalho, tem-se:

- Satisfazer primeiro as necessidades em água da unidade processual com as concentrações de entrada mais restritas (menor concentração de entrada admitida);
- Para unidades processuais com as mesmas condições de entrada, satisfazer primeiro as necessidades em água para o processo com as concentrações de saída mais baixas;

2.3 Redes integradas de calor e massa

Mais recentemente, os estudos estão a evoluir no sentido de considerar redes simultâneas que envolvam trocas de calor e massa, as HIWTN (Ibrić et al. 2022). Estas redes conferem um grau de rigor muito superior ao que se obtém otimizando individualmente uma MEN e HEN de um mesmo processo, pois são consideradas as interações entre as ambas. A síntese destas redes resolve-se recorrendo a modelos MINLP, semelhante aos desenvolvidos para as redes de água.

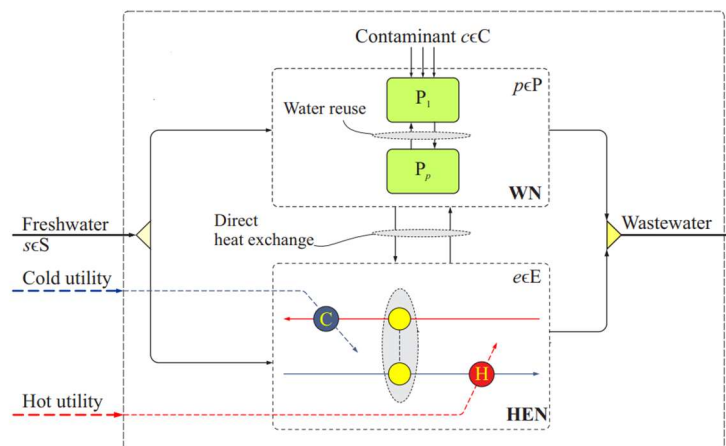


Figura 4. Representação esquemática de uma HIWTN, adaptado de Ibrić et al. 2022.

As HIWTN consistem em processos de transferência de água, em que é necessário satisfazer as concentrações de entrada das unidades, bem como de temperatura, e estão disponíveis tanto água fresca como utilidades quentes e frias, sendo necessário otimizar o consumo do processo, de forma a gerar a menor despesa possível. A síntese de redes deste tipo, com grau de complexidade elevado, são o futuro da integração de processos associada ao projeto de novos processos, bem como da otimização de processos já existentes.

3 Formulação de redes

Neste capítulo serão abordados em maior detalhe os tipos de problema existentes na formulação de superestruturas de redes de água, as WUN ou WTN (Wang e Smith 1994). Consoante se pretende otimizar unidades já existentes, ou construir de raiz um problema conceptual de projeto, identificando quais as unidades a utilizar, é possível a formulação de problemas distintos, embora relacionados entre si. Serão ainda revistas duas possíveis formas de modelar as MEN, e quais as diferenças mais relevantes entre estas.

3.1 Tipos de redes e problemas

Na definição de redes de água é importante perceber qual o tipo de rede que está a ser considerado, de forma a ser possível conceber um modelo coerente, e conseqüentemente proceder à otimização desse mesmo modelo. Após definido o tipo de MEN, pode ainda categorizar-se o tipo de problema, consoante o objetivo da otimização, caso se pretenda otimizar uma rede existente, ou a materialização de uma rede conceptual.

Dentro das classes de MEN existentes, destacam-se as já referidas WTN e WUN, as quais juntas originam uma WUTN. Para o objetivo da otimização, destacam-se os problemas de Operação (PO) e Problemas de Projeto (PP).

3.1.1 Conceitos de WTN, WUN e WUTN

Uma WTN é um exemplo de MEN que considera apenas a remoção de espécies consideradas contaminantes da água de alimentação do processo. Estes exemplos admitem sempre a existência de um ou mais caudais de água a tratar, contendo um ou vários tipos de contaminantes identificados, que é necessário remover. As UT aqui consideradas apresentam uma capacidade de remoção fixa, específica do próprio equipamento. É importante sequenciar a ordem das UT em que cada caudal passa, pois as UT possuem geralmente diferentes capacidades de remoção, diferentes limites de capacidade, bem como apenas a possibilidade de remoção de contaminantes específicos, no caso do problema multi-contaminantes.

Este tipo de problemas é talvez o mais comum dos reportados na literatura, no que toca a redes de água, e é também o mais pertinente de um ponto de vista de implementação industrial, pois no panorama atual é importante que todos os efluentes líquidos da indústria química respeitem os valores limite de emissão para o ambiente (**Anexo I**).

Como exemplo da importância da implementação de WTN, tem-se as biorefinarias. À semelhança das refinarias à base de produtos petroquímicos, uma biorefinaria possui como objetivo produzir combustíveis e restantes produtos de valor acrescentado a partir de matéria orgânica, como matéria lenhocelulósica, por exemplo. O sucesso das biorefinarias de nova geração prende-se com a otimização dos vários processos das suas etapas (Ballerini et al. 1994). Uma enorme quantidade de água é consumida nas diversas etapas, desde o fracionamento da biomassa, até à fermentação para produção de combustíveis. É crucial que os efluentes gerados nestas etapas sejam devidamente tratados e, se possível, regenerados para voltarem a ser utilizados, devido ao elevado volume dos caudais de água que são requeridos numa biorefinaria.

Os sistemas com WUN são redes em que a água é utilizada como solvente ou meio reacional, e onde a concentração de contaminantes ou poluentes irá aumentar. As UP que constituem estas redes possuem um valor fixo de carga de poluente, ou um valor fixo do caudal de água que é necessário fornecer. A água de alimentação pode ser água pura, desprovida de contaminantes, ou pode conter algum nível de contaminação.

A chave da resolução de problemas contendo WUN consiste na correta sequenciação das unidades a utilizar, e na reutilização de caudais, caso ainda respeitem os limites de concentrações de entrada da UT seguinte.

As WUN têm real importância na indústria química, pois correspondem em geral aos processos que utilizam água. Nestes casos, se for possível minimizar a utilização de água fresca, reutilizando correntes de água provenientes de outras operações, isto será benéfico quer a nível de custos, quer a nível de redução de consumo de utilidades. A indústria petroquímica origina exemplos interessantes de WUN's, pois nestes processos existe a necessidade de utilização de água em diversas etapas, como por exemplo em unidades de dessalinização ou de *cracking* térmico, associadas ao processamento de matérias primas petrolíferas (Takama et al. 1980).

Considerando simultaneamente a presença de UP's e UT's em redes de água, surge o conceito de WUTN. Este tipo de redes permite considerar um processo na sua globalidade, nos casos em que existem processos que utilizem correntes aquosas (parte WUN) juntamente com o respetivo de tratamento de efluentes (parte WTN). A resolução de um problema contendo

uma WUTN permite racionalizar os consumos de água para o processo como um todo, minimizando o impacto do mesmo do ponto de vista de utilização de recursos hídricos.

3.1.2 Problema de operação de redes de água

O tipo de problema que se pretende resolver irá condicionar a formulação final da MEN a otimizar. No caso dos problemas de operação de redes de água (PO), pretende-se otimizar uma rede já existente, sendo que as UT ou UP já foram adquiridas pela empresa, estando disponíveis para serem utilizadas na sua totalidade. A F.O. deste tipo de problemas é habitualmente formulada de modo a minimizar os custos de operação, quer sejam os custos de aquisição de água fresca, ou a soma do total de caudais de alimentação às unidades de tratamento. As restrições a aplicar ao modelo são restrições relacionadas com a estrutura e modo de operação da rede.

Podem distinguir-se ainda os tipos de operação a considerar, se são operações de caudal fixo, FF (do inglês, *Fixed Flowrate*), ou operações de carga fixa, FL (do inglês *Fixed contaminant Load*). Nas operações FL, a taxa de remoção de contaminantes é fixa, independentemente do caudal de água utilizado na operação. As operações FF também são importantes, pois existem na indústria química processos e equipamentos que requerem um caudal de água constante durante a operação. A título de exemplos deste caso, têm-se as operações hidráulicas e a limpeza de reatores e tanques (Smith 2005).

3.1.3 Problemas de projeto de redes de água

Os problemas de projeto de redes de água (PP) são problemas em que se está a realizar um projeto conceptual de um processo que utilize correntes de água, e pretende-se recorrer a um algoritmo de otimização para decidir quais as UT e/ou UP a adquirir para a rede, e como será feita a sua conexão. Este tipo de problemas implica uma formulação de otimização do tipo MINLP, de forma a poder utilizar variáveis discretas associadas à decisão de quais unidades utilizar para cada etapa, de entre as unidades disponíveis. Neste tipo de problemas é importante considerar múltiplas soluções, pois a solução ótima obtida pode ser a que minimize os custos, mas não apresenta a melhor configuração atendendo a outros fatores não incluídos na descrição do problema.

3.2 Formulação dos modelos de redes

Nesta secção serão abordadas duas opções base propostas para a modelação de redes de água que muitas vezes são reportadas na literatura: uma que faz uso das frações de corte nos *splitters* do processo como variáveis, e que contabiliza ainda o caudal de poluente e outro que não utiliza as frações de corte, e faz uso das concentrações de contaminantes nos caudais como variáveis. A principal diferença entre estes métodos prende-se com a existência de termos bilineares em equações diferentes do modelo, bem como na quantidade desses mesmos termos. Estes modelos serão ambos apresentados e explorados, e doravante serão denominados de Modelo de Galan e Grossmann (Galan e Grossmann 1998) e Modelo de Karuppiah e Grossmann (Karuppiah e Grossmann 2006), para facilitar a sua distinção.

3.2.1 Pressupostos dos modelos de redes água

A modelação de uma superestrutura de redes de água requer a formulação de balanços de massa a todas as unidades da rede. De uma forma genérica, será considerado:

- Não existir trocas de calor por parte das correntes de água que circulam no sistema, bem como não existir trocas de calor significativas com as correntes de água no interior das unidades;
- Assume-se que a massa total das correntes corresponde só à massa de água que circula. Este pressuposto é muito próximo da realidade, quando a concentração dos contaminantes é expressa em ppm;
- Numa primeira fase, admite-se que a concentração dos contaminantes nas correntes não varia fora das Unidades do processo, isto é, não há deposição de partículas no interior dos tubos (*Fouling*), ou reações de decomposição entre as espécies presentes;
- Não será necessário considerar variações de pressão, e juntamente com as condições isotérmicas, admite-se que a massa volúmica da água se mantém constante durante todo o processo;

3.2.2 Modelo de Galan e Grossmann (1998)

Na formulação do Modelo de Galan e Grossmann distingue-se a existência das frações de corte, s , nas equações de balanços aos *splitters*, e é nos termos de produto entre caudal e fração de corte resultantes deste balanço que se encontram os termos bilineares. Este modelo também pode ser descrito como modelo M- s , devido ao tipo de variáveis de decisão consideradas.

É definido inicialmente um conjunto de caudais de alimentação, al , que irão dar entrada nos primeiros *splitters* do processo, de acordo com Equação 2:

$$al = [al_1, al_2, al_3 \dots, al_j] \quad (2)$$

Assumindo um problema multi-contaminantes, define-se também o conjunto de contaminantes do processo, c , que aloca cada uma das espécies presentes no processo (Equação 3). O último termo do conjunto c é a própria água pura, w , permitindo assim definir o termo $F(c)$ como sendo o caudal mássico tanto de contaminante, como de água no processo.

Para um problema com n contaminantes, têm-se:

$$c = [c_1, c_2, c_3, \dots, c_{n-1}, c_n, w] \quad (3)$$

As alimentações do processo podem corresponder a água fresca, no caso de as unidades iniciais serem UP, ou corresponder a correntes de água com uma concentração de contaminante conhecida, no caso das unidades iniciais serem UT. Nas unidades de separação o caudal é dividido de forma a que possa alimentar todas as unidades do processo, UP, UT ou seguirem diretamente para efluente. Todos os caudais de saída de um *splitter* convergem em *mixers*, de acordo com a definição de superestrutura.

Este modelo foi realizado considerando a superestrutura genérica representada na Figura 1, mas para al alimentações, c contaminantes, u unidades de tratamento/processo e fd saídas para efluente.

Na Figura 5 encontra-se representado um esquema ilustrativo dos *splitters* considerados.

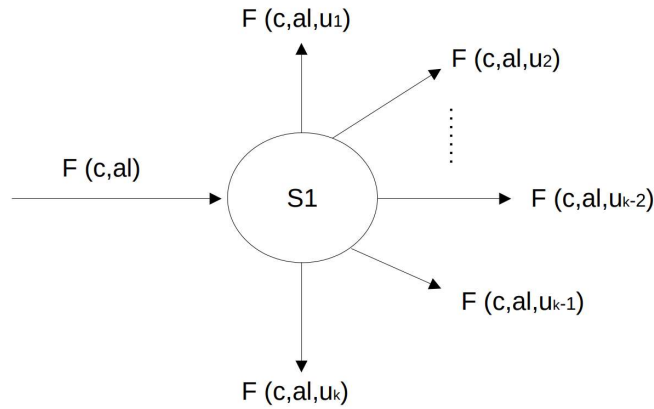


Figura 5. Representação de uma unidade Splitter, evidenciando o caudal de entrada e respetivos caudais de saída.

A fração de corte, s , define qual a quantidade do caudal de entrada que é dividido para cada uma das restantes unidades do processo (Equação 5). Essas frações de corte devem respeitar as restrições expressas nas Equações 6 e 7. Assim, o balanço mássico global às unidades *splitters* são dadas por:

$$F_{c,al} = \sum_u F_{c,al,u} \quad (4)$$

Dando o exemplo da utilização de s , para a unidade UP1, obtém-se:

$$F_{c,al,UP1} = s_{al,UP1} * F_{c,al} \quad (5)$$

Sujeito às condições:

$$0 \leq s_{al,u} \leq 1 \quad (6)$$

$$\sum_u s_{al,u} = 1 \quad (7)$$

Para exemplificar os balanços para os *mixers* do processo, será considerado o *mixer* que antecede uma UT, $u1$. A Figura 6 ilustra uma unidade de mistura como aquelas que se consideram neste exemplo. Este equipamento consiste num ponto de mistura, no qual se somam todas os caudais que se destinam à mesma UT/UP ou descarga para o ambiente.

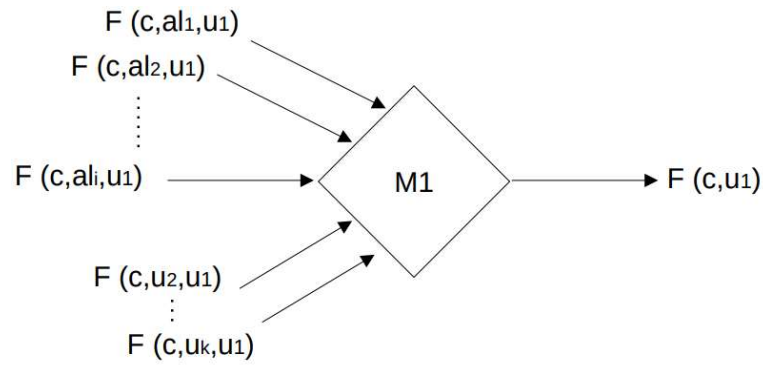


Figura 6. Representação de uma unidade Mixer, para o exemplo u_1 .

O balanço global a esta unidade é dado pela seguinte Equação:

$$F_{c,u_1} = \sum_{al,u} F_{c,al,u} \quad al_i, u_k \in \text{origens, com } u \neq u_1 \quad (8)$$

Realizado o balanço ao *mixer*, obtém-se o caudal de entrada que irá ser admitido numa UT/UP. Qualquer uma destas unidades é caracterizada através de um caudal de entrada, de um caudal de saída, e de um conjunto de especificações relativas aos contaminantes de acordo com as Figuras 7 e 8. Nestas unidades admite-se que o caudal total de água se mantém constante, devido ao facto dos contaminantes estarem na ordem dos ppm, enquanto que o caudal de água a tratar está na ordem das t/h.

Considera-se que cada uma das UT (Figura 7) possui um caudal de contaminante removido constante, cujo valor da razão de remoção, rr , se encontra tabelado. As equações 9 e 10 traduzem o balanço a uma UT genérica.

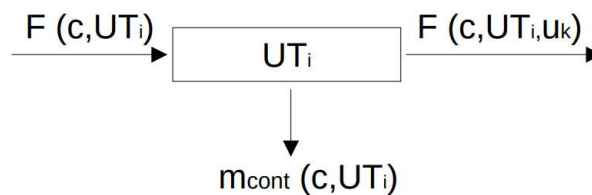


Figura 7. Representação de uma unidade de tratamento, para o exemplo de uma unidade genérica UT_i .

$$F_{c,UT_i} = F_{c,UT_i,uk} + mcont_{c,UT_i} \quad (9)$$

$$mcont_{c,UT_i} = F_{c,UT_i} * (1 - rr_{c,UT_i}) \quad (10)$$

Caso sejam consideradas UP na rede a analisar, consideram-se as suas cargas de contaminante conhecidas, para cada contaminante c . Essa carga, cp , é usualmente expressa nas unidades de kg/h, pelo que se torna necessário aplicar um fator de conversão de 1000, para que fique dimensionalmente coerente com os caudais de contaminante que vêm em g/h.

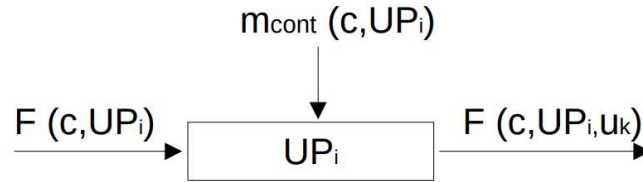


Figura 8. Representação de uma unidade de processo, para o exemplo de uma unidade genérica UP_i .

$$F_{c,UP_i,uk} = F_{c,UP_i} + m_{cont_{c,UP_i}} \quad (11)$$

$$F_{c_n,UP_i,uk} = F_{c_n,UP_i} + m_{cont_{c,UP_i}} * 10^3 \quad (12)$$

Após definir todas as unidades do sistema, define-se um conjunto de correntes de descarga de efluentes, fd (Equação 13):

$$fd = [fd_1, fd_2, fd_3, \dots, fd_f] \quad (13)$$

Cada um destas possibilidades de descarga pode possuir limites de concentração para cada contaminante presente no processo, $C_{max,fd}$. Por exemplo, caso o contaminante seja um sal, esse efluente poderá eventualmente ser descarregado diretamente para o mar, enquanto que no caso de cargas orgânicas estas terão que ser encaminhadas para unidades de tratamento para remoção desses contaminantes.

O caudal de cada operação a alimentar as descargas é igual a soma de todos os caudais cujo destino seja o efluente:

$$F_{c_n,fd} = \sum_{UP} F_{c_n,UP_i,fd} \quad (14)$$

Para os caudais de descarga respeitarem as concentrações limite correspondentes, são utilizadas restrições tais como (Equação 15):

$$\frac{F_{c,fd}}{F_{w,fd}} \leq Cmax_{c,fd} \quad (15)$$

Atendendo à forma da Equação 15, esta pode ser escrita ainda na forma:

$$F_{c,u,fd} \leq Cmax_{c,fd} * F_{w,u,fd} \quad (16)$$

Para esta formulação, o número total de graus de liberdade (GDL) é dado pelo número de saídas possíveis em cada *splitter*, menos um. Ou seja, os GDL estão diretamente ligados às frações de corte s . Para o modelo seguinte, o número de GDL é idêntico, também sendo dado pelo número de ligações possíveis em cada ponto de separação menos um, demonstrando-se que é independente do número de contaminantes do processo. Este modelo de Galan e Grossmann apresenta uma vantagem relativa face ao modelo seguinte, pois permite visualizar diretamente os GDL, pois é possível conhecer *à priori* o número total de variáveis s presentes na superestrutura.

3.2.3 Modelo de Karuppiah e Grossmann (2006)

Ao contrário do Modelo de Galan e Grossmann, na formulação do Modelo de Karuppiah e Grossman, não são utilizados os caudais de contaminantes, mas sim as suas concentrações, C_n . Este modelo pode ainda ser designado por modelo F-C, devido ao tipo de variáveis usadas. O conjunto de contaminantes muda também, não incluindo a água, w , pois não faz sentido falar de concentração de água neste caso (Equação 17). O conjunto de correntes de alimentações mantém-se inalterado, de acordo com Equação 2.

$$c = [c_1, c_2, c_3, \dots, c_{n-1}, c_n] \quad (17)$$

O balanço mássico global aos *splitters* do processo é igual ao apresentado na Equação 4; contudo é no balanço parcial que se destaca este modelo, fazendo uso das concentrações e não recorrendo às frações de corte. Dado que nos *splitters* ocorre apenas separação, a concentração de cada um dos caudais de saída é igual à concentração da corrente de entrada.

$$C_{c,al} = C_{c,al,u} \quad (18)$$

Na formulação destes *splitters*, ao contrário do que acontece para o Modelo de Galan, não existem termos bilineares.

Na modelação das unidades *mixers* é que começam a surgir os termos não lineares deste modelo, que se evidenciam no balanço parcial a esta unidade (Equação 19). O balanço mássico global destas unidades mantém-se igual ao apresentado no modelo anterior, expresso na Equação 8.

$$C_{c,al} * F_{w,al} = \sum C_{c,al,u} * F_{w,al,u} \quad (19)$$

Para modelar as unidades de UT os balanços mássicos globais são alterados, pois não utilizando os caudais mássicos de cada um dos contaminantes, considera-se que o caudal de entrada na unidade é igual ao caudal de saída, contendo apenas água (Equação 20). A remoção de contaminantes é representada pela aplicação de um fator de remoção às concentrações de entrada (Equação 21), assumindo que o caudal de água se mantém constante:

$$F_{w,UTi} = F_{w,UTi,uk} \quad (20)$$

$$C_{c,UTi,u} = C_{c,UTi} * (1 - rr_{c,UTi}) \quad (21)$$

Nas UP o balanço global é semelhante aquele realizado às unidades de tratamento, em que se considera apenas o caudal de água. O balanço parcial é semelhante ao apresentado no Modelo de Galan e Grossmann, mas utiliza concentrações, e aí surgem mais termos não lineares deste modelo.

$$F_{w,UP} = F_{w,UP,u_k} \quad (22)$$

$$C_{c_n,up} * F_{w,UP} + mcont_{c_n,UP} * 10^3 = C_{c_n,UP,u_k} * F_{w,UP,u_k} \quad (23)$$

À semelhança do modelo anterior, nas correntes de efluente, continua a existir um conjunto de descargas, mas a restrição neste caso é mais simples, sendo necessário apenas restringir as concentrações dos caudais de saída de acordo com C_{max} (Equação 24).

$$C_{c,fd} \leq Cmax_{c,fd} \quad (24)$$

É sugerido neste modelo a adição de um balanço global (Equação 25), que embora redundante, serve principalmente para facilitar a pesquisa pelo ótimo por parte dos algoritmos (Karuppiyah e Grossmann 2006). Note-se que neste trabalho não foi considerada a adição desse balanço global, pois embora aconselhável, este não é obrigatório.

$$\sum_{al} C_{c,al} * F_{w,al} = \sum_{UP} mcont_{c_n,UP} * 10^3 + \sum_{fd} F_{w,fd} * C_{c,fd} \quad (25)$$

É evidente então que neste modelo existem mais termos bilineares do que no modelo anterior, em que a não linearidade se podia simplificar somente no balanço aos contaminantes nos *splitters*, em *s*. Neste caso, as não linearidades localizam-se nos balanços parciais aos contaminantes nos mixers, e nas UP. A presença de mais termos não lineares pode ser um fator de escolha em qual modelo a aplicar, mas não decisivo. Para além de possuir menos termos não lineares, o modelo de Galan e Grossman fornece informação que pode ser pertinente em problemas de projeto, que são as frações de corte nos *splitters*. Conhecer o caudal de cada contaminante pode também ser relevante, mas geralmente pretende conhecer-se as suas concentrações, e essa informação é fornecida diretamente no Modelo de Karuppiyah e Grossmann, constituindo um ponto a favor para a utilização desse modelo face ao Modelo de Galan e Grossmann.

3.2.4 Função objetivo

Em cada um dos modelos acima descritos é importante considerar qual a função objetivo (F.O.) a aplicar no processo de otimização. Esta escolha depende do tipo de processo que se pretende considerar, e do tipo de problema. É possível ainda adicionar termos extra, distintos dos já reportados na literatura, quer com modificações do objetivo base, quer para melhor distinção das características das soluções encontradas.

3.2.4.1 Custos operatórios

Caso se opte por uma abordagem do tipo PO, pode então utilizar-se como objetivo simplesmente a minimização de caudal de entrada a admitir nas unidades, para problemas WTN, ou minimizar o caudal de água fresca a utilizar, no caso WUN. Esta é a forma de objetivos mais simples, podendo ser modificada, quer introduzindo termos de custo que são função dos caudais utilizados, bem como termos específicos relativos ao custo das operações das unidades consideradas, $Cost_{u_k}$ (unidade monetária/t.h⁻¹). Para estes casos a F.O. pode ser descrita por algo semelhante ao que se encontra expresso nas Equações 26 a 28.

$$F.O. = \sum_{u_k} F_{w,u_k} \quad (26)$$

$$F.O. = \sum_{al} F_{w,al} \quad (27)$$

$$F.O. = Cost (F_{w,u_k})^{exp} + Cost_{u_k} * F_{w,u_k} \quad (28)$$

Alguns autores consideram também os custos de tubagens para além dos custos individuais de cada equipamento (Alva-Argáez, Kokossis, e Smith 2007). Os custos de tubagem são obtidos considerando um termo fixo e um termo que depende da área de tubo (Equação 29). Contudo, a área dos tubos é obtida como função do caudal, considerando a velocidade ótima de escoamento nos tubos constante (cerca de 2 m/s). Esta abordagem representa uma aproximação, pois muitas vezes os tubos não são adquiridos especificamente para aquele processo, mas sim considerando uma gama discreta de diâmetros existentes, sendo usado o tubo com o diâmetro mais próximo do necessário.

$$Cost_{tubagem} = Cost_{area} * Area + Cost_{fixo} \quad (29)$$

3.2.4.2 Custo de investimento

Até agora ambos os modelos apresentados consistem em problemas de otimização do tipo NLP, que podem ser relaxados a LP, ou até resolvidos como tal. É também possível considerar um PP, em que nesse caso se utilizam outros termos, que contabilizam os custos de

aquisição e de operação das UT/UP presentes. Como exemplo tem-se os dados de uma rede considerada em (Galan e Grossmann 1998). Para além dos problemas PP, também dentro dos PO é possível encontrar formulações MINLP, associado à FO. Ao considerar os custos de tubagem com diâmetros discretos, ao contrário da Equação 29, o problema torna-se MINLP, devido à necessidade de utilizar variáveis binárias para identificar os tubos que correspondem ao respetivo diâmetro tabelado.

Contudo, e como já foi evidenciado no Capítulo II, uma abordagem mais completa a estes problemas de MEN implica considerar a degenerescência destas redes. As diversas soluções possíveis podem ser exploradas, recorrendo a um algoritmo que enumera todas as soluções encontradas, para análise posterior. A utilização deste recurso na plataforma GAMS é feita recorrendo à utilização de artifícios de lógica, através de variáveis binárias, nomeadamente através da introdução de *integer cuts* (Faria e Bagajewicz 2010). A presença destas variáveis discretas irá transformar os problemas de NLP para MINLP.

Tabela 1. Dados de custos e investimento e operação de equipamentos para o Exemplo 10 de Galan e Grossman 1998, adaptado.

Tarefa	Equipamento	Custos	
		Investimento (\$)	Operação (\$/h)
X1	UT1,1	$3480F^{0.7}$	0
	UT1,2	$469F^{0.7}$	10F
	UT1,3	$26F^{0.7}$	F
X2	UT2,1	$726F^{0.7}$	0.0089F
	UT2,2	$1260F^{0.7}$	0.018F
	UT2,3	$5000F^{0.7}$	5.8F
X3	UT3,1	$430F^{0.7}$	6F
	UT3,2	$58F^{0.7}$	15F
	UT3,3	$10F^{0.7}$	F

As múltiplas soluções podem ser de dois tipos: estruturas com as mesmas ligações entre unidades, mas diferentes valores de caudal, ou estruturas com ligações diferentes. Para os casos em que se verificam soluções múltiplas que possuem o mesmo valor de ótimo da função objetivo, diz-se que existe uma degenerescência das soluções da rede. Pode evitar-se a multiplicidade de soluções introduzindo mais informações no modelo, por exemplo restringindo o domínio estudado, e conseqüentemente diminuindo a quantidade de soluções locais.

3.2.5 Novas abordagens propostas

Para uma melhor aproximação à realidade, neste trabalho é introduzido o conceito de “classes de efluentes”. A adição destas classes irá permitir caracterizar o caudal de descarga de acordo com a concentração das espécies de contaminantes presentes. A título de exemplo, a Tabela 2 contém a partição de efluentes em classes, de acordo com a classificação da empresa Águas de Santo André, responsável pelo tratamento de efluentes das empresas instaladas na Zona Industrial Ligeira (ZIL) em Sines (Águas de Santo André - Clientes Industriais). Esta classificação serve também para fixar a tarifa associada a cada descarga do efluente, podendo ser utilizada, juntamente com as restrições dos limites de concentração dos contaminantes, para diminuir a quantidade total de soluções locais, bem como para permitir ao utilizador final distinguir entre essas mesmas soluções. Neste exemplo, os efluentes produzidos na Classe V têm penalizações adicionais para além do seu preço, devendo ser evitados. Para traduzir esta condição, não impondo como restrição para o problema que a concentração máxima admitida seja a da Classe anterior, a Classe IV, optou-se por adicionar um termo de penalização à F.O., que só está ativo quando o efluente se encontra na Classe V. Desta forma, a otimização será feita dando preferência à Classe IV, mas não está impedida a utilização da classe V se esse cenário menos aconselhado for o mais benéfico na globalidade.

Tabela 2. Classificação da água residual industrial, e respetivos custos de admissão para tratamento (Águas de Santo André - Clientes Industriais 2022).

Parâmetro	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV	Classe V
pH	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$6 \leq \text{pH} \leq 9$	$4.5 \leq \text{pH} \leq 10$
CQO (mg O ₂ /L)	< 150	≥ 150 e < 300	≥ 300 e < 600	≥ 600 e < 1000	≥ 1000 e ≤ 2000
SST (mg/L)	< 100	≥ 100 e < 200	≥ 200 e < 300	≥ 300 e < 500	≥ 500 e ≤ 1000
Óleos e gorduras (mg/L)	< 5	≥ 5 e < 20	≥ 20 e < 35	≥ 35 e < 50	≥ 50 e ≤ 100
Sulfuretos (mg/L)	< 2	≥ 2 e < 4	≥ 4 e < 7	≥ 7 e < 10	≥ 10 e ≤ 20
Comp. Fenólicos (mg C ₆ H ₅ OH/L)	< 5	≥ 5 e < 10	≥ 10 e < 15	≥ 15 e < 20	≥ 20 e ≤ 40
Custo (€/m ³)	0.4349	0.5396	0.5676	0.7248	1.0728

A adição das classes à formulação será feita recorrendo a métodos de modelação de funções descontínuas (Sherali 2001), dado que para a variável contínua, $C_{c,u_k,fd}$, será traduzida pelo respetivo preço discreto da classe na qual se situa (Figura 9). Assim, será necessário

introduzir variáveis auxiliares para fazer esta associação, um conjunto de variáveis discretas binárias δ_{cl} e um conjunto de variáveis contínuas λ_{clx} . As variáveis δ_{cl} são as que serão introduzidas na F.O., e são as que indicam em qual classe o efluente gerado se situa. Como só se pode obter uma classe para cada descarga possível, é necessário que só uma destas variáveis tome o valor de 1. As variáveis inteiras λ_{clx} são utilizadas para definir os intervalos de concentração, e cada par de λ_{clx} considerado corresponde a um δ_{cl} . As variáveis λ_{clx} situam-se entre 0 e 1.

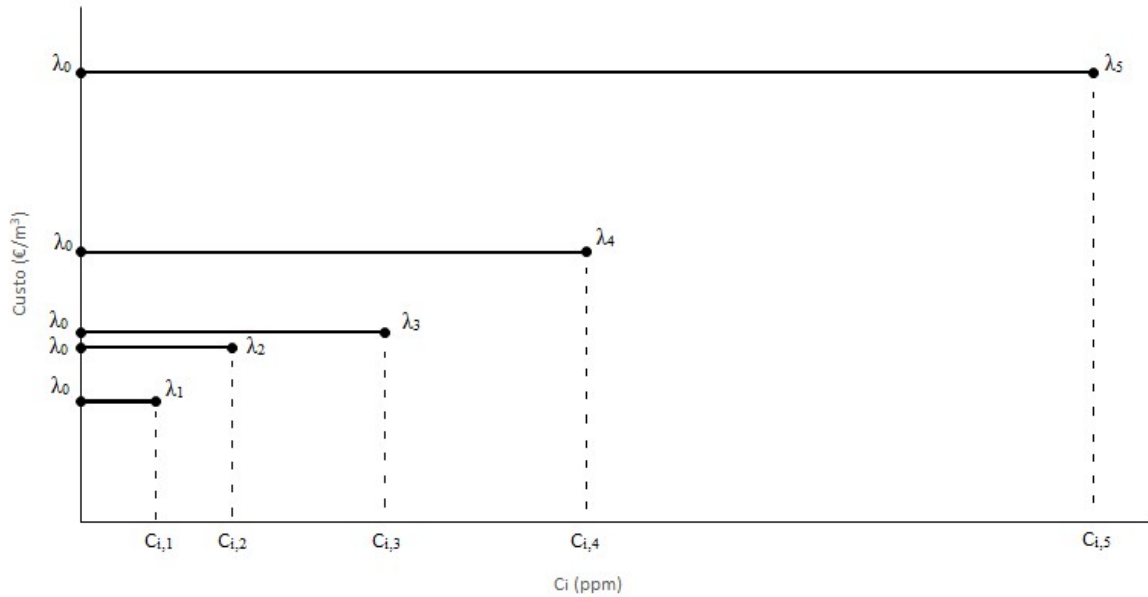


Figura 9. Representação do processo de modelação das classes de Efluentes, para um contaminante C_i .

O conjunto de variáveis binárias de decisão encontra-se representado na Equação 30. De forma a evitar termos bilineares com as variáveis binárias, que iriam dificultar o algoritmo de procura do ótimo, as variáveis λ são associadas aos δ 's através das Equações 31 a 37, e permitem escolher só uma classe.

$$\delta_{cl} = [\delta_{cl1}, \delta_{cl2}, \delta_{cl3}, \delta_{cl4}, \delta_{cl5}] \quad (30)$$

$$\sum^{cl} \delta = 1 \quad ; \quad \delta \in \{0,1\} \quad (31)$$

$$0 \leq \lambda \leq 1 \quad (32)$$

$$\lambda_0 + \lambda_1 = \delta_{cl1} \quad (33)$$

$$\lambda_0 + \lambda_2 = \delta_{cl2} \quad (34)$$

$$\lambda_0 + \lambda_3 = \delta_{cl3} \quad (35)$$

$$\lambda_0 + \lambda_4 = \delta_{cl4} \quad (36)$$

$$\lambda_0 + \lambda_5 = \delta_{cl5} \quad (37)$$

Para exemplificar, para um contaminante A, a concentração dessa espécie no efluente será dada por:

$$C_{A,fd} = (0\lambda_0 + C_{cl1,A}\lambda_1) + (0\lambda_0 + C_{cl2,A}\lambda_2) + \dots + (0\lambda_0 + C_{cl5,A}\lambda_5) \quad (38)$$

A classe será selecionada considerando as concentrações de todos os componentes, e usando a concentração do composto mais limitante, por forma a ativar a variável δ que corresponde a essa classe. O custo de descarga será então obtido pela ativação da variável binária de indicação, e será introduzido na função objetivo de acordo com o exemplo dado na Equação 40.

$$Cost_{ef} = \sum_{cl} Cost_{cl} * \delta_{cl} \quad (39)$$

$$F.O. = \sum_{u_k} Cost_{eq} * F_{w,u_k} + Cost_{ef} * \sum_{u_k} F_{c,fd} + Cost_{pen} * \delta_{cl} \quad (40)$$

Pode estender-se esta formulação à existência de múltiplas correntes de descarga, usando o índice *fd* em cada uma das variáveis auxiliares criadas. Ao incluir o termo de custo de efluentes na F.O., dependendo do peso atribuído ao termo de custo de operação dos equipamentos, a rede final irá ser condicionada, pois o algoritmo de otimização irá privilegiar uma estrutura que inclua a classe mais vantajosa a nível de custos. Esse é um dos pontos positivos desta proposta de alteração aos modelos clássicos da literatura, pois trata-se de uma forma de analisar as várias soluções possíveis, e mesmo de descartar algumas das várias soluções consideradas, caso estejam dentro de uma classe de efluentes menos vantajosa.

É considerado ainda um termo de penalização, $Cost_{pen}$, que só está ativo no caso de ser a Classe V a escolhida. É previsível que esta não seja a classe selecionada, e este pressuposto é uma tentativa de modelar uma condição real, que é a de evitar que as penalizações associadas.

Esta formulação tem uma limitação que é perceptível à partida, onde as concentrações finais dos efluentes tenderão a estar situadas no limite superior das classes selecionadas. Para efeitos de modelação estes valores são aceitáveis; no entanto, mas numa situação real, é importante ter em conta que poderão existir tanto variações de caudal como na carga de poluente. Nestes casos a rede projetada previamente pode não conseguir respeitar a classe de efluente projetada, pois este tipo de incerteza não foi inserido no modelo de decisão. Para dar resposta a estas considerações, será realizada uma análise de sensibilidade aos casos de estudo resolvidos no Capítulo IV, e as devidas modificações serão também consideradas.

4 Resolução dos casos de estudo

Neste capítulo serão considerados diversos casos de estudo, de forma a validar os modelos apresentados no Capítulo III, e avaliar o seu desempenho quando comparados com os resultados já reportados. Todos os exemplos considerados são do tipo PO, e serão avaliadas WTN, sendo que, com alterações mínimas, se pode estender o modelo para uma WUN ou até mesmo um caso WUTN. Dos exemplos selecionados, para além da obtenção de uma rede ótima, com a adição das Classes de Efluentes, será realizada uma análise de sensibilidade para cada exemplo, através do Método de Monte Carlo. Os casos de estudo apresentados correspondem a redes com multi-contaminantes, e vão gradualmente aumentando de complexidade; conseqüentemente as análises de robustez de cada rede serão também mais meticolosas, de forma a explorar vários cenários de perturbação em WTN's.

Em todos os processos de otimização a ferramenta computacional utilizada foi o GAMS, versão 34.3.0 (2021), e na simulação de Monte Carlo e conseqüente análise estatística utilizou-se o MATLAB versão R2021a. O equipamento utilizado em todos os estudos possuía um processador Intel® Core™ i7-10750H, com 6 núcleos e frequência base de 2.60 GHz. Para o processo de otimização, utilizou-se o *solver* global ANTIGONE, que recorre também aos *solvers* CONOPT3 para NLP e CPLEX para MILP e LP. Para todos os casos de estudo tentou encontrar-se um ótimo global. O tempo de execução máximo para todos os casos de estudo (tempo máximo de CPU) foi de 10 800 s (3 horas), e os limites de tolerância definidos foram de 10^{-4} para o intervalo relativo de otimalidade (*relative optimality gap*) e de 0 para o intervalo absoluto de otimalidade (*absolute optimality gap*).

Para todos os exemplos considerados o procedimento utilizado foi o seguinte:

1. Usar o algoritmo de otimização apresentado no Capítulo III, e comparar o resultado obtido com o reportado na literatura. Esta comparação é omitida no caso de o exemplo considerado não ter uma solução já conhecida. A F.O. a utilizar neste caso é a Equação 26;
2. Adicionar a modelação com classes de efluentes, e utilizar de novo o algoritmo de otimização, de forma a comparar o resultado obtido com a rede obtida em 1. Para este caso a F.O. é dada pela Equação 40;

3. Para a rede ótima obtida em 2 efetuar uma análise de sensibilidade para averiguar a robustez da rede face a variações em pelo menos um dos seus parâmetros. Os resultados obtidos desta análise são recolhidos e estudados;
4. Realizar uma nova otimização da rede tal como feito em 2, mas desta vez considerando uma margem de segurança nos limites superiores de cada classe de efluentes.
5. Com a rede obtida em 4 realizar nova análise de sensibilidade, e verifica-se se a alteração proposta de incerteza na otimização conferiu à rede resultante maior robustez face ao mesmo tipo de oscilações aplicadas em 3.

4.1 Caso de estudo 1

O primeiro caso de estudo considerado é um exemplo de menor dimensão, apenas com 3 correntes de entrada, 3 UT e uma descarga de efluente. Este caso de estudo corresponde ao Exemplo 7 de (Castro 2007). Os dados desse exemplo encontram-se nas Tabelas 3 a 5, e a superestrutura evidenciando todas as ligações inicialmente possíveis encontra-se representada na Figura 10.

Tabela 3. Dados das correntes de água residual a tratar no caso de estudo 1 (Castro 2007).

Corrente	Caudal (t/h)	Concentração de Contaminantes (ppm)		
		A	B	C
1	20	600	500	500
2	15	400	200	100
3	5	200	1000	200

Tabela 4. Dados de tratamento das unidades do caso de estudo 1 (Castro 2007).

Unidade Tratamento	Rácio de Remoção (%)		
	A	B	C
UT1	90	0	0
UT2	0	99	0
UT3	0	0	80

Tabela 5. Classificação de efluentes para o caso de estudo 1, e respetivos custos de tratamento.

Contaminante	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV	Classe V
A (ppm)	≤ 10	$> 10 \text{ e } \leq 15$	$> 15 \text{ e } \leq 23$	$> 23 \text{ e } \leq 51$	$> 51 \text{ e } \leq 100$
B (ppm)	≤ 10	$> 10 \text{ e } \leq 15$	$> 15 \text{ e } \leq 20$	$> 20 \text{ e } \leq 50$	$> 50 \text{ e } \leq 100$
C (ppm)	≤ 20	$> 20 \text{ e } \leq 40$	$> 40 \text{ e } \leq 60$	$> 60 \text{ e } \leq 80$	$> 80 \text{ e } \leq 100$
Custo (u.m./m ³)	0.4349	0.5396	0.5676	0.7248	1.0728

O limite de descarga para o ambiente, de qualquer um dos contaminantes, é de 100 ppm. Tendo em conta este limite máximo de descarga, foi elaborada uma tabela com limites de concentração que irão corresponder a cada uma de 5 classes. Os preços considerados foram os mesmo que reportados na Tabela 5 de acordo com os dados retirados de (Águas de Santo André - Clientes Industriais), mas os limites de concentração por classe foram adaptados, de forma a se enquadrar com o tipo de contaminantes a tratar neste exemplo. Os valores utilizados foram arbitrários, e serão aplicados também para o caso de estudo seguinte, dado que possuem a mesma ordem de grandeza, com a devida adição de limites para mais espécies contaminantes.

A formulação utilizada neste caso de estudo, bem como nos restantes foi a do Modelo de Karuppiah e Grossmann. Este utiliza concentrações como variáveis de formulação, pelo que facilita a introdução das restrições relativas à classificação do efluente.

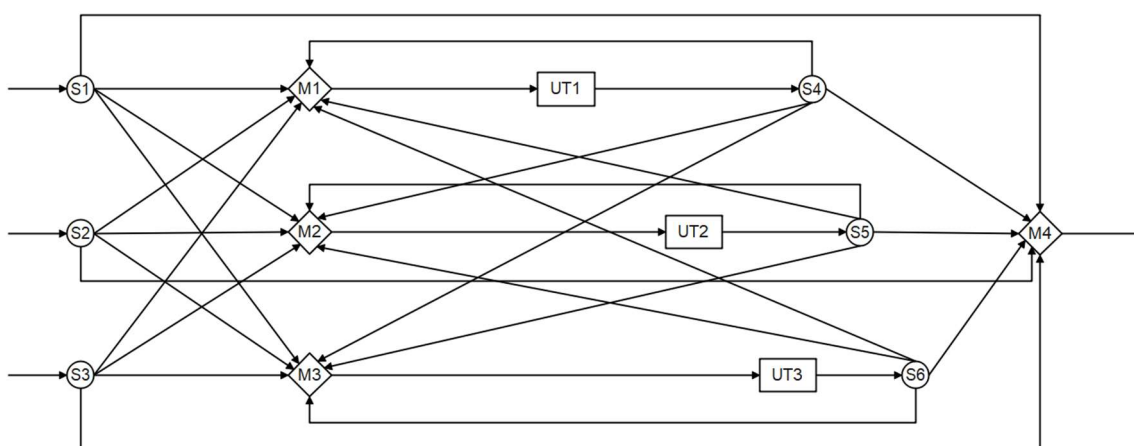


Figura 10. Superestrutura para o caso de estudo 1 (Exemplo 7 de Castro 2007).

4.1.1 Resolução clássica como NLP

Foi implementado o modelo de otimização contendo as Equações 17 a 24, com a Equação 26 como F.O. Foram ainda adicionadas as restrições 41 e 42, de forma a limitar os caudais trocados, para diminuir a região viável disponível, e para permitir ao algoritmo de otimização uma melhor atuação. O resultado obtido foi o ótimo global, com a tolerância para o intervalo relativo de otimalidade a ser atingida, com um tempo total de CPU de 2.125 s. Os resultados do processo de otimização, bem como a representação da configuração da rede ótima, encontram-se na Tabela 6 e Figura 11, respetivamente.

O número de graus de liberdade deste NLP é 18.

$$F_{w,u} \leq \sum_{al} F_{w,al} \quad (41)$$

$$F_{w,i,j} \leq \sum_{al} F_{w,al} \text{ , com } i = \textit{origem}, j = \textit{destino} \quad (42)$$

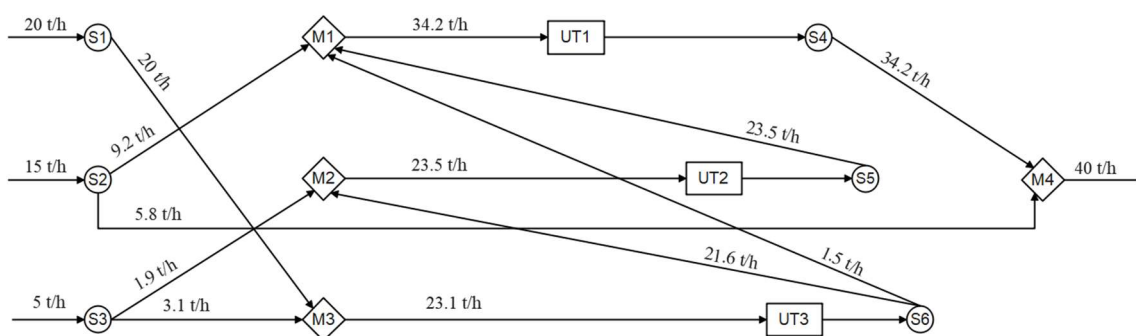


Figura 11. Rede ótima obtida após otimização com modelo NLP para o caso de estudo 1 (Exemplo 7 de Castro 2007).

Tabela 6. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 1, utilizando o modelo NLP.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, UT3}	20.000	F _{UT1, EF}	34.167
F _{2, UT2}	9.167	F _{UT2, UT1}	23.487
F _{2, EF}	5.833	F _{UT3, UT1}	1.513
F _{3, UT2}	1.875	F _{UT3, UT2}	21.612
F _{3, UT3}	3.125		
Caudal Total tratado (t/h)		80.779	
Concentrações de descarga (ppm)			
<i>C_{A,fd}</i>		100	
<i>C_{B,fd}</i>		100	
<i>C_{C,fd}</i>		100	

Para verificar se a implementação está correta, compara-se o resultado obtido da F.O. com o resultado para o mesmo exemplo que foi reportado em Castro 2007, que foi de 80.779 t/h. Os resultados diferem apenas na terceira casa decimal, pelo que se pode considerar que se trata de uma questão de arredondamentos, e que se obteve o mesmo valor de F.O. Pode-se afirmar que para exemplos de pequena dimensão como este caso de estudo 1, que a implementação computacional é fiável. Estando validado este modelo, pode-se proceder à introdução das Equações 30 a 40, de forma a incluir a classificação dos efluentes, e converter este modelo num MINLP.

4.1.2 Resolução do MINLP com classificação de efluentes

Utilizou-se como F.O. a Equação 40, em que se considerou que o custo unitário de cada um dos tratamentos é semelhante, com o valor de 1.0 u.m./t·h⁻¹. Para o valor de penalização adicional correspondente à Classe V optou-se por usar 50 u.m.

A nova rede projetada com a restrição das classes de efluentes encontra-se na Figura 12, e os resultados encontram-se detalhados na Tabela 7. Obteve-se um ótimo global, com os valores de tolerância inicial atingidos, e um tempo de CPU de 1.610 s. Comparando a rede obtida com a rede original NLP, é possível identificar uma mudança estrutural na rede, privilegiando ligações com as UT, e diminuindo o caudal não tratado que vai direto para descarga no ambiente, de forma a diminuir a carga de contaminantes à saída do processo. Por este motivo, a concentração final de cada um dos contaminantes na descarga é inferior à que se verificou na resolução anterior, uma vez que agora é restrita a concentração de descarga para o ambiente através das classes.

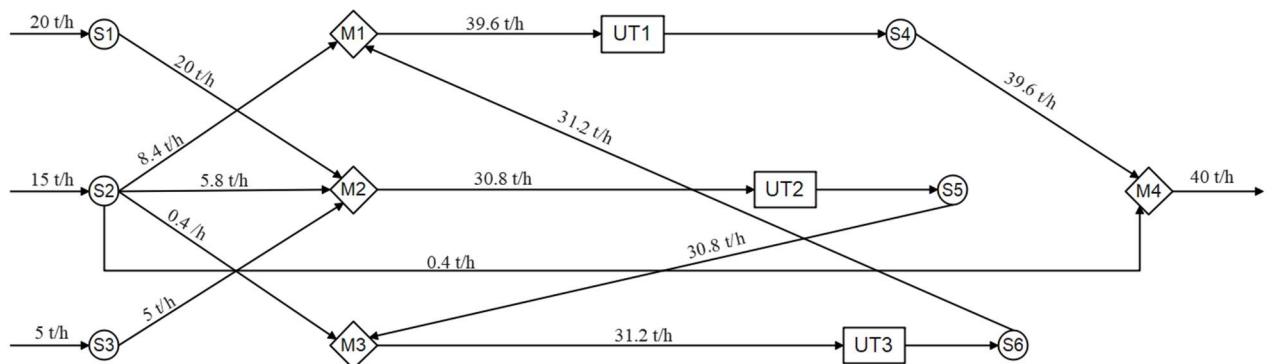


Figura 12. Rede ótima após otimização do modelo MINLP, incluindo a Classificação de efluentes no modelo, para o caso de estudo 1 (Castro 2007).

Tabela 7. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 1, para o MINLP.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{UT1, UT2}	20.000	F _{UT3, UT2}	5.000
F _{UT2, UT1}	8.361	F _{UT1, EF}	39.611
F _{UT2, UT2}	5.808	F _{UT2, UT3}	30.808
F _{UT2, UT3}	0.442	F _{UT3, UT1}	31.250
F _{UT2, EF}	0.389		
Tipo de Efluente		Classe IV	
Caudal Total tratado (t/h)		101.7	
Custo total da rede (u.m.)		130.7	
Concentrações de descarga (ppm)			
	$C_{A,fd}$		51
	$C_{B,fd}$		50
	$C_{C,fd}$		80

Os GDL deste MINLP são os mesmo que para o NLP, mas existe a decisão extra de qual classe o efluente final se situa. Assim, os GDL deste problema é de 19.

4.1.3 Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o MINLP

Após obter a configuração da rede ótima, o passo seguinte é verificar a robustez dessa rede, através de uma Simulação de Monte Carlo. Este método é bastante conhecido e consiste na variação de um ou mais parâmetros de entrada de um sistema, e na análise da variação do resultado final. As variações realizadas respeitam habitualmente as suposições relativas à forma e amplitude da distribuição das incertezas presentes no problema (Middleton 2006).

A aplicação do método de Monte Carlo a redes de água já foi realizada por Tan, Foo, e Manan em 2007, mas para uma WUN. Nesse trabalho não foi escolhido como parâmetro a variar na simulação um dos caudais de entrada, pois os caudais são facilmente manipuláveis durante a operação, com a utilização de elementos de controlo, como válvulas e bombas (Bagajewicz 2000). O parâmetro escolhido neste caso foi a massa de contaminante a transferir em cada unidade. De forma a ir de encontro ao que foi feito em Tan 2007, decidiu-se variar a massa de contaminante, na forma da concentração de entrada. Optou-se por adicionar um termo de ruído ao maior valor de concentração de entrada dentro de todas as correntes de água a tratar. Para o caso de estudo 1, esse valor seria a C_B na Corrente 3 (1000 ppm). A variação de concentração utilizada corresponde a uma distribuição normal de media 1000 e desvio padrão 100, com um total de 10^5 termos (Figura 13a). Cada termo da distribuição foi utilizado para

realizar uma iteração na simulação de Monte Carlo para a rede, e obteve-se o resultado para o custo final em cada uma das iterações (Figura 13b). De forma a desprezar erros de arredondamento nos cálculos realizados durante a simulação, considerou-se um cenário otimista, em que só se transitava de tarifa entre classes caso o valor excedesse o limite superior da classe atual em 0.05 ppm. Com esta margem de erro, verificou-se que rede projetada para este exemplo passa para a Classe V mais de 21000 vezes em 10^5 iterações. Nos casos em que uma corrente de efluente transita de classe, ocorre o que se denomina como transição ou incongruência, sendo neste caso possível definir uma taxa de incongruência correspondente à fração de número de casos em que este fenómeno ocorre, no total de casos considerados. Neste exemplo, a taxa de incongruências corresponde a 21.3%. Este resultado traduz que aproximadamente 1 em cada 5 vezes a rede proposta não será capaz de manter o valor da concentração de descarga dentro dos limites da Classe para o qual foi projetada anteriormente, e conseqüentemente este efluente irá transitar para a classe seguinte.

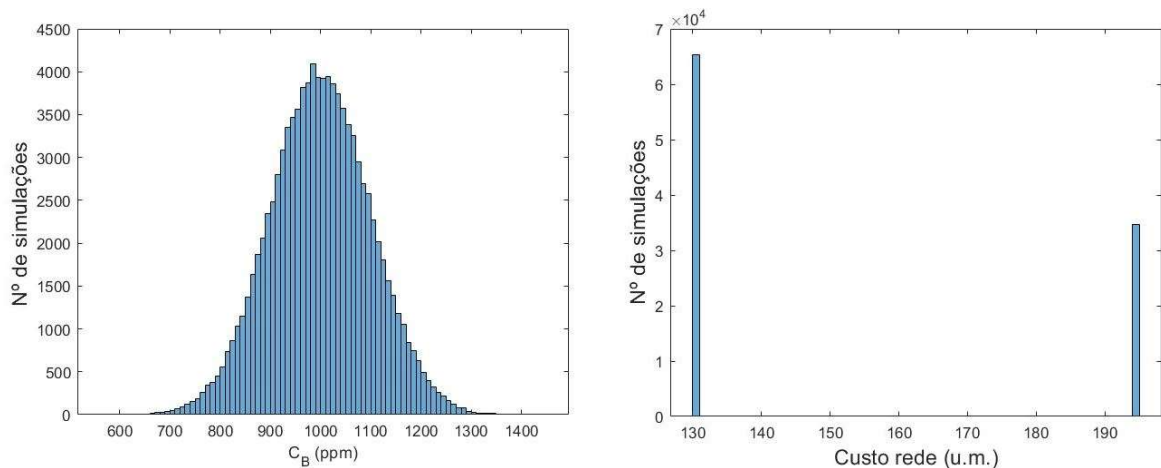


Figura 13. Distribuição normal de concentração de entrada de B na Corrente 3 (Figura 13a), e valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo (Figura 13b).

4.1.4 Resolução do MINLP com margem de segurança

De forma a poder corrigir os casos de transição, é proposta uma correção à formulação de classificação de efluentes, que introduz uma margem de segurança nos limites de concentração modelados no Capítulo III. Esta margem de segurança, ϵ , serve para diminuir o valor da concentração limite de cada classe, que como se pode observar na Tabela 8 para o exemplo 1, coincide com os valores considerados para a concentração de descarga deste processo. A alteração é realizada na Equação 37, e obtém-se:

$$C_{A,fd} = (0\lambda_0 + (C_{cl1,A} - \varepsilon)\lambda_1) + (0\lambda_0 + (C_{cl2,A} - \varepsilon)\lambda_2) + \dots + (0\lambda_0 + (C_{cl5,A} - \varepsilon)\lambda_5) \quad (43)$$

O valor de ε pode ser diferente para cada contaminante, mas como será apenas estudado através da Simulação de Monte Carlo a variação de C_B , assume-se um ε geral. Para este caso de estudo, o valor escolhido de ε foi de 2 ppm, pois este valor será suficiente para colmatar os desvios em excesso verificados de C_B para o caso da rede anterior.

Com a Equação 43 realiza-se novo processo de otimização, agora com a margem de segurança introduzida nos limites de cada classe, e obteve-se a rede representada na Figura 14. O valor é de um ótimo global, tendo sido atingidos os limites de tolerância pré-definidos, e tempo total de CPU foi de 2.094 s. Os resultados da otimização encontram-se na Tabela 8.

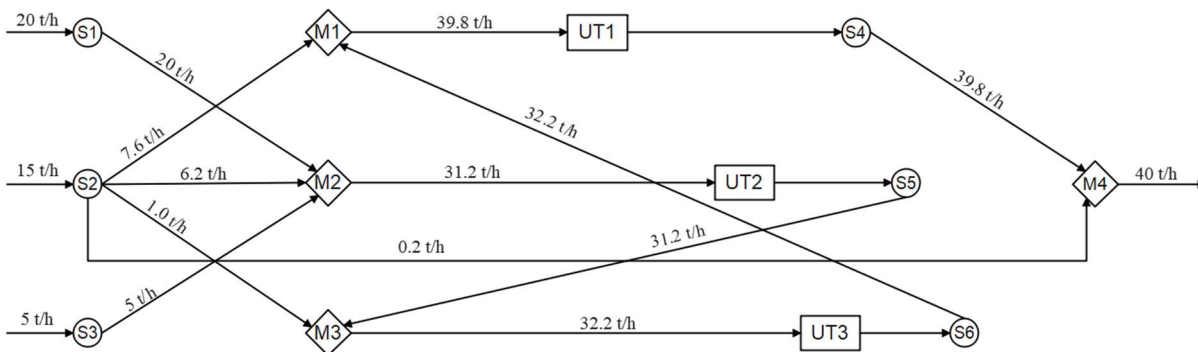


Figura 14. Rede ótima após otimização do modelo MINLP, incluindo a Classificação de efluentes com margem de segurança, para o caso de estudo 1 (Castro 2007).

A rede obtida não muda de configuração relativamente àquela apresentada anteriormente na Figura 12, estando a mudança nos caudais que são enviados para as UT, sendo superiores neste caso, bem como a diminuição do caudal da Corrente 2 que seguia direto para descarga sem tratamento. O número de GDL mantém-se 19, tal como no MINLP anterior.

Tabela 8. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 1, utilizando o modelo MINLP com margem de segurança nos limites das classes.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{UT1, UT2}	20.000	F _{UT3, UT2}	5.000
F _{UT2, UT1}	7.583	F _{UT1, EF}	39.833
F _{UT2, UT2}	6.212	F _{UT2, UT3}	31.212
F _{UT2, UT3}	1.038	F _{UT3, UT1}	32.250
F _{UT2, EF}	0.167		
Tipo de Efluente		Classe IV	
Caudal Total tratado (t/h)		103.3	
Custo total da rede (u.m.)		132.3	
Concentrações de descarga (ppm)			
$C_{A,fd}$			49
$C_{B,fd}$			48
$C_{C,fd}$			78

4.1.5 Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo do MINLP com margem de segurança

Com a rede modificada, procedeu-se a nova simulação de Monte Carlo, introduzindo a incerteza no valor de C_B na Corrente 3, através de uma distribuição normal de média 1000 e desvio-padrão 100, e com 10^5 termos, tal como anteriormente (Figura 15a). A resposta do sistema a esta simulação encontra-se na Figura 15b, e pode-se observar que o custo total da rede não variou. De notar que neste caso não foi considerado o desvio de 0.05 ppm para o limite superior de classes, pois não foi necessário, uma vez que em todos os ensaios da simulação os valores de C_B de descarga não excederam o limite imposto pela classe atual da rede.

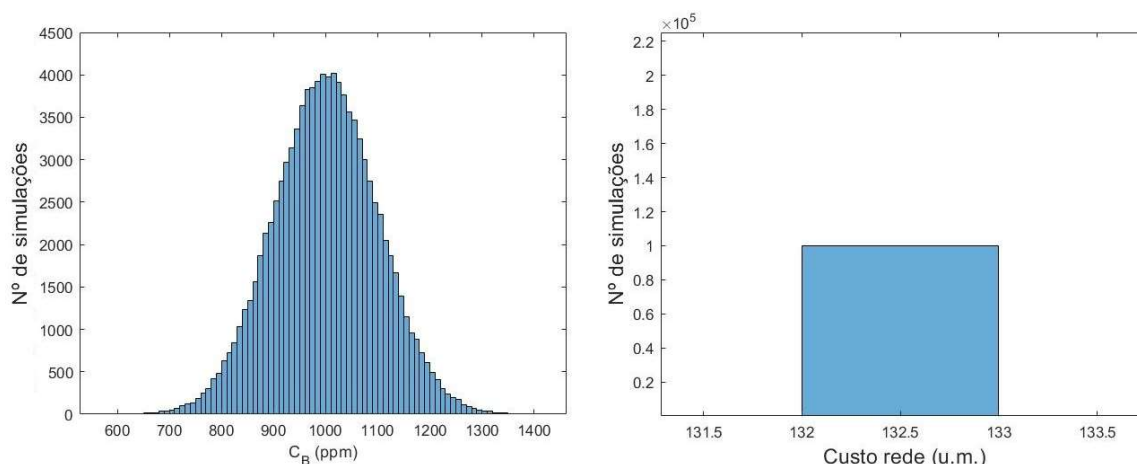


Figura 15. Distribuição normal de concentração de entrada de B (Figura 15a), e valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo (Figura 15b), para a rede com a margem de segurança nas classes.

Os valores das concentrações de saída do contaminante B encontram-se representadas na Figura 16. Com a adição de ϵ ao modelo, verificou-se uma translação da distribuição de concentração de descarga de B do caso anterior (Figura 16a), para valores de concentração completamente aceitáveis dentro da Classe IV, e assim o sistema dificilmente irá transitar para a classe seguinte. Nesta simulação, a taxa de incongruência é de 0%.

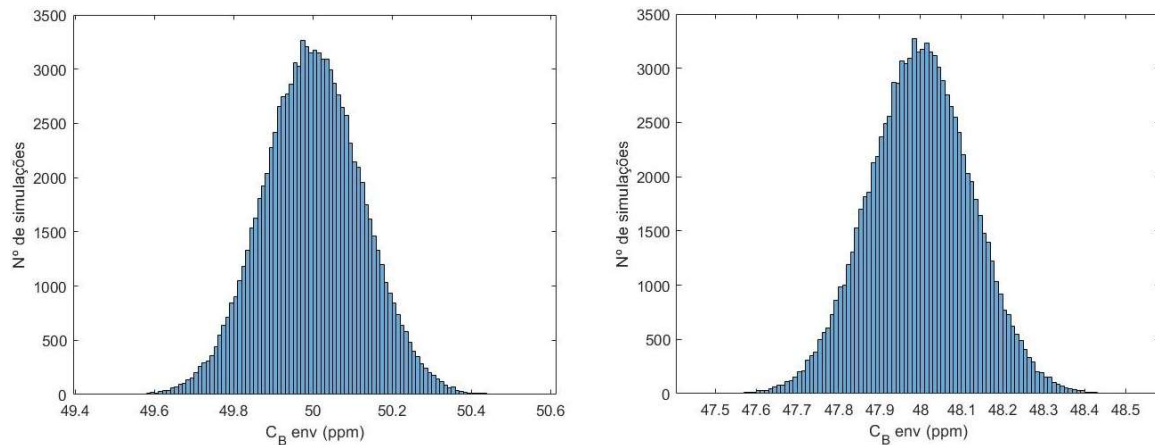


Figura 16. Distribuição das concentrações de saída para efluente do contaminante B, após simulação de Monte Carlo, para o caso da rede normal (Figura 16a) e para a rede com a margem de segurança nas classes (Figura 16b).

4.2 Caso de estudo 2

O segundo exemplo considerado será uma rede que se encontra no Anexo A de Galan e Grossmann 1998, e para o qual não tinha sido possível obter uma solução viável nesse trabalho segundo a metodologia desenvolvida. Os dados de entrada de cada uma das correntes e concentrações iniciais, bem como os rácios de remoção em cada unidade, encontram-se nas Tabelas 9 e 10, respetivamente. A superestrutura completa da rede para este caso de estudo 2 encontra-se representada no Anexo II.

Tabela 9. Dados das correntes de água residual a tratar no caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).

Corrente	Caudal (t/h)	Concentração de Contaminantes (ppm)					
		A	B	C	D	E	F
1	19	1100	500	500	200	800	100
2	7	40	0	100	300	910	200
3	8	200	220	200	500	150	0
4	6	60	510	500	200	780	100
5	17	400	170	100	300	900	0
6	12	0	0	0	500	140	0
7	2	610	310	500	2000	830	0
8	24	370	120	100	300	950	300
9	15	290	350	200	500	0	0
10	1	0	0	200	500	100	0
11	33	10	50	1	60	20	30
12	6	300	10	20	150	120	270

Tabela 10. Dados de tratamento das unidades do caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).

Unidade Tratamento	Rácio de Remoção (%)					
	A	B	C	D	E	F
UT1	99	0	0	0	0	0
UT2	0	99	0	0	0	0
UT3	0	0	99	0	0	0
UT4	0	0	0	99	90	0
UT5	0	0	0	0	99	99

A concentração máxima de descarga para este exemplo é de 100 ppm, para cada um dos contaminantes. Como já foi referido, serão utilizados os valores da Tabela 5 para definir as classes para os contaminantes A, B e C, e será feita uma adição para as espécies E e F. Os dados retificados para os limites de concentração por classe encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11. Classificação de efluentes para o caso de estudo 2, e respetivos custos de tratamento.

Contaminante	Classe I	Classe II	Classe III	Classe IV	Classe V
A (ppm)	≤ 10	> 10 e ≤ 15	> 15 e ≤ 23	> 23 e ≤ 51	> 51 e ≤ 100
B (ppm)	≤ 10	> 10 e ≤ 15	> 15 e ≤ 20	> 20 e ≤ 50	> 50 e ≤ 100
C (ppm)	≤ 20	> 20 e ≤ 40	> 40 e ≤ 60	> 60 e ≤ 80	> 80 e ≤ 100
D (ppm)	≤ 5	> 5 e ≤ 10	> 10 e ≤ 20	> 20 e ≤ 40	> 40 e ≤ 100
E (ppm)	≤ 10	> 10 e ≤ 20	> 20 e ≤ 35	> 35 e ≤ 50	> 50 e ≤ 100
F (ppm)	≤ 10	> 10 e ≤ 20	> 20 e ≤ 30	> 30 e ≤ 50	> 50 e ≤ 100
Custo (u.m./m ³)	0.4349	0.5396	0.5676	0.7248	1.0728

4.2.1 Resolução clássica como NLP

Este caso de estudo não possuía soluções reportadas na literatura, nomeadamente na referência original. Com a formulação que se apresentou nesta dissertação, bem como com o avanço da qualidade dos *solvers* desde o ano de publicação do artigo contendo este exemplo (1998), é possível resolver este exemplo. Obteve-se um ótimo local, com um intervalo relativo de otimalidade de 0.157, e um tempo de CPU correspondente ao tempo máximo alocado de 10 800s. Uma rede ótima para este exemplo encontra-se na Figura 17, e os resultados obtidos para os caudais trocados são apresentados na Tabela 12. Tal como referido anteriormente, não foi explorado neste trabalho a possibilidade de ocorrência de ótimos múltiplos, nomeadamente soluções degeneradas, embora sejam conhecidas outras soluções para este exemplo, provenientes de simulações recentes.

De notar que na rede obtida na Figura 17 a UT5 permanece não usada. Sendo os custos de utilização de cada unidade idênticos, o algoritmo de otimização identificou que a rede ótima não prevê o uso da UT5. Pode ser do interesse do utilizador final a não utilização de todas as UT presentes no processo, mas de forma a evitar estes cenários, poderão introduzir-se restrições extra no modelo NLP que forcem o caudal de entrada em todas as unidades a ser superior a zero. Como se verá para a resolução deste caso de estudo através da formulação MINLP, esta situação não permanece, e todas as UT acabarão por utilizadas. Mais à frente neste mesmo exemplo será também explorado o conceito de “ligações” pré-definidas para as correntes a tratar, como forma de diminuir o caudal total de água que segue diretamente para descarga.

Para este caso de estudo, o número de GDL do NLP é 85.

Tabela 12. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 2, utilizando o modelo NLP.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, UT2}	4.327	F _{8, UT4}	22.110
F _{1, UT3}	14.673	F _{9, UT2}	7.651
F _{2, UT4}	5.936	F _{9, EF}	7.349
F _{2, EF}	1.064	F _{10, EF}	1.000
F _{3, UT4}	7.739	F _{11, EF}	33.000
F _{3, EF}	0.261	F _{12, EF}	6.000
F _{4, EF}	6.000	F _{UT1, UT4}	47.542
F _{5, UT1}	17.000	F _{UT2, UT1}	28.651
F _{6, EF}	12.000	F _{UT3, UT2}	16.673
F _{7, UT3}	2.000	F _{UT4, EF}	83.326
F _{8, UT1}	1.891		
Caudal total tratado (t/h)		176.2	
Concentrações de descarga (ppm)			
	$C_{A,fd}$		100
	$C_{B,fd}$		100
	$C_{C,fd}$		100
	$C_{D,fd}$		100
	$C_{E,fd}$		100
	$C_{F,fd}$		91.4

De realçar que devido ao largo espectro para a concentração de descarga, que seis dos doze caudais de água a tratar seguem direto para efluente. Para o modelo atual este é o cenário ótimo, mas não parece ser razoável a quantidade de caudais que carecem de tratamento.

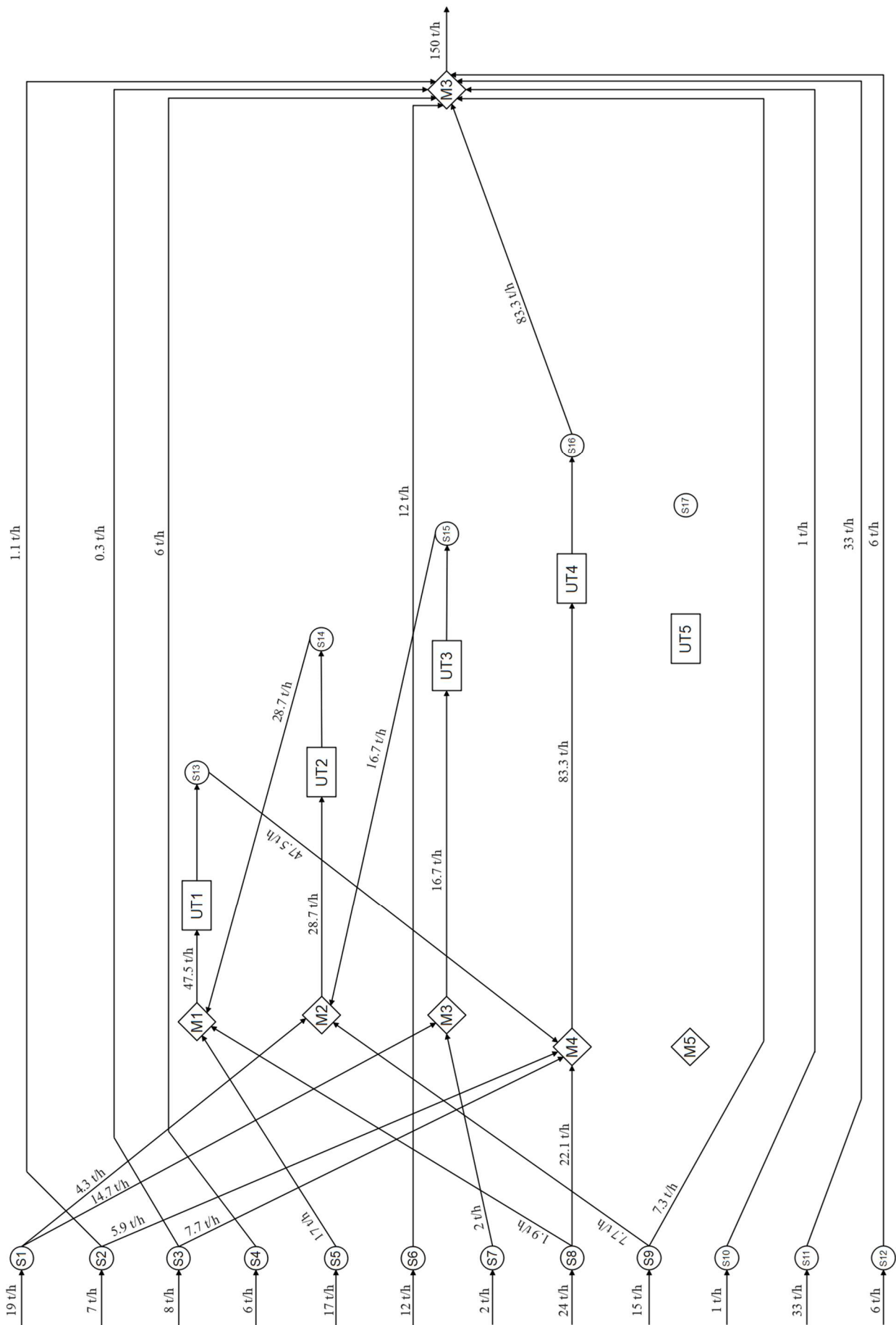


Figura 17. Rede ótima para o NLP do caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).

4.2.2 Resolução MINLP com classificação de efluentes

Neste exemplo, aplicou-se o modelo MINLP, e obteve-se a nova rede ótima (Figura 18). As diferenças entre as redes são notórias. Desde logo pode observar-se que para o cenário em que é taxada a qualidade do efluente final, todas as UT estão a operar.

O resultado obtido da otimização corresponde a uma solução viável (ótimo local), com um intervalo relativo de otimalidade de 0.170, e um tempo total de CPU de 10 800 s. Os dados desta nova rede encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados obtidos da otimização da rede do caso de estudo 2, utilizando o modelo MINLP.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, UT3}	19.000	F _{8, UT5}	20.909
F _{2, UT4}	6.403	F _{8, EF}	0.740
F _{2, EF}	0.597	F _{9, UT2}	15.000
F _{3, UT4}	8.000	F _{10, UT4}	1.000
F _{4, UT2}	4.267	F _{11, EF}	33.000
F _{4, UT3}	1.733	F _{12, EF}	6.000
F _{5, UT1}	5.566	F _{UT1, UT4}	74.223
F _{5, UT2}	11.434	F _{UT2, UT1}	53.434
F _{6, UT4}	12.000	F _{UT3, UT2}	22.733
F _{7, UT3}	2.000	F _{UT4, EF}	101.889
F _{8, UT1}	2.089	F _{UT5, UT1}	13.134
F _{8, UT4}	0.262	F _{UT5, EF}	7.775
Classe de Efluente		Classe IV	
Caudal total de água tratado (t/h)		273.2	
Custo total da rede (u.m.)		382	
Concentração de descarga (ppm)			
$C_{A,fd}$		51	
$C_{B,fd}$		50	
$C_{C,fd}$		80	
$C_{D,fd}$		40	
$C_{E,fd}$		50	
$C_{F,fd}$		50	

Um outro fator de destaque neste modelo é que com diminuição da concentração de saída, apenas duas correntes seguem direto para descarga sem sofrer tratamento, contrastando com o cenário correspondente à aplicação do modelo NLP.

Com a adição da decisão de alocar uma classe ao efluente gerado, os GDL aumentam em 1 relativamente aos do NLP, sendo que se verificam 86 GDL para este modelo.

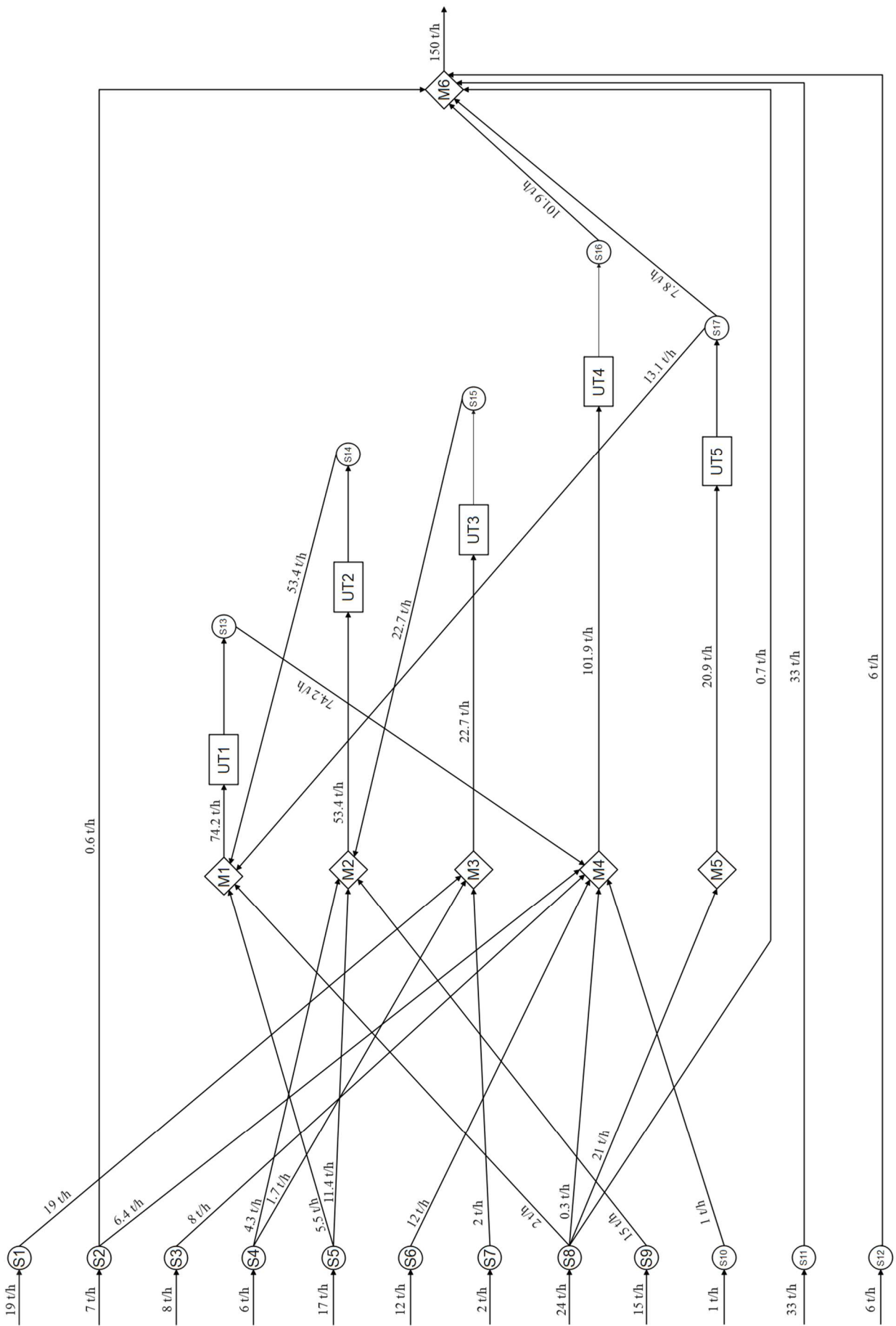


Figura 18. Rede ótima para o problema MINLP do caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).

4.2.3 Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o MINLP

De seguida aplicou-se a metodologia já definida para a verificação da robustez da rede projetada, através da Simulação de Monte Carlo. Dado que a análise de sensibilidade à variação da carga de um contaminante foi já analisada no Exemplo 1, decidiu provocar-se uma variação no valor de um dos caudais que não sofre tratamento, neste caso o Corrente 11, que possui também o maior valor de caudal. Estas variações de caudal não são tão prováveis de se verificar como as de concentração, devido à presença de equipamentos reguladores de caudal, desde que não ocorram variações de regime. Contudo, será importante realizar este estudo para verificar a capacidade de garantir o tratamento adequado de todas as gamas de caudais, por uma questão de segurança. Apesar de contribuir com um custo acrescido para o processo, garantir o tratamento de todos os caudais de água contaminada será benéfico a longo prazo, prevenindo possíveis situações futuras em que se verifiquem oscilações em algumas dessas correntes. Esse pressuposto será testado mais à frente através de Simulações de Monte Carlo, e o cenário mais positivo será avaliado consoante o custo total da rede final.

A Corrente 11 irá ser representada por uma distribuição normal de média 33, e desvio-padrão de 1.65, igualmente com 10^5 termos (Figura 19a). O desvio-padrão de 1.65 t/h corresponde a 5 % do caudal total, sendo esta uma variação considerada plausível para a oscilação deste caudal.

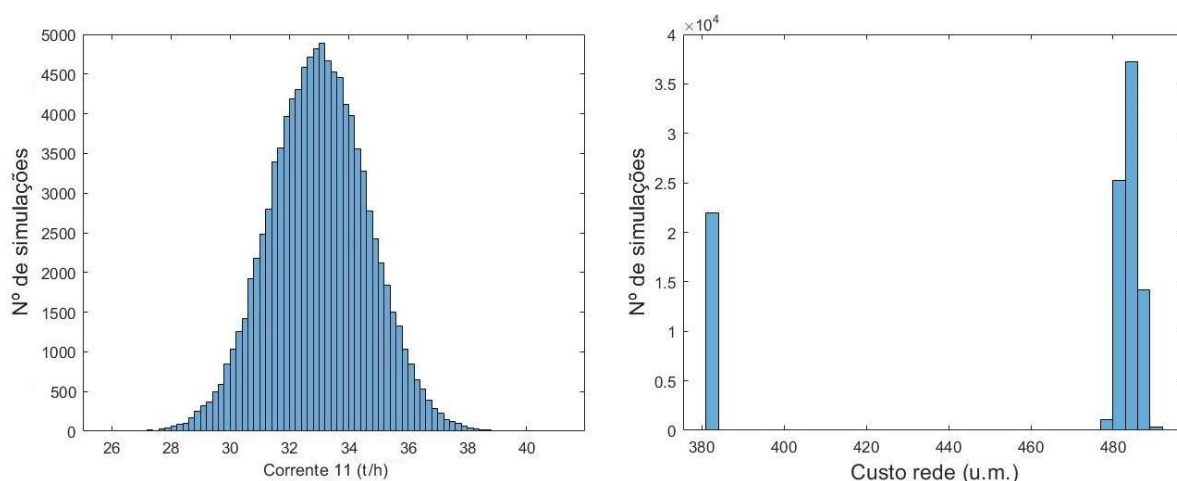


Figura 19. Distribuição normal de caudal de entrada da Corrente 11 (Figura 19a), e valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo (Figura 19b).

A distribuição dos custos totais da rede apresenta neste caso 2 picos, um para cada classe de efluentes (Figura 19b). No total das 10^5 simulações, apenas em 22 000 cenários o efluente gerado no sistema se manteve na classe para o qual foi projetado. Isto constitui uma taxa de

incongruência de 78%, muito superior ao que se verificou no caso de estudo 1, quando se variou uma concentração num caudal que já seria tratado. Este resultado requer uma reflexão no processo de otimização desta rede. Como já foi referido anteriormente, sendo que este exemplo se trata de um PO e não de um PP, as UT foram consideradas como já adquiridas. Neste caso, e embora com um aumento dos custos de processamento, talvez seja possível evitar a situação obtida nesta simulação. Com este pressuposto, para além da adição de ϵ nos limites de concentração por classe, serão ainda proibidas as ligações entre as correntes de água contaminada diretamente com a descarga. Esta alteração será feita em 2 fases, e para cada uma será realizada uma análise de sensibilidade, para avaliar o impacto que cada uma das medidas implementadas terá na rede final.

4.2.4 Resolução do MINLP com margem de segurança

Semelhante ao procedimento realizado para o caso de estudo 1, adicionou-se uma margem de segurança ϵ para restringir os limites de cada classe de efluentes, com um valor de 2 ppm. Obteve-se uma solução inteira, com um intervalo relativo de otimalidade de 0.209, e um tempo total de CPU de 10 800 s. Os dados obtidos para a otimização deste modelo encontram-se na Tabela 14, e a representação da rede na Figura 10. Note-se que nesta estrutura continuam a existir caudais não tratados, que são enviados diretamente para a saída (nomeadamente a Corrente 11).

De modo semelhante ao que se verificou para o problema sem a margem de segurança, este MINLP apresenta também 86 GDL.

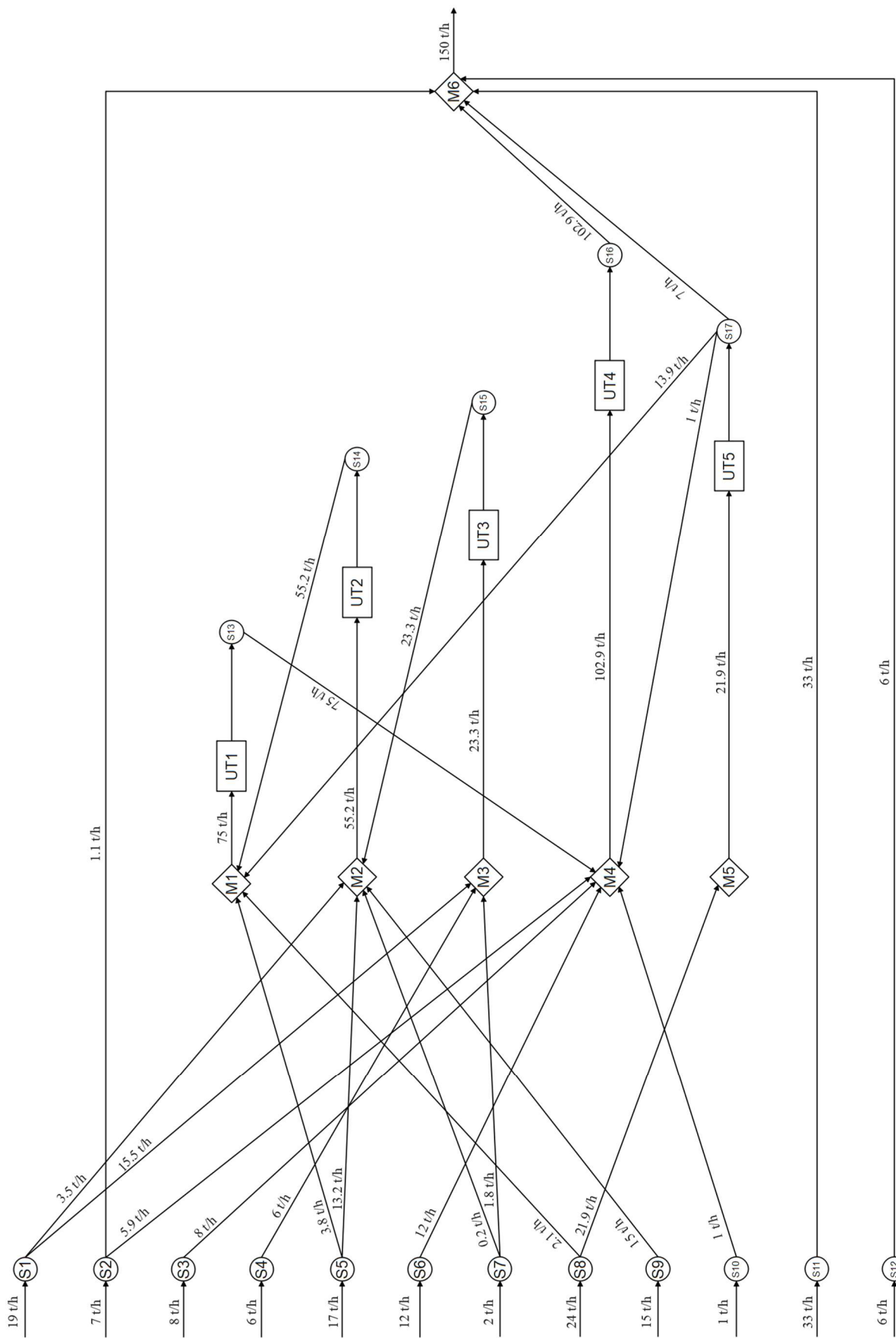


Figura 20. Rede ótima após otimização do modelo MINLP, incluindo a Classificação de efluentes com margem de segurança nos limites das classes, para o caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).

Tabela 14. Resultados obtidos para o caso de estudo 2 da otimização do modelo MINLP com margem de segurança nos limites das classes.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, UT2}	3.491	F _{8, UT5}	21.919
F _{1, UT3}	15.509	F _{9, UT2}	15.000
F _{2, UT4}	5.873	F _{10, UT4}	1.000
F _{2, EF}	1.127	F _{11, EF}	33.000
F _{3, UT4}	8.000	F _{12, EF}	6.000
F _{4, UT3}	6.000	F _{UT1, UT4}	75.042
F _{5, UT1}	3.785	F _{UT2, UT1}	55.216
F _{5, UT2}	13.216	F _{UT3, UT2}	23.339
F _{6, UT4}	12.000	F _{UT4, EF}	102.899
F _{7, UT2}	0.169	F _{UT5, UT1}	13.962
F _{7, UT3}	1.831	F _{UT5, UT4}	0.984
F _{8, UT1}	2.081	F _{UT5, EF}	6.974
Classe de Efluente		Classe IV	
Caudal total de água tratado (t/h)		278.5	
Custo total da rede (u.m.)		387.2	
Concentrações de descarga (ppm)			
$C_{A,fd}$			49
$C_{B,fd}$			48
$C_{C,fd}$			78
$C_{D,fd}$			38
$C_{E,fd}$			48
$C_{F,fd}$			48

4.2.5 Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo do MINLP com margem de segurança

De modo semelhante ao aplicado anteriormente, considerou-se a variação de caudal da Corrente 11, segundo uma distribuição normal de média 33 e desvio-padrão 1.65, num total de 10^5 ensaios. A simulação realizou-se para essas condições, e conclui-se que a taxa de incongruência diminuiu drasticamente, de 78 para 1.1 %. Caso se pretendesse uma taxa de incongruência nula, poder-se-ia assumir um valor maior para ϵ , como 3 ppm, por exemplo. Os casos em que a classificação do efluente final transita para a Classe V são devidos a esses valores mais elevados de caudal que provocam um aumento na concentração do efluente, que embora pouco prováveis de ocorrer, não devem ser ignoradas.

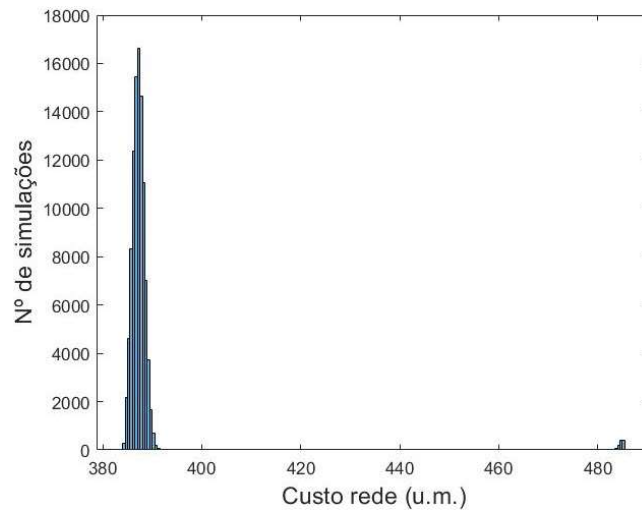


Figura 21. Distribuição de valores de custo total da rede após aplicação da simulação de Monte Carlo, para a rede MINLP com margem de segurança.

4.2.6 Resolução do MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório

Neste ensaio foram proibidas as ligações entre as correntes de água a tratar e a descarga para efluente. Isto faz-se retirando o efluente do conjunto de destinos possíveis para cada uma das correntes iniciais deste caso de estudo. O valor de ε considerado foi de 2 ppm novamente. O valor obtido trata-se de uma solução inteira, com um intervalo relativo de otimalidade de 0.194, e tempo total de CPU de 10 800 s. Os resultados obtidos para a rede encontram-se expostos na Tabela 15, e a representação gráfica na Figura 22.

Neste caso, uma vez que os caudais de alimentação da rede não podem seguir diretamente para a saída, o número total de GDL diminui, pois nos primeiros 12 splitters só existem 5 saídas possíveis, com uma delas redundante. Deste modo, o número total de GDL é 74.

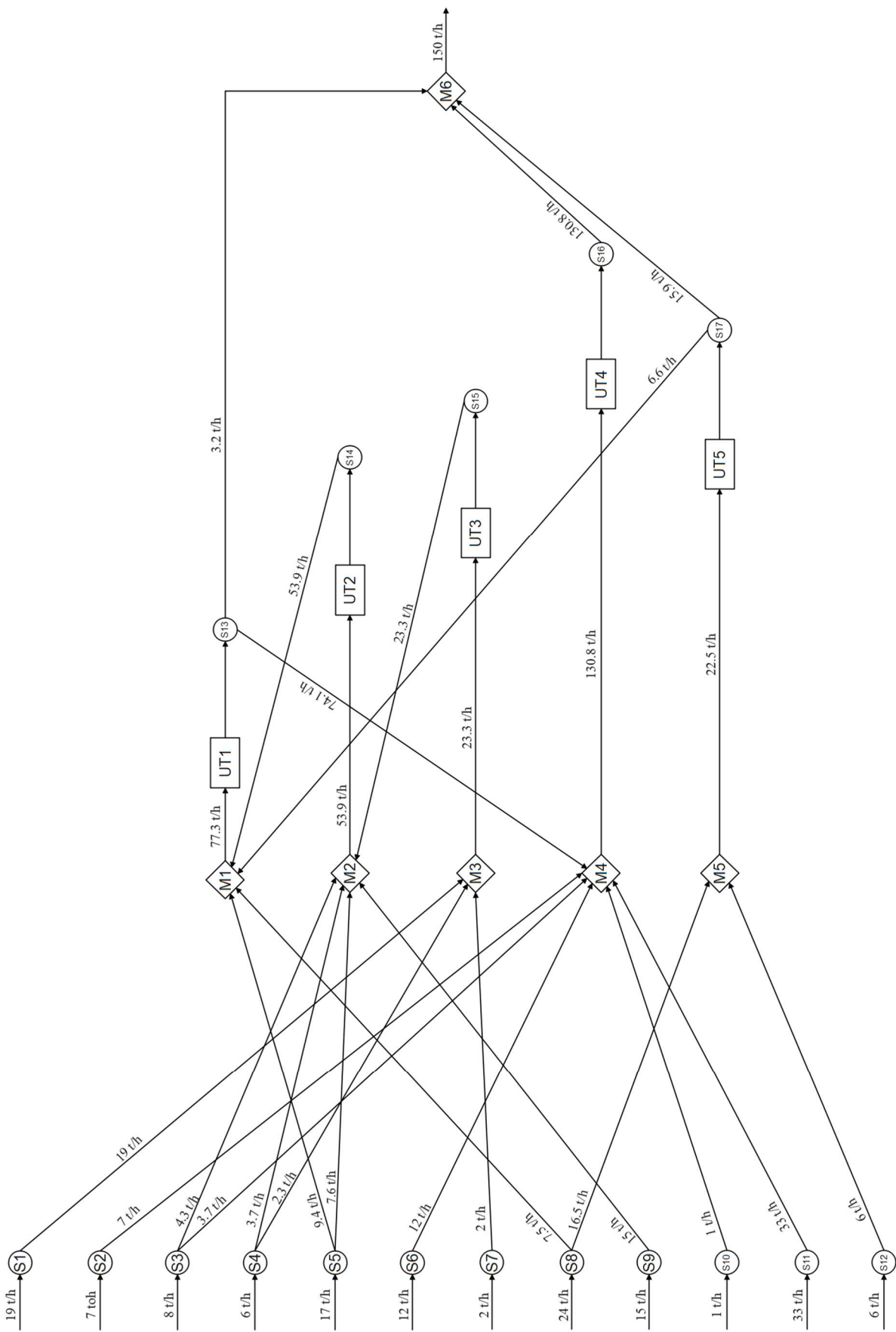


Figura 22. Rede ótima para o caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998), utilizando o modelo MINLP com margem de segurança e obrigatoriedade de tratamento de todas as correntes.

Tabela 15. Resultados obtidos da otimização do modelo MINLP com margem de segurança e obrigatoriedade de tratamento, para o caso de estudo 2.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, UT3}	19.000	F _{9, UT2}	15.000
F _{2, UT4}	7.000	F _{10, UT4}	1.000
F _{3, UT2}	4.332	F _{11, UT4}	33.000
F _{3, UT4}	3.688	F _{12, UT5}	6.000
F _{4, UT2}	3.661	F _{UT1, UT4}	74.113
F _{4, UT3}	2.339	F _{UT1, EF}	3.241
F _{5, UT1}	9.364	F _{UT2, UT1}	53.948
F _{5, UT2}	7.636	F _{UT3, UT2}	23.339
F _{6, UT4}	12.000	F _{UT4, EF}	130.802
F _{7, UT3}	2.000	F _{UT5, UT1}	6.562
F _{8, UT1}	7.481	F _{UT5, EF}	15.958
F _{8, UT5}	16.519		
Classe de Efluente		Classe IV	
Caudal total tratado (t/h)		308	
Custo total da rede (u.m.)		416.7	
Concentrações de descarga (ppm)			
	$C_{A,fd}$		49
	$C_{B,fd}$		48
	$C_{C,fd}$		78
	$C_{D,fd}$		38
	$C_{E,fd}$		48
	$C_{F,fd}$		48

4.2.7 Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório

Nesta análise realizou-se a mesma variação de caudal na Corrente 11 que havia sido aplicado anteriormente. O Caudal da corrente 11 varia segundo uma distribuição normal, de média 33 e desvio-padrão 1.65, considerando um total de 10^5 termos. Os resultados da simulação de Monte Carlo encontram-se na Figura 23. De modo semelhante ao verificado na simulação anterior, a taxa de incongruência ronda os 1.1% (1093 transições em 100 000 simulações).

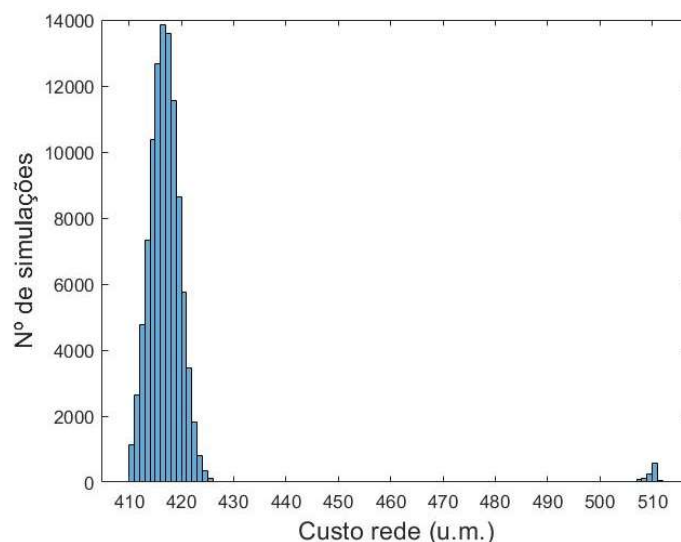


Figura 23. Resultado da simulação de Monte Carlo para a variação de caudal da Corrente 11, para o problema MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório.

A semelhança dos resultados obtidos de ambas as simulações realizadas para o modelo com ε , em que a taxa de incongruência é de 1.1%, fornece a informação que promover a obrigatoriedade de tratamento de todos os caudais, embora intuitivamente faça sentido do ponto de vista de prevenção de variações, não apresentou diferenças significativas na redução da taxa de incongruência. Para este exemplo em específico, é possível que se deva ao facto da Corrente 11, na qual se realizou a variação de caudal, dar entrada na UT4 e seguir para descarga direto, o que implica que o único tratamento que se realizou foi aos contaminantes D e E. A distribuição de concentrações no caudal de descarga para cada um dos contaminantes permite evidenciar esta conclusão (Figura 24). As concentrações que violam os limites da Classe IV correspondem às espécies contaminantes A e C, que não são tratados na UT4.

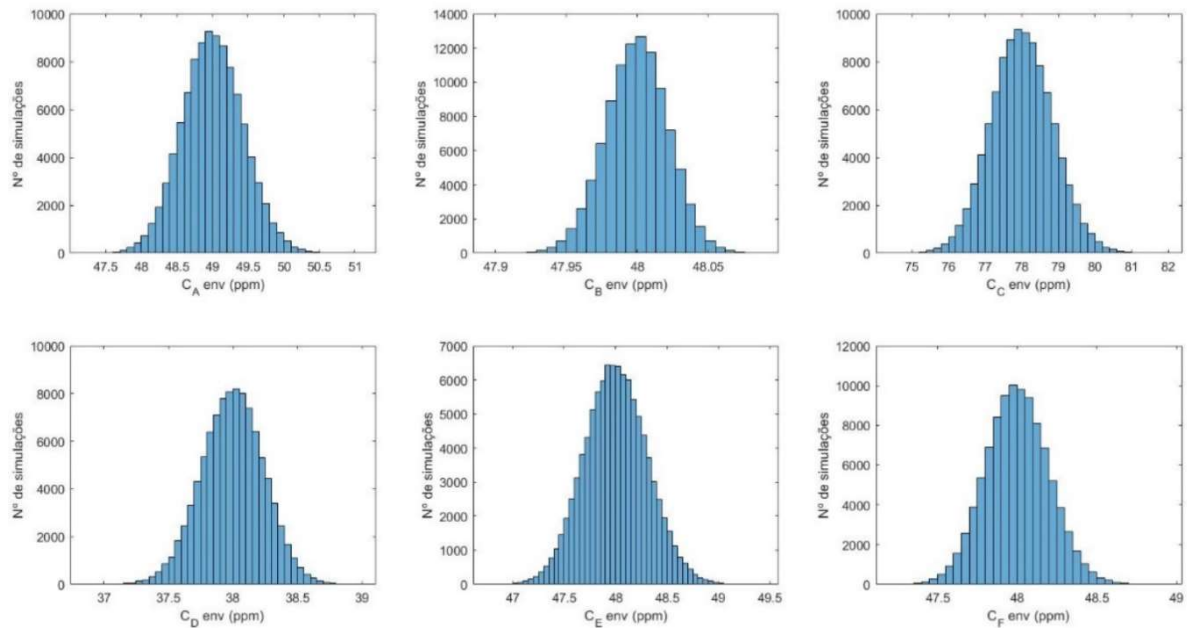


Figura 24. Distribuição de concentração no efluente de cada um dos contaminantes do caso de estudo 2, para a simulação de Monte Carlo, para o MINLP com margem de segurança e tratamento obrigatório.

Deste modo, a escolha de obrigatoriedade de tratamentos deve ser ponderada, pois para o este caso de estudo, alternado a rede com a margem de segurança para a mesma rede com descarga direta condicionada, implica um aumento de custos de 471 para 510 u.m. Provou-se que a adição da margem de segurança prevaleceu face à alteração da estrutura da rede, pois o resultado obtido da taxa de incongruência foi o mesmo para a rede corrigida com e sem obrigatoriedade de tratamentos.

4.3 Caso de estudo 3

Para o caso de estudo 3 optou-se por considerar um processo de tratamento de água típico de uma refinaria, tratando-se nesta situação de um exemplo original. Este exemplo aumenta o grau de complexidade relativamente aos anteriores, pois possui duas possibilidades de descarga para efluente (EF1 e EF2), cada uma com limitações distintas de concentração. São ainda considerados custos de tratamento diferenciados para cada UT. As espécies de contaminantes neste exemplo não são poluentes genéricos, mas representam alguns dos contaminantes mais predominantes da indústria petroquímica (Takama et al. 1980), tal como os reportados na Tabela 2 para a classificação de Efluentes industriais (Águas de Santo André - Clientes Industriais).

A rede estudada neste caso apresenta 7 correntes de água a tratar, 6 espécies de contaminantes, 5 unidades de tratamento e 2 descargas possíveis como efluentes. Os valores destes parâmetros encontram-se nas Tabelas 16 a 18. Os limites de concentração correspondentes a cada classe serão os que foram apresentados para a Tabela 2. Esta tabela não contempla o contaminante salino, que se assumiu não ter um valor limite por classe, podendo assumir qualquer valor abaixo daqueles especificados na Tabela 18.

Tabela 16. Dados das correntes de água contaminada a tratar no caso de estudo 3.

Corrente	Caudal (t/h)	Concentração de Contaminantes (ppm)					
		SST	CQO	Óleos	Comp. Fenólicos	Sulfuretos	Sal
1	40	0	100	1	0	1	125
2	30	0	0	0	0	0	15
3	130	10	130	0	0	0	6000
4	30	5	5	0	0	0	700
5	100	5	1000	60	10	1	1600
6	60	500	7000	1500	50	600	8000
7	60	70	350	1	1	10	2500

Tabela 17. Dados de tratamento das unidades do caso de estudo 3.

Unidade Tratamento	Rácio de Remoção (%)						Custo tratamento (u.m./t.h ⁻¹)
	SST	CQO	Óleos	Comp. Fenólicos	Sulfuretos	Sal	
UT1	25	20	0	0	0	0	0.04
UT2	2.5	2	0	0	0	0	0.01
UT3	65	50	96	0	80	0	0.15
UT4	20	15	30	0	25	0	0.15
UT5	0	50	0	20	99	0	0.20

Tabela 18. Limites definidos de descarga para caso de estudo 3.

Descarga	Concentração limite de descarga (ppm)					
	SST	CQO	Óleos	Comp. Fenólicos	Sulfuretos	Sal
EF1	5	150	0	0	0	50 000
EF2	1000	2000	100	40	20	3000

4.3.1 Resolução clássica como NLP

Aplicando o modelo clássico NLP descrito pelas equações 17 a 24, sujeitas ainda às restrições das Equações 41 e 42, obteve-se como resultado um ótimo local, com um intervalo relativo de otimalidade de 0.443, e tempo total de CPU de 10 800 s, cujos valores se encontram representado na Tabela 19. A representação gráfica da rede encontra-se na Figura 25. É de notar que, à semelhança da resolução do NLP para o caso de estudo 2, existem UT não utilizadas, e várias correntes que seguem direto para descarga. Dado que neste caso existe mais do que uma descarga possível, existem mais combinações para redes, e mais possibilidades de enviar correntes diretamente para efluente sem tratamento.

O número total de GDL para este NLP é de 72, atendendo a que existe um total de 12 splitters, cada um com 7 destinos possíveis, com um deles redundante.

Tabela 19. Resultados obtidos para o caso de estudo 3 da otimização do modelo NLP.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, EF2}	40.000	F _{6, UT3}	45.075
F _{2, EF1}	28.032	F _{6, UT5}	14.925
F _{2, EF2}	1.968	F _{7, EF2}	60.000
F _{3, UT1}	110.042	F _{UT1, UT1}	86.038
F _{3, EF2}	19.958	F _{UT1, EF1}	110.042
F _{4, EF2}	30.000	F _{UT3, EF2}	45.075
F _{5, EF2}	100.000	F _{UT5, EF2}	14.925
Caudal total tratado (t/h)		256.1	
Custo total da rede (u.m.)		17.6	
Concentração de descarga (ppm)			
$C_{SST,EF1}$	5	$C_{SST,EF2}$	65.4
$C_{CQO,EF1}$	71.7	$C_{CQO,EF2}$	1082.8
$C_{O1,EF1}$	0	$C_{O1,EF2}$	100
$C_{O2,EF1}$	0	$C_{O2,EF2}$	12.6
$C_{O3,EF1}$	0	$C_{O3,EF2}$	20
$C_{Sal,EF1}$	4785	$C_{Sal,EF2}$	3000

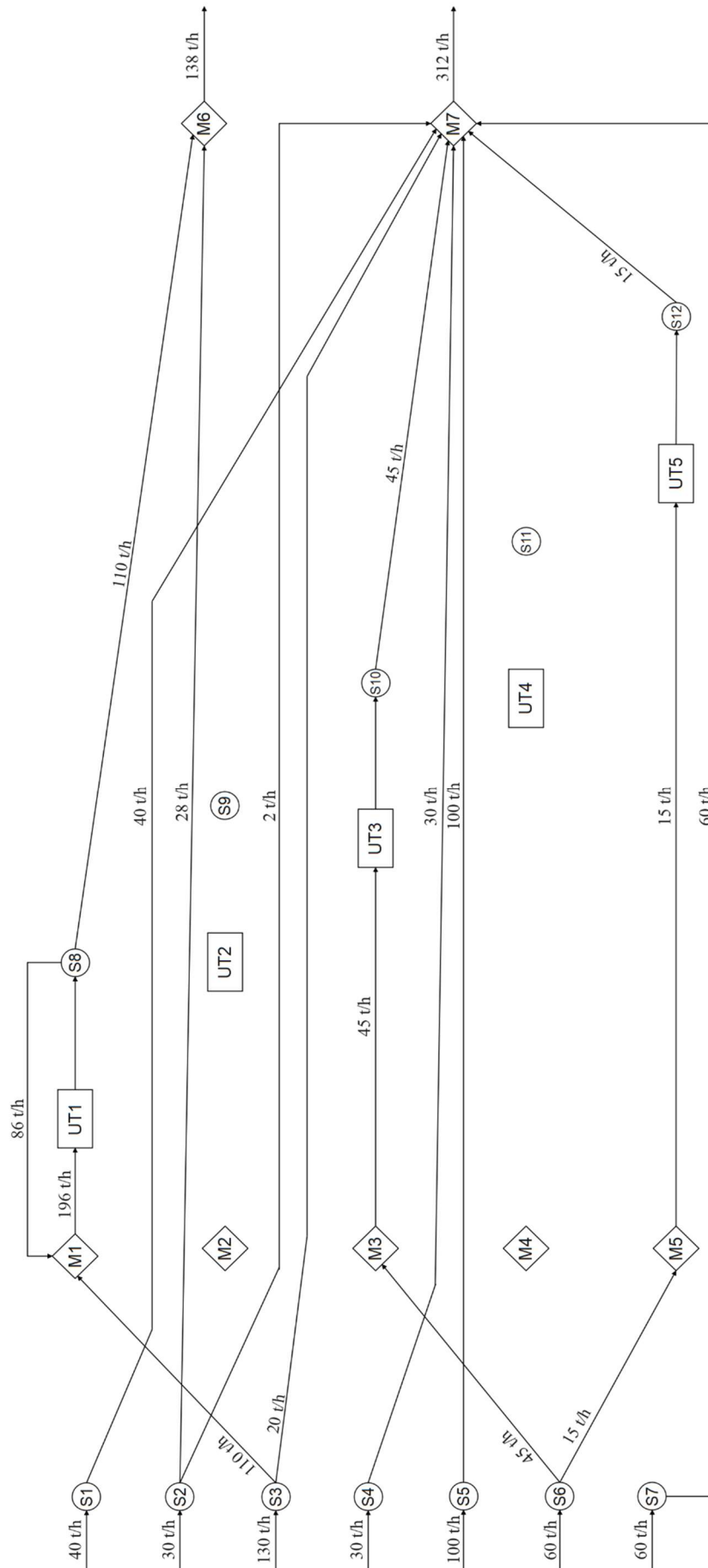


Figura 25. Rede ótima para o caso de estudo 3, utilizando o modelo NLP clássico.

4.3.2 Resolução do MINLP com classificação de efluentes

Aplicou-se o modelo MINLP, com os limites de concentração definidos na Tabela 2, e obteve-se uma solução inteira, representada na Figura 16. O intervalo relativo de optimalidade obtido foi de 0.143, e o tempo total de CPU de 10 800 s. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20.

Relativamente à resolução do NLP, é de notar que nesta rede só a UT4 não é utilizada, e são promovidos mais caudais de recirculação entre os mesmos equipamentos, de forma a diminuir as concentrações de descarga, e diminuir os custos consequentes devido à taxação de Efluentes. De todos os casos de estudo analisados, este é o único em que se obteve a Classe III de Efluente.

Tabela 20. Resultados obtidos para o Exemplo 3 da otimização do modelo MINLP com a classificação de efluentes.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1,EF2}	40.000	F _{UT1,UT1}	101.886
F _{2,EF1}	13.111	F _{UT1,UT2}	18.012
F _{2,EF2}	16.889	F _{UT1,EF1}	95.195
F _{3,UT1}	95.195	F _{UT2,UT1}	18.012
F _{3,EF2}	34.808	F _{UT3,UT3}	43.579
F _{4,EF2}	30.000	F _{UT3,EF2}	60.000
F _{5,EF2}	100.00	F _{UT5,UT3}	60.000
F _{6,UT5}	60.000	F _{UT5,UT5}	2.684
F _{7,EF2}	60.000		
Classe de Efluente		Classe III	
Caudal total tratado (t/h)		399.4	
Custo total da rede (u.m.)		278.1	
Concentrações de descarga (ppm)			
$C_{SST,EF1}$	5	$C_{SST,EF2}$	36.1
$C_{CQO,EF1}$	72.8	$C_{CQO,EF2}$	600
$C_{O1,EF1}$	0	$C_{O1,EF2}$	24.1
$C_{O2,EF1}$	0	$C_{O2,EF2}$	10.1
$C_{O3,EF1}$	0	$C_{O3,EF2}$	2.3
$C_{Sal,EF1}$	5276	$C_{Sal,EF2}$	3000

Neste exemplo, o número de GDL aumenta pelo número possível de classes que o EF2 pode tomar, menos um. Uma vez que para o EF1 os limites de concentração admitidos já se encontram dentro dos limites da Classe I, não existe decisão a tomar quanto à classificação desse efluente. Deste modo, o número total de GDL deste MINLP é de 73.

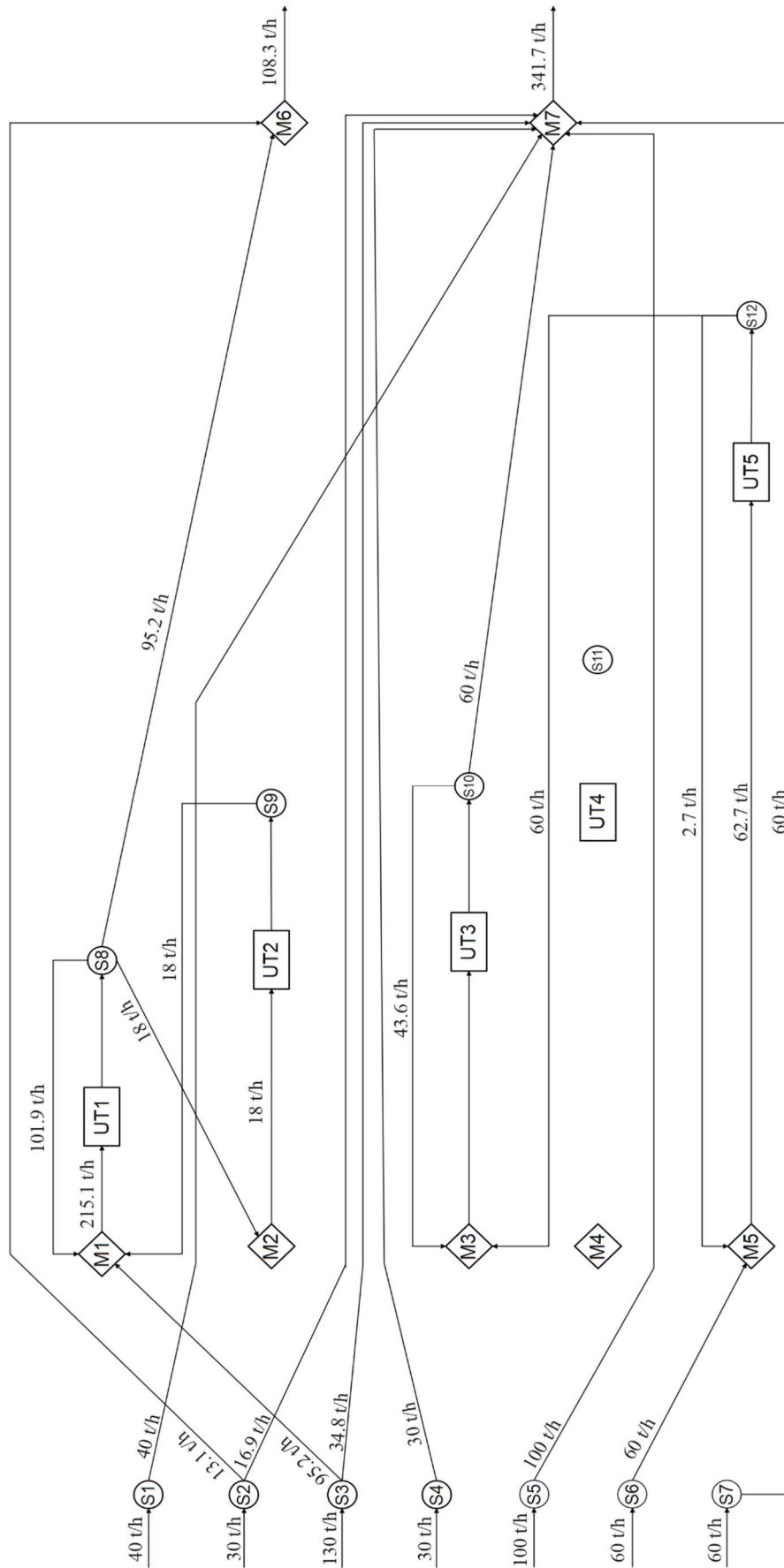


Figura 26. Rede ótima após resolução do modelo MINLP com classificação de Efluentes, para o caso de estudo 3.

4.3.3 Análise de Sensibilidade através da simulação de Monte Carlo para o modelo MINLP

Este caso de estudo distingue-se dos anteriores pois possui dois caudais de efluente que devem ser analisados. O caudal de EF1 deve ser controlado de forma a não exceder os limites de descarga impostos pela Tabela 18 (como já foi referido, este efluente só se pode situar na Classe I). No caudal de EF2 será controlada a concentração de saída de forma a evitar a transição da classe de efluente de Classe III para IV. Assim, neste exemplo há dois cenários de transição que serão analisados. Os casos de incongruência do Tipo 1 constitui os cenários em que a concentração limite do EF1 é excedida, e os do Tipo 2 aqueles em que o EF2 transita de classe.

Nesta análise serão provocados dois tipos de variações nos dados de entrada, um de cada tipo já previamente aplicado, ou seja, uma variação de caudal e de carga de contaminante. Optou-se por variar o caudal da Corrente 3, e o parâmetro CQO na Corrente 6. Cada uma destas variações é feita com o intuito de provocar efeitos isolados em cada uma das correntes de saída, sendo que a variação na Corrente 3 permite avaliar a resposta do EF1, e da concentração de CQO na Corrente 6 a resposta do EF2. É de realçar que, no estudo da resposta de EF1, é impossível variar uma corrente que sofra tratamento e que não afete também EF2, como se pode observar na Figura 26. Apenas a Corrente 3 é tratada e segue para o EF1, apesar de parte do seu caudal seguir também para EF2, logo uma perturbação nesta corrente irá provocar alterações em ambos os efluentes.

A variação de caudal da Corrente 3 seguiu uma distribuição normal, de média 130 e desvio-padrão 13, com um total de 10^5 termos (Figura 27a). A variação da concentração de CQO na Corrente 6 seguiu uma distribuição normal, de média 7000 e desvio-padrão 700, também com um total de 10^5 termos (Figura 27b).

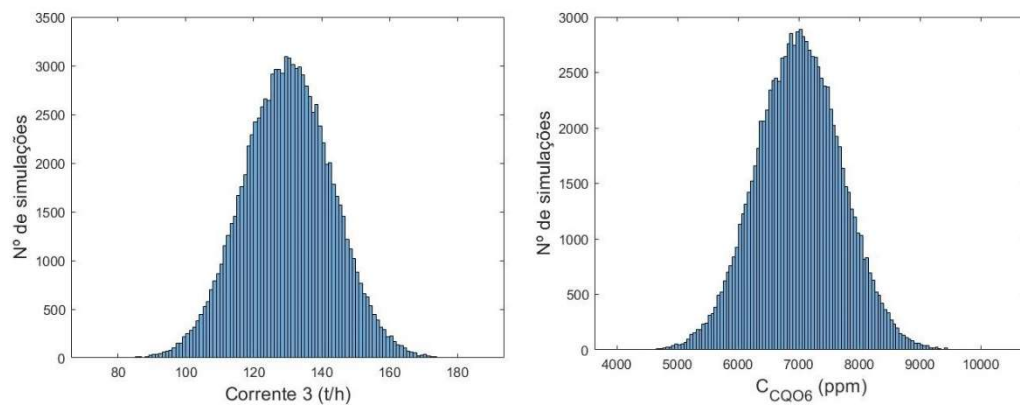


Figura 27. Distribuição das variações de caudal da Corrente 3 (Figura 27a) e concentração de CQO na Corrente 6 (Figura 27b).

Com estas variações nos parâmetros de entrada, procedeu-se à Simulação de Monte Carlo para a rede obtida para o modelo MINLP. Os resultados obtidos para as variações de concentração de cada um dos efluentes, bem como do custo total da rede, encontram-se nas Figuras 28 a 30. Os resultados para os casos de incongruência encontram-se na Figura 31.

De notar que para o EF1, todos os valores estão dentro dos limites, exceto o parâmetro SST, que excede o limite imposto de 5 ppm. Este contaminante é o responsável pela taxa de incongruência do Tipo 1 de 50% (Figura 31a). Para o EF2, é perceptível que a rede não consegue processar o aumento de concentração de CQO de forma a mantê-lo abaixo do limite de 600 ppm da Classe III.

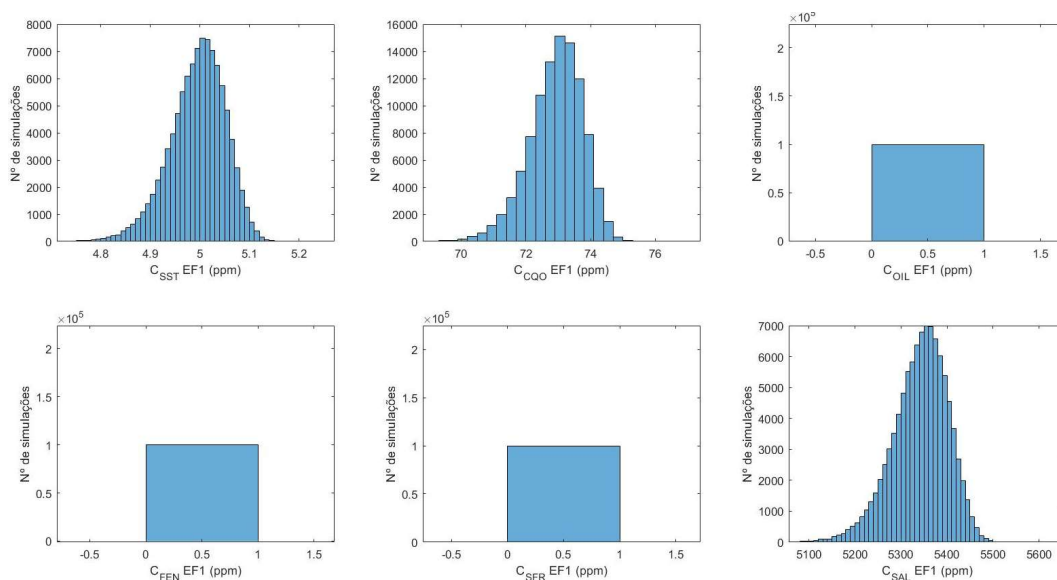


Figura 28. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF1, resultante da Simulação de Monte Carlo, para o modelo MINLP.

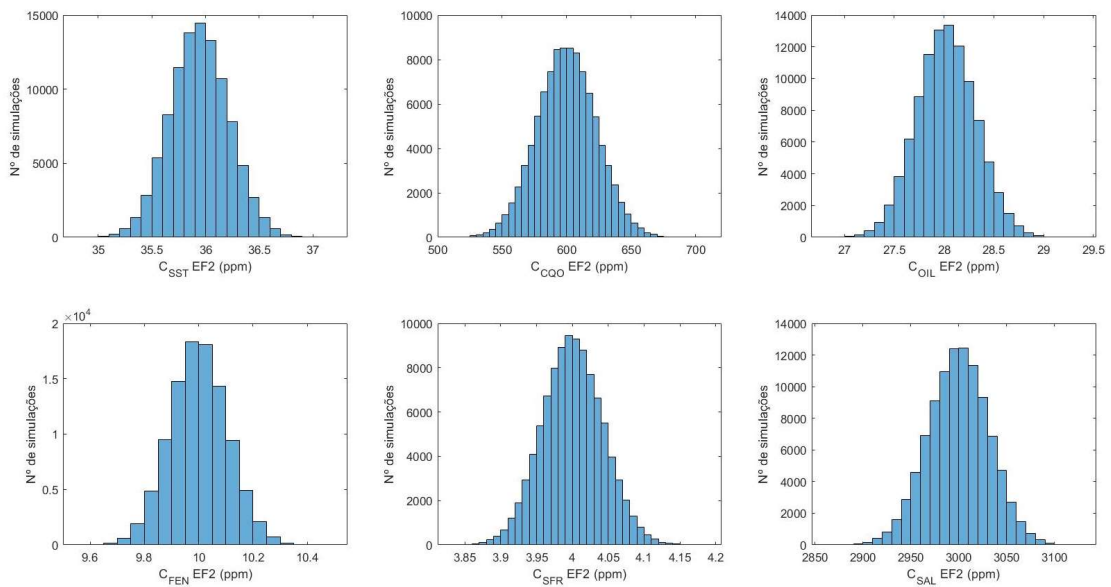


Figura 29. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF2, resultante da Simulação de Monte Carlo do MINLP.

Assim, é possível avaliar a rede e perceber que esta dupla perturbação, que afeta cada uma das correntes de saída, irá gerar uma distribuição de custos que segue um perfil semelhante a duas distribuições normais, com médias distintas. Isto significa que o EF2 irá transitar entre classes, da III para a IV, em cerca de 50% das simulações realizadas. Isto traduz os resultados obtidos para as taxas de incongruência do Tipo 2 de 50% (Figura 31b). Tal como para as incongruências do Tipo 1, esta rede apresenta 50% de probabilidade de mudar de taxa, e assim aumentar o custo total.

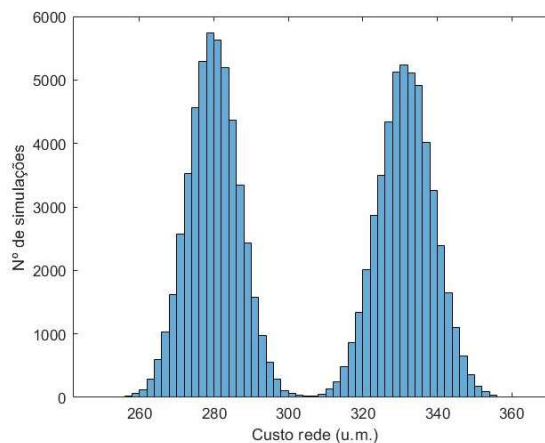


Figura 30. Distribuição de custo total da rede para a simulação de Monte Carlo do MINLP para o caso de estudo 3.

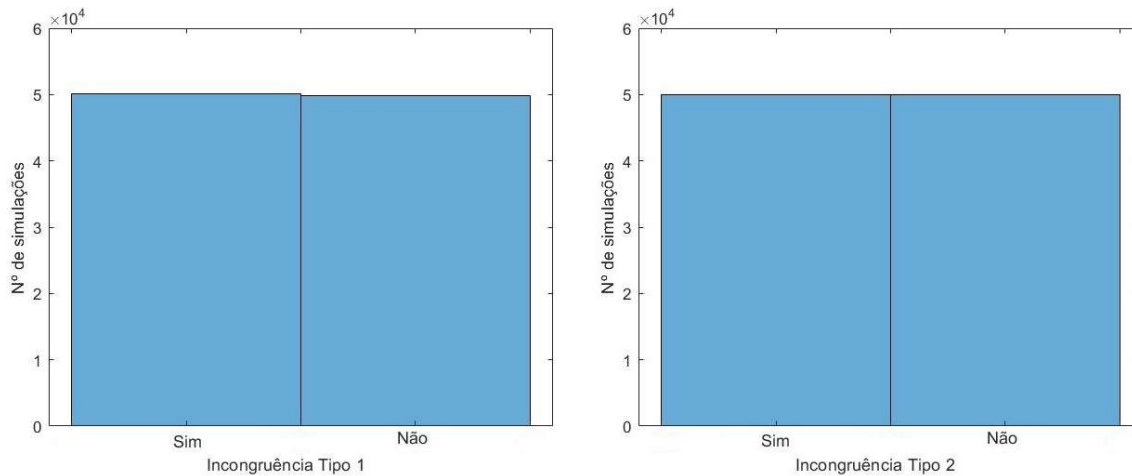


Figura 31. Casos de incongruências do Tipo 1 (Figura 31a) e do tipo 2 (Figura 31b), para a Simulação de Monte Carlo para o Exemplo 3, utilizando o Modelo MINLP.

Com base nestes resultados, procedeu-se à aplicação da correção do Modelo MINLP, de forma a testar se a correção aplicada anteriormente se verifica útil para garantir maior robustez para o Exemplo 3.

4.3.4 Resolução do MINLP com margem de segurança

Neste caso de estudo, dado que os limites de concentração para cada classe são tão distintos entre si, com alguns contaminantes variando a sua concentração dentro de uma dada classe de 2 a 4 ppm, e outros de 150 a 300 ppm, optou-se por variar o termo de erro consoante a espécie e a classe. Ao contrário do que se verificou anteriormente, dado que a complexidade dos limites de concentração é maior para o caso de estudo 3, optou-se por considerar a Equação. 43, que fornece um valor de ε para cada contaminante, para cada uma das classes:

$$\varepsilon_{cl,c} = 0.1 * C_{cl,c} \quad (43)$$

Esta alteração no valor de ε significa que, quanto maior for o valor de concentração limite de cada classe, maior será o valor da margem de segurança a aplicar para aquele contaminante, naquela classe. A alteração provocada pela Equação 43 irá afetar diretamente a taxa de incongruências do Tipo 2. Para colmatar a taxa de incongruências do Tipo 1, será necessário criar uma margem de segurança para a concentração máxima permitida para o EF1, através da diminuição dessa mesma concentração limite. Recorrendo à Equação 44 é possível criar essa margem de segurança.

$$C_{c,EF1} \leq 0.9 * C_{max,c,fd} \quad (44)$$

Com o apertar das restrições de concentração, é de esperar que os custos totais da rede sofram também um aumento. Contudo, este aumento será avaliado mais à frente em função do desempenho mais robusto face a variações que a rede resultante poderá apresentar.

Para resolver este problema obteve-se uma solução inteira com um intervalo relativo de otimalidade de 0.166, e um tempo total de CPU de 10 800 s. Os resultados obtidos para a otimização do modelo MINLP corrigido encontram-se na Tabela 21, e a representação gráfica da rede na Figura 32.

Tabela 21. Resultados obtidos para o caso de estudo 3 da otimização do modelo MINLP com correção.

Ligação	Caudal (t/h)	Ligação	Caudal (t/h)
F _{1, EF2}	40.000	F _{UT1, UT1}	111.497
F _{2, EF1}	30.000	F _{UT1, UT2}	27.371
F _{3, UT1}	112.000	F _{UT1, EF1}	112.000
F _{3, EF2}	18.000	F _{UT2, UT1}	27.371
F _{4, EF2}	30.000	F _{UT3, EF2}	160.000
F _{5, UT3}	100.00	F _{UT5, UT3}	60.000
F _{6, UT5}	60.000	F _{UT5, UT5}	21.844
F _{7, EF2}	60.000		
Classe de Efluente		Classe III	
Caudal total tratado (t/h)		520.1	
Custo total da rede (u.m.)		287.4	
Concentrações de descarga (ppm)			
$C_{SST,EF1}$	4.5	$C_{SST,EF2}$	49.4
$C_{CQO,EF1}$	65.5	$C_{CQO,EF2}$	540
$C_{O1,EF1}$	0	$C_{O1,EF2}$	12.8
$C_{O2,EF1}$	0	$C_{O2,EF2}$	10.7
$C_{O3,EF1}$	0	$C_{O3,EF2}$	2.3
$C_{Sal,EF1}$	4735.6	$C_{Sal,EF2}$	3000

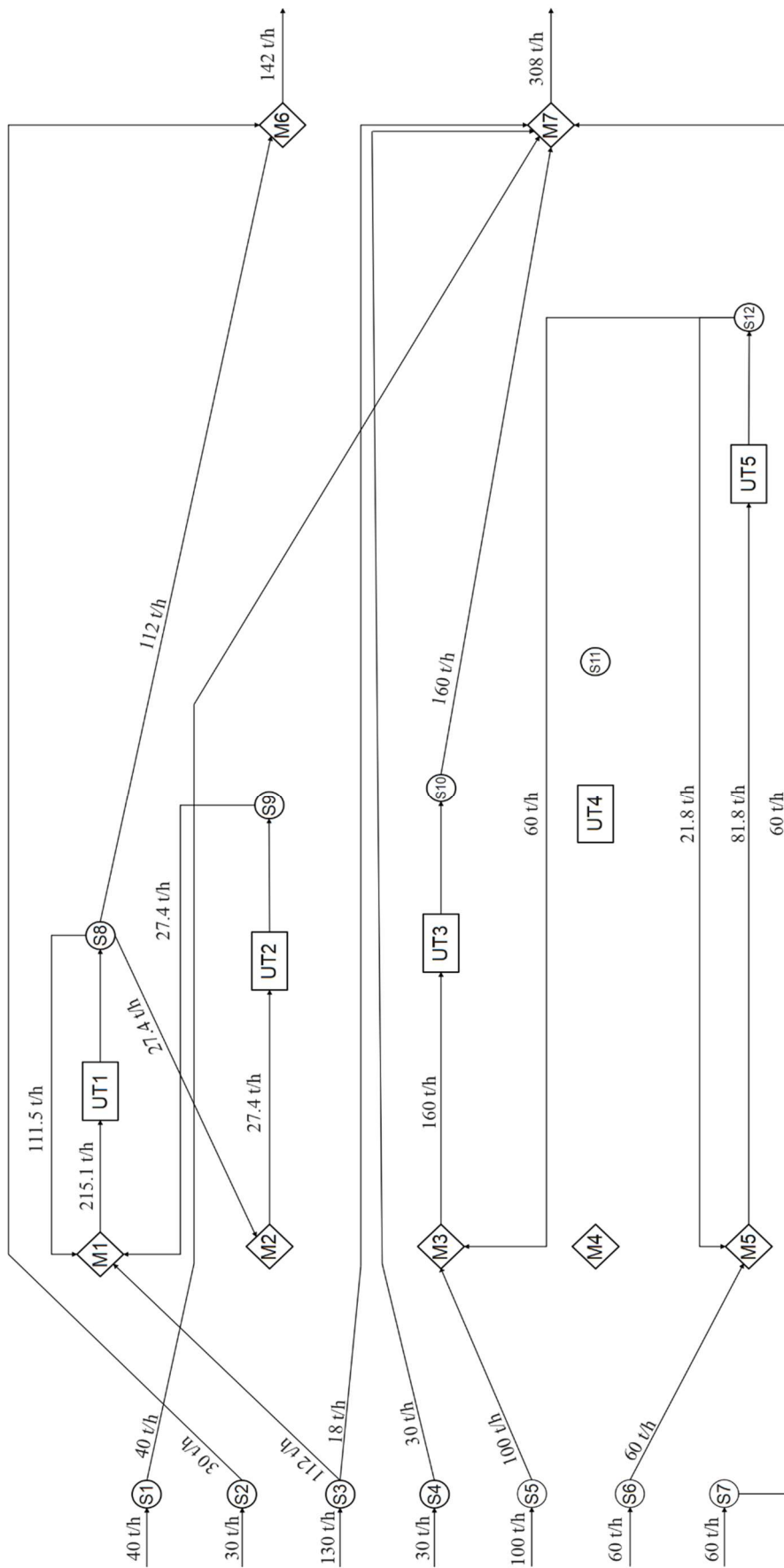


Figura 32. Rede ótima para o modelo MINLP com correção, para o caso de estudo 3.

4.3.5 Análise de sensibilidade através da simulação de Monte Carlo do MINLP com correção

Para esta simulação foram consideradas as mesmas perturbações realizadas para o modelo MINLP com a classificação de efluentes, as variações no caudal da Corrente 3 e na concentração de CQO na Corrente 6 (Figura 27). Os resultados obtidos para a resposta das concentrações de EF1 e EF2 encontram-se nas Figuras 33 e 34. Após a adição de ϵ , é possível observar que a concentração de SST em EF1, que anteriormente era a causa das incongruências do Tipo 1, apresenta uma distribuição em torno de 4.5, com um desvio-padrão de 0.1. Este ajuste da distribuição implica uma diminuição da taxa de incongruências do Tipo 1 de 50% para 0 % (Figura 35a).

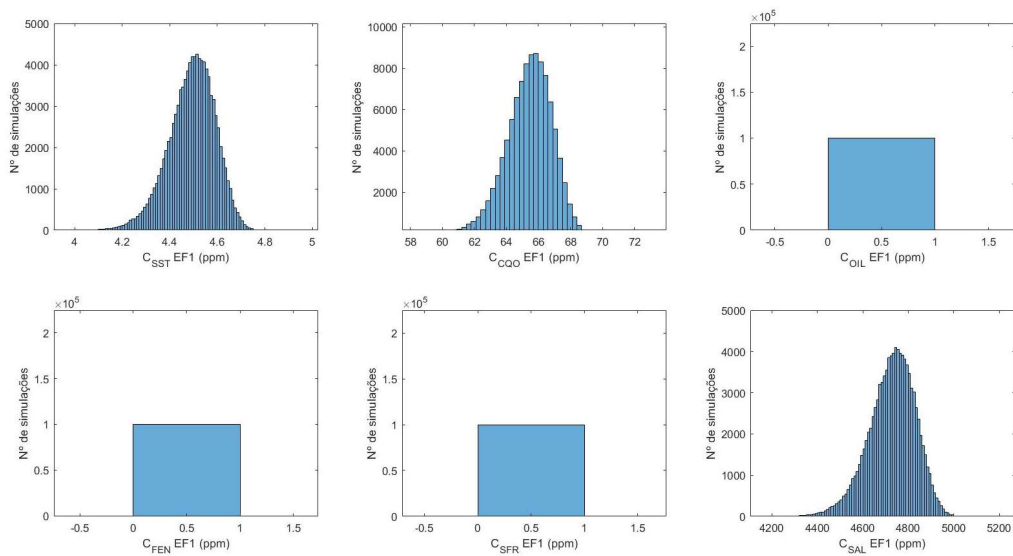


Figura 33. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF1, resultante da Simulação de Monte Carlo, para o modelo MINLP com margem de segurança.

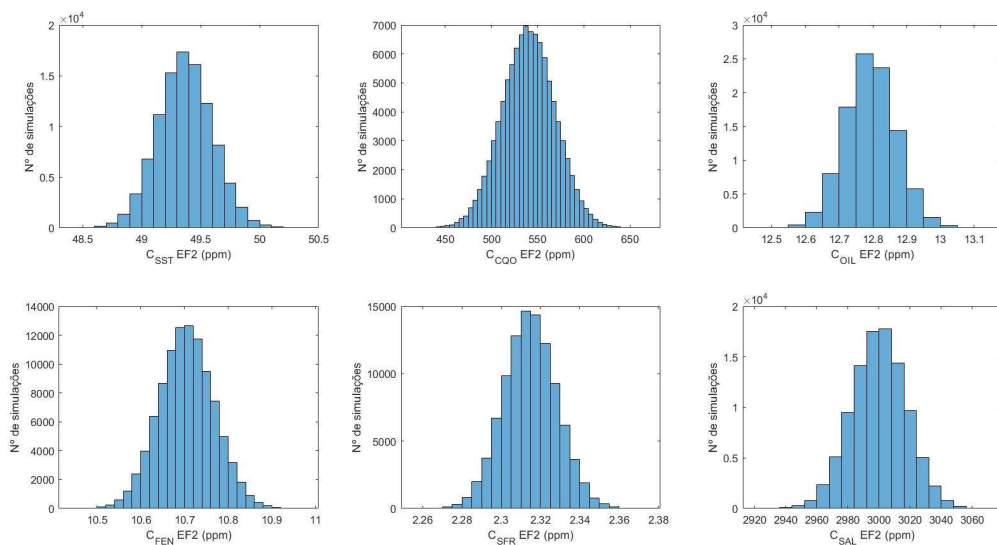


Figura 34. Distribuição da concentração dos contaminantes reportados no EF2, resultante da Simulação de Monte Carlo, para o modelo MINLP com margem de segurança.

Da análise da resposta de EF2, é possível observar que a distribuição de concentração de CQO segue uma distribuição normal em torno do valor de 530 ppm, e apenas uma pequena fração passa o limite de 600 ppm, que traduz a transição da Classe III para a IV. Com a redução dos casos em que a concentração de CQO excede 600 ppm, verifica-se também uma redução da taxa de incongruências do Tipo 2, de 50% no modelo MINLP para 1.9 % neste modelo (Figura 35b).

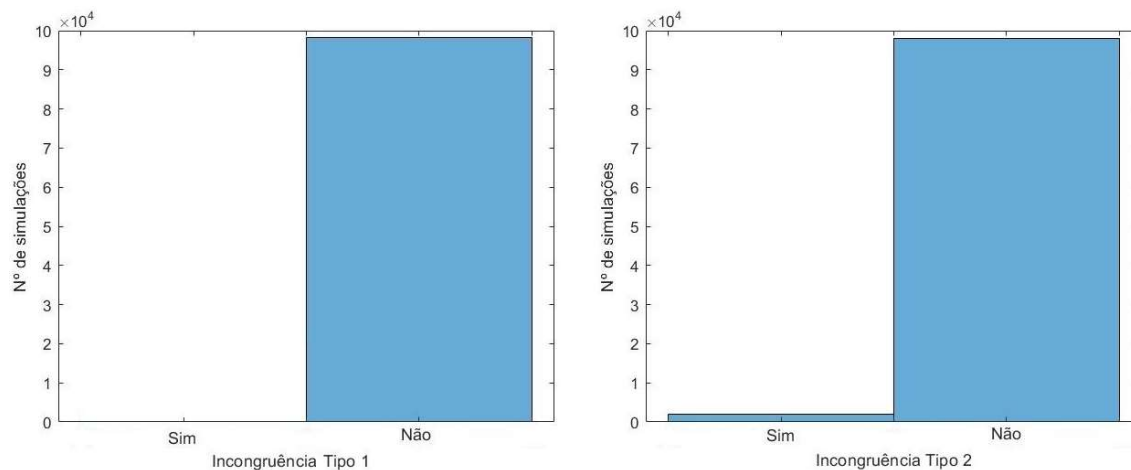


Figura 35. Casos de incongruências do Tipo 1 (Figura 35a) e do tipo 2 (Figura 35b), para a Simulação de Monte Carlo para caso de estudo 3, utilizando o Modelo MINLP com margem de segurança.

Com a diminuição da taxa de incongruências do Tipo 2, diminui também a frequência com que os custos de efluente variam, e assim obtêm-se uma distribuição de custos muito mais homogênea, como se pode observar na Figura 36. Existe ainda uma fração residual de simulações em que se verifica a transição para a Classe IV. Em contraste com os resultados obtidos para o modelo sem margem de segurança, para as mesmas perturbações, a diferença é notória, podendo observar-se ser esta rede muito mais robusta face a variações, tanto de caudal como de concentração de componentes que sejam o passo limitante para a transição de classes.

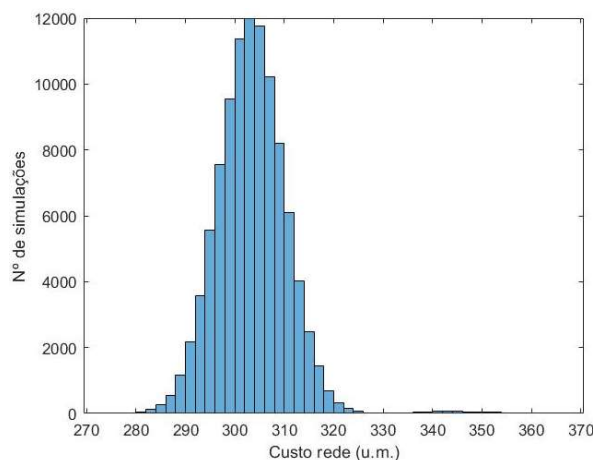


Figura 36. Distribuição de custo total da rede para a simulação de Monte Carlo para o caso de estudo 3, para o modelo MINLP com margem de segurança.

Como já se verificou para o caso de estudo 2, a obrigatoriedade de tratamento de Correntes não confere uma alteração relevante na diminuição de taxas de incongruências, pelo que se optou por não realizar essa alteração e no modelo, e consequente validação.

5 Discussão dos resultados da otimização dos casos de estudo

Neste capítulo serão comparados os resultados obtidos na resolução dos diversos casos de estudo, bem como das metodologias aplicadas. Para cada situação é reportado o custo total de operação da rede, sendo esta componente obtida somando os custos de tratamento nas unidades conjuntamente com os custos de emissão dos respectivos efluentes.

5.1 Análise de resultados do caso de estudo 1

A Tabela 22 reúne o sumário dos resultados obtidos para todas as etapas de otimização e simulação realizadas para o caso de estudo 1. De forma a poder comparar os custos totais do NLP com os dos MINLP, calcularam-se os custos adicionais da taxa de efluentes, como se se tratasse do MINLP.

Tabela 22. Resumo dos resultados obtidos para o estudo do caso de estudo 1.

	Formulação NLP	Formulação MINLP	Formulação MINLP com ϵ
Caudal total tratado (t/h)	80.8	101.7	103.3
Custo total tratamento (u.m.)	80.8	-	-
Custo total rede (u.m.)	173.7 (*)	130.7	132.3
Classe de Efluente	Classe V (*)	Classe IV	Classe IV
Taxa de incongruências (%)	-	21.3	0.0
Tempo CPU (s)	2.125	1.160	2.094
Intervalo relativo de otimalidade	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
Nº GDL	18	19	19

* Valores calculados considerando o mesmo custo de tratamento e taxação de efluentes que no modelo MINLP

Aplicando a Equação 39 aos resultados da rede NLP na Tabela 6, e assumindo que a Classe de Efluente neste caso é a Classe V, obtém-se um custo total de rede de 173.7 u. m. O valor obtido para os custos da rede no modelo MINLP foi de 130.7 u.m. Apesar de possuir um

menor caudal tratado na totalidade, a rede obtida na forma de NLP possui um maior custo de operação total quando considerada a aplicação das tarifas de Classe de Efluentes. Para além do custo total globalmente ser superior, o facto de se incorrer na Classe V não é benéfico para o processo, como já foi referido no Capítulo III. É possível que caso se introduzam outros termos de custo, como por exemplo custos com tubagem, que o custo na rede MINLP passe a ser superior, mas com base no que se está a analisar, o modelo MINLP parece ser preferível ao modelo NLP clássico. De notar que o modelo NLP foi otimizado com via a minimizar o caudal total tratado, uma vez que o custo de tratamento era unitário, e não teve em consideração a classificação de efluentes. O modelo NLP é mais simples, e mais limitado que o MINLP, e esta comparação é meramente ilustrativa para demonstrar que caso a rede final a implementar fosse a do tipo NLP, os custos finais para a empresa seriam superiores. Este resultado pode ser averiguado de igual modo para os restantes casos de estudo, e a mesma conclusão será retirada. O ponto negativo de transitar para uma formulação MINLP será a garantia da otimalidade global, e o tempo total de CPU utilizado. Para ilustrar este problema, para o caso de estudo 1, que se trata de um exemplo relativamente simples, utilizando o *solver* BARON que permite enumerar várias soluções, utilizando o GAMS, e definindo como tempo limite de 1 hora de simulação, obtiveram-se 1616 soluções possíveis. Na figura 37 encontra-se representado a variação do valor da F.O. para cada uma das soluções, ilustrando que muitas delas apresentam um valor muito próximo, variando apenas na ordem de 10^{-7} , evidenciando-se redes equivalentes que apresentam o mesmo valor de F.O. mas estrutura distinta, referidas no Capítulo III. Esta quantidade elevada de múltiplos ótimos locais dificulta o processo de localização do ótimo global.

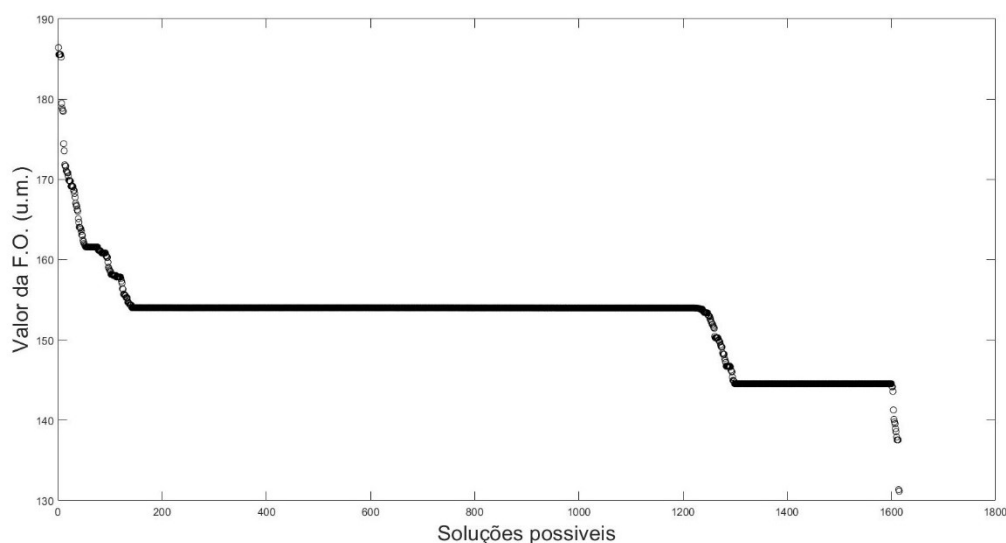


Figura 37. Representação da variação dos valores da F.O. para as múltiplas soluções ótimas obtida, para o caso de estudo 1, utilizando o modelo MINLP com classificação de efluentes.

De uma forma geral, comparando o resultado do modelo NLP clássico com a formulação MINLP proposta, este último apresenta uma visão mais realista para uma WTN.

Comparando os resultados obtidos para ambos os modelos MINLP, o modelo que considerava o termo ε conseguiu eliminar a taxa de incongruências relativamente ao modelo anterior, reduzindo esse valor de 21.3 % para 0 %. O aumento da robustez da rede foi provocado pela diminuição da concentração de descarga por cada classe, restringindo mais o problema, e fornecendo uma margem de segurança confortável do valor limite da classe.

A adição da margem de segurança significou um aumento nos custos da rede de 1.2 %, aumentando de 130.7 u.m. para 132.3 u.m., mas comparando com a redução da taxa de incongruência, este aumento é justificável. Poder-se-ia considerar um aumento de ε , e estudar qual o valor máximo que se pode seleccionar até que o valor dos custos da rede se tornem menos atrativos, mas para este exemplo tão simples, com poucas correntes e poucas UT, o valor seleccionado para a margem de segurança serve como prova de conceito. Verifica-se que a adição deste termo ao modelo confere à rede uma maior robustez face a variações de carga de poluente, e o aumento de custos não é um entrave para a sua implementação.

5.2 Análise de resultados do caso de estudo 2

O caso de estudo 2 apresenta um número elevado de correntes a tratar e de UT, o que irá contribuir para o aumento da complexidade na resolução deste exemplo, relativamente ao anterior. A Tabela 23 apresenta os resultados do estudo deste exemplo.

Tabela 23. Resumo dos resultados obtidos para o estudo do caso de estudo 2.

	Formulação NLP	Formulação MINLP	Formulação MINLP com ϵ	Formulação MINLP com ϵ e tratamento obrigatório
Caudal total tratado (t/h)	176.2	273.2	278.5	308
Custo total tratamento (u.m.)	176.2	-	-	-
Custo total da rede (u.m.)	387.1(*)	382	387.2	416.7
Classe de Efluente	Classe V(*)	Classe IV	Classe IV	Classe IV
Taxa de incongruências (%)	-	78	1.1	1.1
Tempo CPU (s)	10 800	10 800	10 800	10 800
Intervalo relativo de otimalidade	0.157	0.170	0.209	0.194
Nº GDL	85	86	86	74

* Valores calculados considerando o mesmo custo de tratamento e taxação de efluentes que no modelo MINLP

De modo semelhante ao que se verificou para o caso de estudo 1, a aplicação do modelo MINLP permite obter uma rede que não irá incorrer em nenhum tipo de problema ambiental, pois permite evitar a Classe V, ao contrário do modelo NLP.

Para este caso de estudo decidiu-se elaborar dois modelos MINLP modificados: um que apresenta a margem de segurança para as classes, e outro que para além dessa margem extra, impede a descarga direta de efluentes. Este estudo realizou-se devido ao facto de várias correntes seguirem diretamente para descarga sem sofrer tratamento, e pretendia-se averiguar que impacto teria, tanto a nível económico como de taxas de incongruências, promover a obrigatoriedade de tratamentos.

Qualquer um dos modelos MINLP com margem de segurança é superior ao MINLP simples, pois a diminuição drástica que se verificou nas taxas de incongruências permite avaliar que qualquer uma dessas redes é mais robusta que a rede MINLP simples. A mesma diferença não se verificou dentro das redes corrigidas, pois ambas apresentam uma taxa de incongruência de 1.1%. A diferença situa-se nos custos totais, o aumento da rede com obrigatoriedade de tratamento foi de 30 u.m., correspondendo a um aumento de 7.6 %. Desta análise concluiu-se que forçar a obrigatoriedade de tratamento de todas as correntes não contribui para a diminuição da taxa de incongruências, pois verificou-se um mesmo valor para esse parâmetro. Com a obrigatoriedade de tratamentos, seria de esperar que as concentrações de saída diminuíssem, pois há mais hipóteses de remover contaminantes; contudo, tal não se verificou. A

obrigatoriedade de tratamentos, apesar de ser uma boa prática, não deve ser aplicada de forma rígida, deve ser dada a liberdade para o algoritmo de otimização considerar todas as ligações existentes, de acordo com o conceito de superestrutura (Umeda, Hirai, e Ichikawa 1972).

5.3 Análise de resultados do caso de estudo 3

Este caso de estudo corresponde a um exemplo de uma refinaria, contendo os contaminantes típicos que se reportam nesta indústria. Os resultados da análise deste caso de estudo encontram-se na Tabela 24.

Tabela 24. Resumo dos resultados obtidos para o caso de estudo 3.

		Formulação NLP	Formulação MINLP	Formulação MINLP com ϵ
Caudal total tratado (t/h)		256.1	399.4	520.1
Custo total tratamento (u.m.)		17.2	-	-
Custo total rede (u.m.)		462.4(*)	278.1	287.4
Classe de Efluente	EF1	Classe I (*)	Classe I	Classe I
	EF2	Classe V (*)	Classe III	Classe III
Taxa de incongruências (%)	Tipo 1	-	50.3	0
	Tipo 2	-	49.9	1.9
Tempo de CPU (s)		10 800	10 800	10 800
Intervalo relativo de otimalidade		0.443	0.143	0.166
Nº GDL		72	73	73

* Valores calculados considerando o mesmo custo de tratamento e taxação de efluentes que no modelo MINLP

O grau de dificuldade aumentou para este caso de estudo relativamente aos anteriores, apesar de conter menos correntes a tratar, pois apresenta duas descargas para efluentes, cada uma com uma limitação de concentração específica, e o custo de tratamento varia consoante as UT. Não será necessário aplicar classificação aos dois efluentes, pois o EF1 só se pode situar entrar duas classes possíveis, sendo o EF2 o passo limitante no processo de otimização desta rede.

Para este exemplo mais complexo, a solução NLP não se apresenta de todo como uma boa alternativa, dado que este apresenta o maior custo total, quando consideradas as classes de efluentes. Para o modelo MINLP foram estudadas as respostas a dois tipos de variação, de

caudal e de carga de poluente, com vista a provocar oscilações em cada uma das correntes de descarga. Verificou-se que para o modelo MINLP simples, as taxas de incongruências obtidas através da simulação de Monte Carlo foram muito elevadas, tanta para as incongruências do Tipo 1 como do Tipo 2. Esta rede apresenta uma dualidade de distribuições de custo total, quando exposta às oscilações de caudal e carga poluente. Ao adicionar a margem de segurança, foi possível à rede resultante apresentar uma resposta muito mais robusta que a do MINLP simples, sendo que se obteve uma diminuição das taxas de incongruências para menos de 2% em ambas. O aumento de custos totais da rede, com a adição da margem de segurança, foi de 3.3 %, mas as diminuições dos casos de transição verificaram-se muito mais significativas, tornando mais atrativa esta abordagem, do que simplesmente a adição das classes.

De uma forma geral, verificou-se que para problemas de maior complexidade (casos de estudo 2 e 3) não foi possível encontrar soluções ótimas globais, no intervalo de tempo de CPU selecionado (3 h). Para estes exemplos, os intervalos de optimalidade ficaram entre os 0.14 e 0.20, com um *outlier* de 0.44 para no NLP do caso de estudo 3.

Numa fase inicial do trabalho, testando o desempenho do *solver* BARON, verificou-se que para este solver os intervalos relativos de optimalidade apresentavam valores superiores aos verificados com o ANTIGONE. Por esta razão os resultados obtidos na resolução destes casos de estudo consideraram apenas a utilização do *solver* ANTIGONE.

6 Conclusões e trabalhos futuros

Após cumpridos os objetivos primordiais definidos para esta dissertação, é possível estabelecer algumas conclusões finais.

A modelação de redes de tratamento de água constitui um problema clássico de integração de processos, que deve ser abordado com o máximo rigor possível, quer se trate de um projeto de um processo, ou de otimização de uma rede já existente. As formulações clássicas do tipo NLP, embora um *benchmark* na otimização de MEN, apresentam várias limitações, nomeadamente não considerarem termos que aumentam o grau de realismo do modelo considerado, como a classificação dos efluentes gerados.

Adicionaram-se restrições para a concentração de contaminantes no efluente por classes, e foi verificada a validade do modelo através da resolução de casos de estudo. Em todos os exemplos resolvidos se verificou que a adição da classificação de efluentes, embora aumente a complexidade do modelo transformando-o num MINLP, permitiu obter resultados positivos, com potencial para diminuir os custos do processo, ou a probabilidade de incorrer em custos acrescidos. Foi ainda realizada uma análise de sensibilidade a estes novos modelos, através do Método de Monte Carlo. Os resultados obtidos destas simulações permitiram evidenciar que os efluentes gerados se encontravam no limite superior de uma dada classe de efluentes. A presença de oscilações pontuais nos parâmetros do sistema provocaram uma deslocação para a classe seguinte, o que traduz um aumento nos custos totais da rede. Decidiu-se adicionar uma tolerância adicional, que permite restringir ainda mais o problema, diminuindo a concentração máxima admitida para cada classe. Esta adição permitiu dar uma margem de segurança à concentração de descarga para uma dada rede e, deste modo, após realizada uma nova análise de sensibilidade através do Método de Monte Carlo, pode-se observar que o modelo MINLP com a margem de segurança apenas apresentou transição entre classes em menos de 2% dos casos.

Posto isto, pode-se concluir que a adição de classes de efluentes na modelação de uma WTN, e admitindo uma margem de segurança para a concentração de descarga através de uma tolerância extra, constitui uma abordagem sistemática e positiva que pode ser aplicada para a otimização de redes de água já existentes, conferindo resultados que superam aqueles reportados pelas abordagens clássicas NLP. O inconveniente deste método, para além de ser

uma abordagem passo a passo, e que pode ser algo morosa dependendo da dimensão da rede considerada, é o facto dos modelos MINLP não fornecerem garantias de optimalidade global, sendo necessário cuidados como inicialização de variáveis e escalonamento de equações, por exemplo.

6.1 Trabalhos Futuros

A primeira abordagem que se deve realizar, num trabalho futuro, seria a adição de custos com tubagens, tanto em comprimento de tubos como em diâmetro. O comprimento dos tubos irá depender da distância entre ligações, que será um dado do problema. Estas distâncias permitirão limitar certas ligações que na teoria são ótimas, mas no processo real podem significar tubagens com distâncias significativas, quando se tratam de complexos industriais com dimensões típicas. De forma semelhante ao que foi feito para modelar as classes de Efluentes, seria interessante adicionar uma distribuição discreta de diâmetros de tubos, consoante o caudal admissível, criando uma “Classe de Caudais” para cada ligação.

Seria importante, de forma a aproximar a modelação de WTN a casos mais realistas, considerar a presença de *Fouling* nos equipamentos e tubagens (Souza e Costa 2019). As redes de água intrinsecamente estudam contaminantes, e a deposição de algumas destas espécies nas tubagens na forma de incrustações ou biofilmes provoca problemas graves na transferência de calor e redução do diâmetro efetivo de escoamento, que conseqüentemente pode gerar custos de bombagem elevados.

Para as análises de sensibilidade, seria interessante considerar outro tipo de variações que não distribuições normais, pois esta serve a nível académico, mas não apresenta o nível de realismo pelo qual se prima na modelação. Devem ser ainda consideradas interações entre as variáveis a manipular, sejam caudais ou concentrações, pois a presença de uma espécie de contaminante pode implicar alterações nas restantes, por exemplo.

Pode considerar-se ainda, para minimizar variações pontuais nas variáveis que foram alvo de estudo nesta tese, a adição de tanques de equalização antes de cada descarga para efluente. Estes tanques implicariam uma modelação dinâmica, uma vez que o volume de água residual no seu interior teria que variar no tempo, o que implica adicionar uma nova dimensão a este modelo, aumentando o seu grau de complexidade, mas também de rigor.

Numa etapa futura, seria interessante traduzir esta metodologia para redes HIWN, numa primeira etapa para a parte de massa, e adicionar depois a rede de calor.

Bibliografia

Aboagye, Emmanuel A. et al. 2021. «Systematic Design, Optimization, and Sustainability Assessment for Generation of Efficient Wastewater Treatment Networks». *Water* 2021, 13(9), 1326, pp. 1-21.

«Águas de Santo André - Clientes Industriais». <http://www.adsa.pt/clientes-industriais/222-regulamentos> (15 de julho de 2022).

Alva-Argáez, A., A. Vallianatos, e A. Kokossis. 1999. «A Multi-Contaminant Transshipment Model for Mass Exchange Networks and Wastewater Minimisation Problems». *Computers & Chemical Engineering*, 23(10), pp. 1439–53.

Alva-Argáez, Alberto, Antonis C. Kokossis, e Robin Smith. 2007. «The Design of Water-Using Systems in Petroleum Refining Using a Water-Pinch Decomposition». *Chemical Engineering Journal*, 128(1), pp. 33–46.

Bagajewicz, Miguel. 2000. «A Review of Recent Design Procedures for Water Networks in Refineries and Process Plants». *Computers & Chemical Engineering*, 24(9–10), pp. 2093–2113.

Bagajewicz, Miguel, e Mariano Savelski. 2001. «On the use of linear models for the design of water utilization systems in process plants with a single contaminant». *Trans IchemE*, 79(3), pp. 600-610.

Ballerini, D et al. 1994. «Ethanol production from lignocellulosics: large scale experimentation and economics ». *Bioresource Technology*, 50, pp. 17 - 23.

Budak Duhbacı, Tuba, Semih Özel, e Serol Bulkan. 2021. «Water and Energy Minimization in Industrial Processes through Mathematical Programming: A Literature Review». *Journal of Cleaner Production*, 284, 124752, pp. 1-12.

Castro, Pedro M., Henrique A. Matos, e Augusto Q. Novais. 2007. «An Efficient Heuristic Procedure for the Optimal Design of Wastewater Treatment Systems». *Resources, Conservation and Recycling*, 50(2), pp. 158–85.

Douglas J.M. 1988. *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York, NY: McGraw-Hill. ISBN 0-07-100195-6.

- Dunn, Russell F, e Mahmoud M El-Halwagi. 2003. «Process Integration Technology Review: Background and Applications in the Chemical Process Industry». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78(9), pp. 1011–21.
- El-Halwagi, M. M., F. Gabriel, e D. Harell. 2003. «Rigorous Graphical Targeting for Resource Conservation via Material Recycle/Reuse Networks». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(19), pp. 4319–28.
- Faria, Débora C., e Miguel J. Bagajewicz. 2010. «On the Degeneracy of the Water/Wastewater Allocation Problem in Process Plants». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(9), pp. 4340–51.
- Galan, B., e I. E. Grossmann. 1998. «Optimal Design of Distributed Wastewater Treatment Networks». *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(10), pp. 4036–48.
- Ibrić, Nidret et al. 2022. «Synthesis of Heat-Integrated Water Networks Using a Modified Heat Exchanger Network Superstructure». *Energies*, 15(9), 3158, pp 1-23.
- Karuppiah, Ramkumar, e Ignacio E. Grossmann. 2006. «Global Optimization for the Synthesis of Integrated Water Systems in Chemical Processes». *Computers & Chemical Engineering*, 30(4), pp. 650–73.
- Linnhoff, B. e Hindmarsh, E. 1983. «The Pinch design method and heat exchanger networks». *Chemical Engineering Science*, 38(5), pp. 745–63.
- Liu, Zhi-Yong, Zisheng Jason Zhang, Linna Hu, e Zhaoliang Wu. 2004. «Wastewater Minimisation Using a Heuristic Procedure». *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2(1), pp. 1-10.
- Mason, John. «Sustainable Agriculture». 3rd Ed, Queensland, Australia: ACS Distance Education. ISBN 978-0-6483232-7-3.
- Mencarelli, Luca, Qi Chen, Alexandre Pagot, e Ignacio E. Grossmann. 2020. «A Review on Superstructure Optimization Approaches in Process System Engineering». *Computers & Chemical Engineering* 136: 106808, pp. 1-15.
- Middleton, Michael R. 2006. «Decision Analysis Using Microsoft Excel». 6t Ed. San Francisco, USA: School of buisness and management, San Frasnisco University.
- Rio Carrillo, Anna Mercè, e Christoph Frei. 2009. «Water: A Key Resource in Energy Production». *Energy Policy*, 37(11), pp. 4303–12.

- Sherali, Hanif D. 2001. «On Mixed-Integer Zero-One Representations for Separable Lower-Semicontinuous Piecewise-Linear Functions». *Operations Research Letters*, 28(4), pp. 155–60.
- Smith, Robin. 2005. *Chemical Process: Design and Integration*. London, England: John Wiley & Sons. ISBN 0-471-48681-7.
- Souza, Aline R.C., André L.H. Costa. 2019. «Modeling and Simulation of Cooling Water Systems Subjected to Fouling». *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 141, 15–31.
- Takama, N., T. Kuriyama, K. Shiroko, e T. Umeda. 1980. «Optimal Water Allocation in a Petroleum Refinery». *Computers & Chemical Engineering*, 4(4), pp. 251–58.
- Tan, Raymond R., Dominic C.Y. Foo, e Zainuddin A. Manan. 2007. «Assessing the Sensitivity of Water Networks to Noisy Mass Loads Using Monte Carlo Simulation». *Computers & Chemical Engineering*, 31(10), pp. 1355–63.
- Umeda, Tomio, Akira Hirai, e Atsunobu Ichikawa. 1972. «Synthesis of Optimal Processing System by an Integrated Approach». *Chemical Engineering Science*, 27(4), pp. 795–804.
- UNDP, ed. 2006. *Beyond Scarcity: Power, Poverty and the Global Water Crisis*. New York, NY: UNDP. ISBN 0-230-50058-7.
- Wang, Y. P., e R. Smith. 1994. «Wastewater Minimisation». *Chemical Engineering Science*, 49(7), pp. 981–1006.
- Williams, H Paul. 2013. *Model Building in Mathematical Programming*. 5th Ed. London: John Wiley & Sons Ltd. ISBN 978-1-118-44333-0.
- Zhu, Zhaoyu et al. 2001. «Water Shortage: A Serious Problem in Sustainable Development of China». *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, 8(3), pp. 233–37.

Anexo I – Valores tabelados para emissão de Efluentes líquidos industriais (VRE)

Tabela A1 – Valores limite de descarga para o ambiente de algumas espécies contaminantes geralmente encontradas na indústria (Adaptado de Águas de Santo André - Clientes Industriais).

Parâmetro	Unidade	VLE
pH	Escala Sorensen	4.5 - 10
Temperatura	°C	40
CBO ₅ (20° C)	mg O ₂ /L	500
CQO	mg O ₂ /L	2000
Sólidos Suspensos Totais (SST)	mg SST/L	1000
Óleos e Gorduras	mg/L	100
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes (lauri-sulfatos)	mg/L	10
Sulfuretos	mg S/L	20
Compostos fenólicos	mg C ₆ H ₅ OH/L	40
Azoto amoniacal	mg N/L	125
Azoto total	mg N/L	190
Fósforo total	mg P/L	20
Sulfatos	mg SO ₄ /L	1000
Coliformes fecais	NMP /100 ml	10 ⁸
Condutividade	µS/cm	3000
Alumínio total	mg Al/L	10
Ferro total	mg Fe/L	2
Manganês total	mg Mn/L	2
Arsénio total	mg As/L	1
Cádmio total	mg Cd/L	0.2
Chumbo total	mg Pb/L	1
Crómio total	mg Cr/L	2
Crómio	mg Cr(VI)/L	0.1

Anexo II – Superestrutura para o Exemplo 2 (Galan e Grossmann 1998)

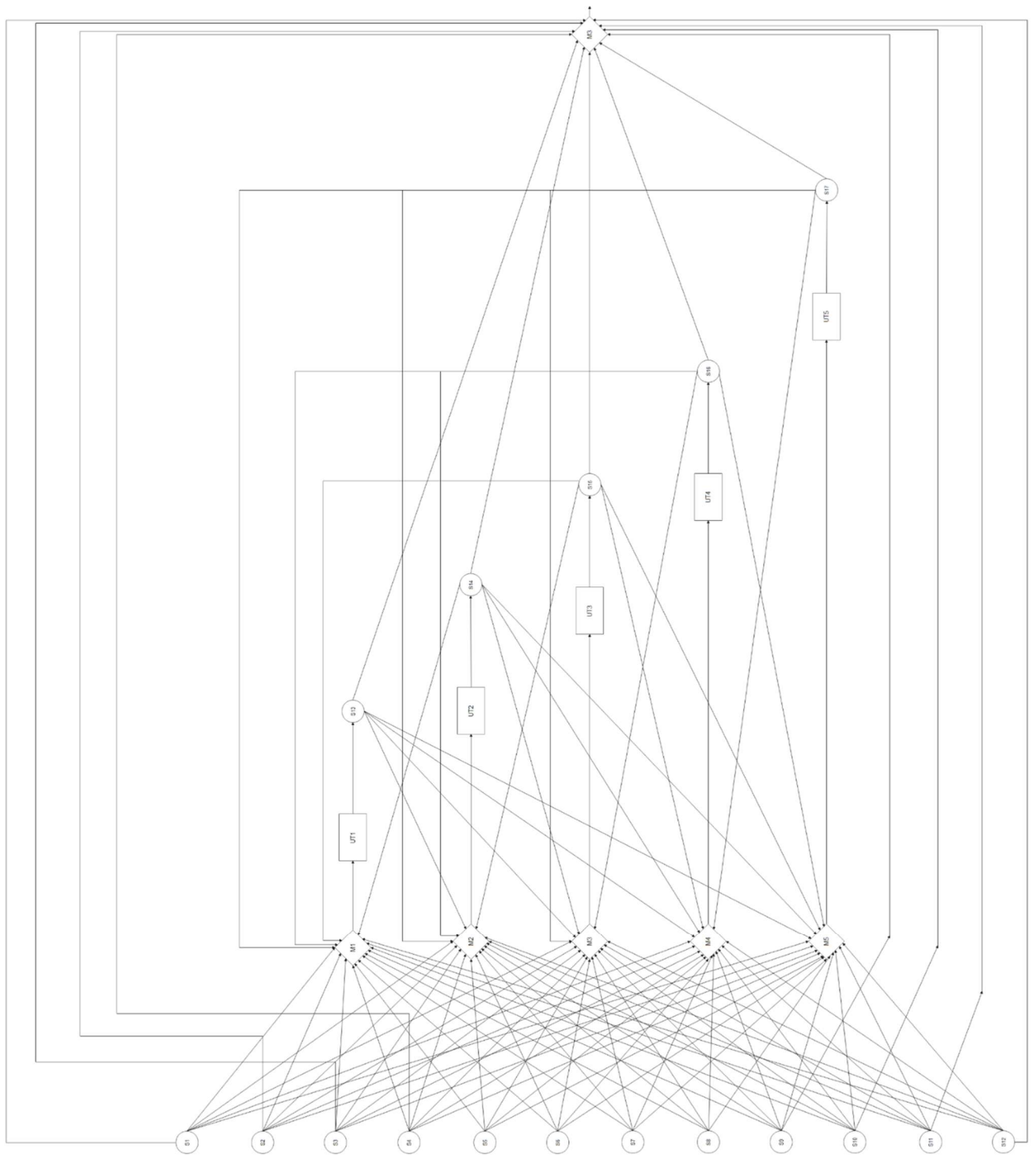


Figura B1. Representação da superestrutura para o caso de estudo 2 (Galan e Grossmann 1998).