

# Minimização da emissão de poluentes utilizando a análise *pinch* em conjunto com técnicas de programação matemática

Ricardo Menon<sup>1</sup>, Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani<sup>1\*</sup> e Aparecido Nivaldo Módenes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. <sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, Campus de Toledo, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 221. 85901-120, Toledo, Paraná, Brasil. \*Author for correspondence. e-mail: ravag@uem.br

**RESUMO.** A Síntese de Redes de Equipamentos de Transferência de Massa visa à redução da emissão de poluentes industriais através da integração de processos. Nesta integração, o processo é otimizado do ponto de vista do consumo de agentes de transferência de massa externo e capital. Neste trabalho, foi desenvolvida uma sistemática de cálculo para a síntese de Rede de Equipamentos de Transferência de Massa, utilizando Métodos de Programação Matemática associados a conceitos da Análise *Pinch*. Os algoritmos desenvolvidos são de fácil utilização e não requerem conhecimento aprofundado do processo por parte do projetista. Um exemplo da literatura foi utilizado para testar a aplicabilidade da metodologia desenvolvida, e os resultados obtidos mostraram-se consistentes com os apresentados, obtendo-se a rede ótima, com a vantagem de apresentar, além desta, um grande número de outras possibilidades de configurações para as redes. Isto é garantido pela utilização das técnicas de programação matemática em conjunto com os conceitos da Análise *Pinch*. Desta forma, pode-se utilizar a técnica desenvolvida, tanto industrialmente como para fins didáticos.

**Palavras-chave:** análise *Pinch*, programação matemática, Redes de Equipamentos de Transferência de Massa.

**ABSTRACT. Minimization of polluting emissions using Pinch Analysis with mathematical programming techniques.** Mass Exchanger Network Synthesis aims at the reduction of industrial pollutant emission. In mass integration the process is optimized from the point of view of consumption of the external mass transfer agents and of capital. A calculation system was developed for mass exchanger network synthesis by means of mathematical programming and concepts of Pinch Analysis. Algorithms are easy to use and do not require the designer's profound knowledge on the process. An example from the literature has been chosen to test the applicability of the methodology. Results were consistent and achieved optimal mass exchanger network. In addition, a great number of new network possibilities were shown, guaranteed by the mathematical programming methods and Pinch Analysis. Due to its simplicity and applicability, the new systematic may be used for industrial and academic purposes.

**Key words:** Pinch Analysis, mathematical programming, mass exchanger network.

Em uma planta industrial, considerações sobre o meio ambiente são usualmente deixadas para um estágio posterior do projeto. No entanto, decisões fáceis freqüentemente podem levar a problemas de difícil solução em relação ao meio ambiente.

Os efeitos da poluição ao meio ambiente podem ser diretos ou indiretos. Os diretos podem ser exemplificados pelas emissões que causam doses fatais de toxinas em peixes, animais e até mesmo no homem. Os indiretos têm como agentes os materiais tóxicos que não são biodegradáveis, tais como despejos de inseticidas e pesticidas manufaturados. Os poluentes não biodegradáveis, se liberados para o

meio ambiente e forem absorvidos por microorganismos e entrarem na cadeia alimentar, poderão permanecer nesta por um longo período de tempo. O lento aparecimento de concentrações a cada estágio da cadeia alimentar pode tornar-se fatal para predadores situados no topo da cadeia. Assim, a emissão de poluentes não deve exceder níveis considerados prejudiciais.

Em processos em que a água não é utilizada como principal solvente, pode-se reduzir a emissão de poluentes através de Redes de Equipamentos de Transferência de Massa (RETM). Definindo correntes de processo "ricas" como sendo as

correntes nas quais a massa deve ser removida e correntes “pobres” como sendo as correntes nas quais a massa deve ser adicionada, pode-se construir uma tabela denominada de Tabela de Intervalos de Composição, semelhante ao Procedimento Tabular de Linnhoff, ou *Problem Table*, utilizado na síntese de Rede de Trocadores de Calor (RTC). Com isso, pode-se encontrar a meta da vazão mínima de agentes de transferência de massa externos. Estes agentes podem ser um solvente, um adsorvente, uma resina de troca iônica, etc. Uma vez encontrada esta meta, uma RETM pode ser sintetizada objetivando não só a redução na emissão de despejos como também a redução no consumo de agentes de transferência de massa externos.

Essencialmente, a tarefa de síntese de RETM consiste em encontrar uma seqüência praticável de troca em que pares de correntes são combinadas, tal que a rede seja ótima em relação ao custo de agentes de transferência de massa externos e equipamentos de transferência de massa, ou seja, ao custo global. Como existem muitas possibilidades para obter a rede ótima em relação ao custo, foram propostos métodos visando diminuir a dimensão do problema. Existem, atualmente, duas grandes correntes que estudam o problema de forma independente, a dos métodos matemáticos, utilizando técnicas de programação linear e não-linear, e a baseada em conceitos termodinâmicos e regras heurísticas, conhecida por Análise *Pinch*.

Neste trabalho, tem-se o objetivo de demonstrar uma metodologia de síntese de RETM que emprega os métodos de programação matemática associados à Análise *Pinch*. Desta forma, obtém-se um procedimento de síntese de RETM que contém as vantagens e as facilidades de cada um destes métodos, ou seja, o consumo mínimo de agentes de transferência de massa externos e a máxima recuperação mássica, garantida pela Análise *Pinch*, e a velocidade na obtenção dos resultados, obtida através da utilização das técnicas de programação matemática.

### **Análise *Pinch***

Um dos primeiros métodos para a síntese de Redes de Equipamentos de Transferência de Massa através da Análise *Pinch* foi apresentado por El-Halwagi e Manousiouthakis (1989), que adaptaram o método de projeto de Redes de Trocadores de Calor apresentado por Linnhoff e Hindmash (1983) para projetar RETM. Este método envolve transferência de massa entre um conjunto de correntes de processo ricas e um conjunto de correntes pobres.

O principal objetivo na síntese de redes utilizando a Análise *Pinch* é a redução do tamanho

do problema pelo estabelecimento de metas de projeto, como vazão mínima de agentes de transferência de massa externos e número mínimo de equipamentos. Isto pode ser alcançado sem o compromisso prévio com qualquer configuração particular da rede.

Neste método de síntese, todo o procedimento é baseado no *Pinch Point*, pois, como na síntese de redes de trocadores de calor, é a partir deste ponto que a rede é sintetizada. A localização do *Pinch*, juntamente com a demanda de agentes de transferência de massa (ATM) externos, podem ser encontrados através das Curvas Compostas no diagrama concentração em função da massa transferida ou utilizando o procedimento da Tabela de Intervalos de Composição (TIC).

### **Curvas Compostas (CC)**

As curvas compostas são plotadas em um diagrama concentração em função da massa transferida, denominado Diagrama *Pinch*, e representa a possibilidade de recuperação mássica do processo. São obtidas através de duas curvas, conhecidas como Curva Composta Rica e Curva Composta Pobre, formadas a partir de balanços mássicos no conjunto de correntes ricas e pobres, respectivamente. Estes balanços são feitos em intervalos de concentração, determinados pelas concentrações de entrada e saída de todas as correntes do processo, e plotadas no diagrama, onde a correspondência entre as várias escalas de composição é realizada através de uma diferença mínima de composição permitida,  $\epsilon$ .

Neste diagrama, as restrições termodinâmicas da transferência de massa são garantidas sempre que a Curva Composta Pobre estiver acima da Curva Composta Rica. O ponto onde as curvas se tocam é denominado de *Pinch* de transferência de massa.

Assim, na região onde as curvas se sobrepõem verticalmente ocorre a máxima transferência de massa entre as correntes do processo, denominada de transferência de massa integrada. A distância vertical da Curva Composta Pobre que se encontra acima do final superior da Curva Composta Rica é denominada de excesso de capacidade do ATM do processo e corresponde à capacidade de remoção de poluentes que não foi utilizada devido a restrições termodinâmicas. Por fim, a distância vertical da Curva Composta Rica que se encontra abaixo do final inferior da Curva Composta Pobre corresponde à massa de poluentes a serem removidas pelos ATM externos.

### **Tabela de Intervalos de Composição (TIC)**

É um procedimento alternativo ao diagrama concentração em função da massa transferida que

fornece a demanda mínima de ATM externos e a localização do *Pinch* por um método de fácil aplicação e implementação computacional.

Nesta tabela, segundo El-Halwagi e Manousiouthakis (1990), são geradas  $N_s+1$  escalas de composição para  $p$  componentes. No primeiro passo de sua construção, é estabelecida uma escala de composição  $\gamma$ , para as correntes poluentes, e  $N_s$  escalas de composições correspondentes a cada ATM de processo, obtidas através da expressão abaixo.

$$x_j^{sai,mas} = \frac{y_i^{ent} - b_j}{m_j} - \varepsilon_j \quad (1)$$

Após isto, são criados os intervalos de composição através da ordenação de forma decrescente das composições obtidas, nos quais são realizados balanços mássicos, verificando sempre quais correntes fazem parte de cada intervalo. O balanço mássico em cada sub-rede é feito utilizando-se a seguinte expressão:

$$\Delta_{p,k} = \sum G_i (y_{p,i,k} - y_{p,i,k+1}) + \sum L_j (x_{p,j,k+1} - x_{p,j,k}) \quad (2)$$

Posteriormente, constrói-se uma cascata mássica, a partir da transferência de massa disponível em cada intervalo ao intervalo posterior. Assim, se o balanço de massa de um intervalo for positivo, a massa da espécie  $p$  disponível em cada corrente rica é maior do que aquela transferida para a corrente pobre do processo. Caso contrário, ele é negativo.

Em cada sub-rede, o componente  $p$  pode ser transferido da corrente rica para a corrente pobre, desde que sejam satisfeitas as restrições termodinâmicas. O componente  $p$  também pode ser transferido de alguma corrente rica a um dado intervalo de composição para alguma corrente pobre de um intervalo de composição menor. Em outras palavras, a massa positiva excedente pode ser transferida de um intervalo com maior composição para outro com composição menor.

As colunas 2 e 3 representam o acúmulo de massa das espécies  $p$ , disponíveis para transferência, supondo que cada corrente pobre deixa a rede na sua composição de saída especificada pelas restrições iniciais. Isto é representado por um zero na entrada do primeiro intervalo da coluna 2. Assim, a coluna 3 é calculada pela simples adição da massa excedente na entrada. Este valor é passado para o próximo intervalo (coluna 2), formando a entrada do segundo intervalo. Este procedimento é repetido para todos os intervalos de composição.

Se nestas colunas ocorrer um valor negativo para o fluxo de massa, deve-se aumentar o valor da entrada do primeiro intervalo e modificar as colunas 2 e 3. O aumento mínimo para o primeiro intervalo deve ser igual ao valor absoluto do número mais negativo apresentado nas colunas 2 e 3. Este valor será então, a entrada do primeiro intervalo da coluna 4. Os demais elementos das colunas 4 e 5 são calculados utilizando exatamente a mesma seqüência de cálculo das colunas 2 e 3.

Baseado na lógica seguida para a construção da tabela de intervalos de composições (TIC), dois valores nas colunas 4 e 5 tem um importante significado físico:

- O número do topo na coluna 4 representa o excesso de capacidade que o solvente dispõe para remover o soluto.
- O valor da base inferior da coluna 5 indica a massa mínima de soluto a ser removida pelo agente de transferência de massa externo, e portanto, a vazão mínima de ATM externo.

Outra característica importante da TIC é a possível existência de um ponto no qual o fluxo de massa acumulada disponível para a transferência de massa desaparece. Este ponto, denominado *Pinch* é considerado um gargalo termodinâmico que exclui qualquer transferência de massa integrada adicional entre as correntes ricas e pobres.

### Considerações sobre o *Pinch*

O *Pinch* permite que o problema seja dividido em duas regiões com balanços mássicos independentes, uma acima (extremidade rica) e uma abaixo (extremidade pobre). Na região acima do *Pinch* ocorre transferência de massa somente entre correntes ricas e ATM de processo, não sendo necessário a utilização de ATM externos. Já na região abaixo do *Pinch*, podem ser utilizados tanto ATM de processo quanto ATM externos.

Como estas duas regiões têm balanços mássicos independentes, devem obedecer às suas características, caso contrário ocorrerá um acréscimo de ATM externos além da quantidade mínima pré-determinada. Essas características podem ser resumidas em duas regras fundamentais da Análise *Pinch* para a transferência de massa que garantem o consumo mínimo de ATM externo em uma RETM, dadas por:

- Não usar ATM externo acima do *Pinch*;
- Não transferir massa através do *Pinch*.

### Representação de grade

Dentre as diversas alternativas para a representação esquemática de uma RETM, a mais conhecida é o Diagrama de Grade, que é uma derivação da

representação sugerida por Linnhoff e Flower (1978) para representar redes de trocadores de calor.

Nesta forma de representação as correntes ricas são agrupadas no topo, representadas por setas que partem da esquerda para a direita. As correntes pobres (ATM de processo e externos) abaixo, têm as setas dirigidas da direita para a esquerda, em contracorrente. Duas linhas pontilhadas verticais indicam o *Pinch*. Os equipamentos de transferência de massa são identificados por uma linha vertical que une dois círculos localizados nas correntes envolvidas, onde a quantidade de massa transferida do componente chave em cada equipamento é anotada em uma unidade apropriada (geralmente em kilogramas de poluente por segundo) abaixo dos círculos.

### Material e métodos

Como já mencionado anteriormente, propõe-se neste trabalho o estudo de uma técnica algorítmica para a síntese de RETM utilizando os conceitos termodinâmicos da Análise *Pinch* juntamente com métodos de programação matemática, obtendo uma rede com a máxima recuperação mássica, mínimo custo global (ATM externos e equipamentos) e grande velocidade na obtenção dos resultados durante a síntese da rede.

Quanto aos métodos de programação matemática, neste trabalho, estes consistem basicamente em formular o problema sistematicamente, utilizando diferentes versões do modelo de transbordo, amplamente utilizado na Pesquisa Operacional para a solução de problemas de redes, que foi estudado por Papoulias e Grossmann (1983), e aplicado por estes autores na síntese de redes de trocadores de calor. Assim, propõe-se uma analogia destes diferentes modelos para a especificação quantitativa dos critérios de projeto de uma RETM, como demanda mínima de ATM externos e número mínimo de equipamentos de transferência de massa, determinando simultaneamente as especificações a serem atendidas pela rede.

As RETM convencionais, que são aquelas projetadas sob a hipótese de que as propriedades e especificações (relação de equilíbrio, composições de entrada e saída, vazões, etc...) das correntes envolvidas na mesma permanecem constantes ao longo do tempo. Para o cálculo do consumo ou do custo mínimo de ATM externos, e a determinação dos pontos de estrangulamento mássico para estas redes, têm-se várias versões do modelo de transbordo. Em todas estas versões, a faixa total de composição abrangida pelas correntes do processo e ATM externos é subdividida em intervalos sobre os quais são efetuados balanços de massa, sendo

necessário para o mesmo especificar o tipo de ATM externos e de processo disponíveis, bem como a relação de equilíbrio para a transferência de massa de cada corrente do processo. Então, o problema é formulado como de programação linear, onde é minimizado o somatório das vazões, ou cargas mássicas, dos ATM externos, minimizando, assim, o custo operacional. A resolução deste problema de programação linear é feita através da aplicação do método Simplex.

Para calcular o número mínimo de equipamentos de transferência de massa, deve-se identificar os pares de correntes que devem trocar massa e estabelecer a extensão da troca mássica em cada unidade. Têm-se como ferramentas matemáticas algumas versões do modelo de transbordo. As formulações matemáticas destas versões recaem em problemas de programação linear mista com inteiros, que utilizam as cargas mássicas dos ATM externos e os pontos de estrangulamento mássicos, para dividir o problema em subproblemas, de acordo com o número de pontos de estrangulamento mássicos. Em cada subproblema, a faixa total abrangida pelas composições de entrada e saída é subdividida em intervalos de composições sobre os quais são realizados balanços individuais de massa para todas as correntes e que constituem o espaço solução para a minimização do número de equipamentos de transferência de massa, dentre todas as possíveis.

### Modelo de transbordo para RETM

Largamente utilizado na Pesquisa Operacional para resolver problemas de redes, conforme Hillier e Lieberman (1980), o modelo de transbordo é uma variação do bem conhecido problema de transporte e trata da alocação ótima de recursos. Em particular, o modelo de transporte procura determinar a rede ótima para transportar mercadorias de fontes (fábricas), diretamente aos seus destinos (mercados). Por outro lado, o modelo investiga a melhor rede para transportar as mesmas mercadorias, mas das fontes para nós intermediários (depósitos) e destes aos seus destinos.

Papoulias e Grossmann (1983) estabeleceram a relação entre o modelo de transbordo e o problema da recuperação de calor. Fazendo uma analogia entre esta relação e o problema da transferência de massa, verifica-se que a massa pode ser considerada como uma mercadoria sendo transportado das correntes ricas (fontes) para as correntes pobres (destinos) através de intervalos de composição (depósitos), que levam em conta as restrições termodinâmicas na transferência de massa. Estas restrições

termodinâmicas devem ser levadas em conta na modelagem do problema, que é realizada dividindo-se a faixa total de composição compreendida pelas correntes em intervalos de composições. Este procedimento garante a transferência viável de massa em cada intervalo da rede, considerando uma diferença de composição mínima permitida ( $\varepsilon$ ) entre as correntes ricas e pobres.

Deste modo, pode-se considerar que a massa será transferida das correntes ricas para o correspondente intervalo de composição e daí para as correntes pobres no mesmo intervalo, com a massa remanescente, ou seja, não utilizada naquele intervalo, ficando disponível para ser aproveitado no intervalo seguinte, como mostrado na Figura 1.

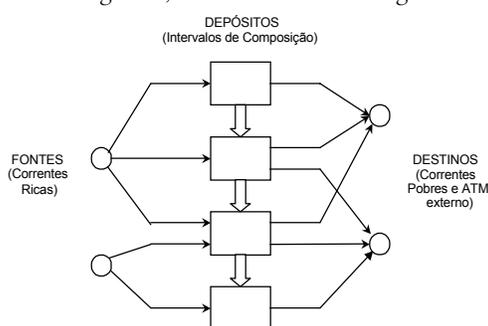


Figura 1. Analogia entre RTC e o Modelo de Transbordo

Logo, o modelo da transferência de massa para cada intervalo de composição fica definido da seguinte maneira:

- Massa é transferida para um determinado intervalo de composição, proveniente de todas as correntes ricas cuja faixa de composição inclua o intervalo em consideração.
- Massa é transferida de um determinado intervalo para todas as correntes pobres (ATM de processo e externos) cujas faixas de composições incluam o intervalo considerado.
- Massa é transferida de um determinado intervalo para o inferior seguinte. Esta é a massa residual (excesso) não utilizada no intervalo e que, conseqüentemente, tem que ser transferida para um intervalo de composição mais baixo.
- Massa é transferida para um determinado intervalo, proveniente do intervalo anterior, que está a uma composição superior. Este é a massa residual (excesso) que não foi utilizada no intervalo anterior de composições mais altas.

Deve ser notado que o modelo aqui apresentado é um caso especial do modelo geral de transbordo, já que, uma vez estabelecidos os intervalos de composição, a massa que é transferida das correntes

ricas para os intervalos e destas para as correntes pobres é fixa. Neste caso, as únicas variáveis do modelo de transbordo são as taxas de massa residual entre os intervalos e as vazões, ou as taxas dos ATM externos.

Existem diferentes formulações matemáticas do modelo de transbordo que podem ser utilizadas na síntese sistemática de RETM para calcular o consumo mínimo de ATM externos e o número mínimo de equipamentos de transferência de massa da rede, que fazem com que a rede obtida tenha um custo global mínimo.

Um programa computacional para a síntese de RETM com a máxima recuperação mássica e mínimo custo global foi desenvolvido em linguagem FORTRAN.

Este programa foi elaborado visando unir as principais vantagens da Análise *Pinch*, que utiliza conceitos termodinâmicos, e dos métodos matemáticos, que utilizam como formulação matemática, para este caso, o modelo de transbordo.

Inicialmente foram aplicados os conceitos da Análise *Pinch* para a localização do *Pinch* e para o cálculo da quantidade mínima de ATM externos, o que garante a máxima recuperação mássica com o menor custo de ATM externo. Isto foi realizado através do desenvolvimento de um algoritmo computacional que constrói a Tabela de Intervalos de Composição, cujo procedimento foi descrito anteriormente. De posse destes resultados, da localização do *Pinch* e da quantidade mínima de ATM externos necessária, o problema é então dividido em duas regiões, uma acima e outra abaixo do *Pinch*.

Após isto, o problema da síntese das duas regiões termodinamicamente independentes é resolvido através da aplicação de métodos de programação matemática, tendo como objetivo encontrar o número mínimo de equipamentos de transferência de massa. Isto foi realizado através do desenvolvimento de um algoritmo computacional, apresentado abaixo, que formula matematicamente o problema de cada região, aplicando o modelo de transbordo, transformando-o em um problema de Programação Linear Mista com Inteiros. O algoritmo desenvolvido também prevê o caso de divisão de correntes e trocas múltiplas.

Para a resolução deste problema, utilizou-se o método *Branch and Bound*, que percorre o espaço solução do problema em busca da solução ótima através de técnicas de bifurcação e limite. Como resultado, este procedimento algorítmico apresenta as seqüências praticáveis de transferência de massa para cada região termodinamicamente independente, em que pares de correntes são combinadas, juntamente com a quantidade de massa transferida

entre elas. Deste modo, obtém-se a máxima recuperação mássica com o menor número de equipamentos de transferência de massa cada região.

Finalmente, o programa desenvolvido apresenta a Tabela de Intervalos de Composição, a localização do *Pinch*, as composições ricas e pobres no *Pinch*, a quantidade mínima de ATM externos necessária, as seqüências praticáveis de transferência de massa entre as correntes e a quantidade de massa transferida para cada região termodinamicamente independente, fornecendo assim, a rede sintetizada, ótima do ponto de vista do consumo de ATM externos e do número de equipamentos de transferência de massa.

Uma vez determinadas as cargas mássicas dos ATM externos e identificados os *Pinch* da rede através dos conceitos da Análise *Pinch*, procede-se a modelagem matemática de cada região termodinamicamente independente, conforme Quadro 1.

**Quadro 1.** Algoritmo para implementar o Modelo de Transbordo para a modelagem matemática das regiões termodinamicamente independentes

<p>Passo 1: Incluir os ATM externos no conjunto das correntes pobres.</p> <p>Passo 2: Formar os intervalos de composição para cada sub-rede <math>l</math>, <math>l=1, \dots, NL</math>, definidos pelos <i>Pinch</i> identificados anteriormente. (<math>NL = n^\circ</math> de <i>Pinch</i> + 1).</p> <p>Passo 3: Formar os conjuntos de correntes ricas <math>R_l</math> e pobres <math>P_l</math> presentes em cada sub-rede <math>l</math>.</p> <p>Passo 4: Calcular as cargas mássicas para cada corrente rica <math>M_i^{Rl}</math> e para cada corrente pobre <math>M_j^{Pl}</math> em cada sub-rede <math>l</math>.</p> <p>Passo 5: Formular o modelo de Programação Linear Mista com Inteiros para cada sub-rede <math>l</math>, <math>l = 1, \dots, NL</math>, da seguinte forma:  <b>Função objetivo:</b> Para cada par de correntes <math>(i, j) \in R_l</math> e <math>P_l</math>, cuja transferência seja termodinamicamente viável, define-se uma variável binária <math>Y_{ij}</math>, onde a função objetivo é a soma destas variáveis.</p> <p><b>Restrições:</b></p> <p>5.a- Realizar os balanços mássicos para cada corrente rica <math>i \in R_l</math> e pobre <math>j \in P_l</math>, definindo para cada par de correntes <math>(i, j)</math> viável as variáveis <math>M_{ij}</math>, através das seguintes restrições do modelo de Transbordo:</p> $\sum_{j \in P_l} M_{ij} = M_i^{Rl} \quad i \in R_l, l = 1, 2, \dots, NL$ $\sum_{i \in R_l} M_{ij} = M_j^{Pl} \quad j \in P_l, l = 1, 2, \dots, NL$ <p>5.b- Para cada par <math>(i, j)</math> viável calcular os limites <math>U_{ij}</math> definidos por:</p> $U_{ij} = \min \{ M_j^{Rl}, M_j^{Pl} \}$ <p>5.c- Para cada variável binária <math>Y_{ij}</math> definida, formular a seguinte restrição de desigualdade:</p> $M_{ij} - U_{ij} Y_{ij} \leq 0 \quad i \in R_l, j \in P_l, l = 1, 2, \dots, NL$ <p>Passo 6: Resolver o problema formulado, aplicando o Método <i>Branch and Bound</i>, obtendo os valores da função objetivo <math>Z</math>, das variáveis binárias <math>Y_{ij}</math> e da massa transferida em cada par <math>(i, j)</math> previsto pelas variáveis <math>Y_{ij} = 1</math>, <math>M_{ij}</math>, que representa a massa transferida no equipamento de transferência de massa definido por <math>Y_{ij}</math>.</p> <p>Passo 7: Fim</p>
---

Após a formulação matemática do problema através do modelo de transbordo, cujo algoritmo

desenvolvido foi apresentado no Quadro 1, o mesmo recai em um problema de Programação Linear Mista com Inteiros, que é resolvido através do método *Branch and Bound*, cujo algoritmo desenvolvido é apresentado no Quadro 2.

**Quadro 2.** Algoritmo do método de *Branch and Bound* para a resolução do problema de programação linear mista com inteiros, gerado após a formulação matemática das regiões termodinamicamente independentes através do Modelo de Transbordo

<p>Passo 1: Resolver o modelo de programação linear resultante de relaxamento da condição de integralidade, usando o método Simplex.</p> <p>Passo 2: Se a solução for inviável, ilimitada ou se o problema não convergir, então, avisar e ir ao fim; senão ir para o passo 3.</p> <p>Passo 3: Se esta solução for inteira, então: ela é a solução ótima do problema original com inteiros. Ir ao passo 9. Senão, o modelo original tornar-se-á nó paterno para bifurcar. Ir para o passo 4.</p> <p>Passo 4: Determinar qual a variável binária, <math>Y_{ij}</math>, terá seu valor igual a 1 ou 0. Na primeira iteração, escolhe-se a primeira variável binária, e, nas iterações subsequentes, a variável posterior. Isto é feito até que a última variável binária seja igualada a 1 ou 0.</p> <p>Passo 5: Bifurcar a partir do modelo paterno e da variável determinada no passo 4, criando os dois novos modelos de programação linear, um com variável binária igual a 1 e o outro igual a 0.</p> <p>Passo 6: Resolver seqüencialmente, utilizando o método Simplex, os dois novos subproblemas, verificando, a cada solução, o seguinte:</p> <p>6.a- Se o problema não convergiu, avisar e terminar o programa.</p> <p>6.b- Se a solução for inviável, ou ilimitada, eliminar este problema de futuras considerações.</p> <p>6.c- Se a solução for inteira e melhor do que o limite (ótimo) corrente, então, ela se torna o novo limite (ótimo) corrente, e o antigo é colocado como sendo um candidato para uma nova bifurcação. Ir para o passo (6.g).</p> <p>6.d- Se a solução for inteira e pior do que o ótimo corrente, este problema é colocado como candidato para uma nova bifurcação. Ir para o passo (6.g).</p> <p>6.e- Se a solução for inteira e igual ao ótimo corrente, classificá-lo como ótimo alternativo e armazená-la. Ir para o passo (6.g).</p> <p>6.f- Se a solução não for inteira, ir para o passo (6.g).</p> <p>6.g- Voltar ao passo 6 para resolver o 2º modelo, e se já estiver resolvendo este modelo, então ir ao passo 7.</p> <p>Passo 7: Eliminar, para futuras considerações, o modelo paterno atual.</p> <p>Passo 8: Revisar todos os subproblemas ainda não eliminados e verificar se existem modelos com soluções não inteiras viáveis ainda não explorados. Neste item também são verificados aqueles modelos que possuem solução inteira e que foram classificados como candidatos a novas bifurcações pelo Passos 6.c ou 6.d.</p> <p>8.a- Se existirem, então identificar o modelo cuja função objetivo tenha seu valor mais próximo do ótimo do modelo original (o maior se maximizando ou o menor se minimizando). Ele será o novo nó paterno. Voltar ao passo 4.</p> <p>8.b- Se não existirem mais modelos com solução não inteira, ou soluções inteiras candidatas a novas bifurcações, viáveis e não exploradas, então a solução ótima do problema original foi atingida e corresponderá à solução do modelo ótimo corrente, levando em consideração também as soluções ótimas alternativas, se elas existirem.</p> <p>Passo 9: Fim.</p>
---

Seguindo este procedimento, é possível encontrar problemas com mais de uma solução ótima, pois, como a função objetivo só possui variáveis binárias, pode-se ter várias combinações das mesmas que conduzem para o mesmo valor ótimo,

sempre obedecendo ao conjunto de restrições do problema. Estas soluções são classificadas de ótimos alternativos, sendo mostradas no final do programa. Além destas soluções alternativas, o programa também enumera todas as soluções do problema que sejam inteiras, ou seja, todas as configurações que possuem o número de equipamentos de transferência de massa maiores que o ótimo encontrado pelo algoritmo acima.

**Resultados e discussão**

Para exemplificar a metodologia desenvolvida para a síntese de RETM, utilizada na redução de emissões de poluentes, um caso industrial foi estudado. Trata-se de uma planta de combustíveis sintéticos, apresentada por El-Halwagi e Manousiouthakis (1989), cujo principal objetivo é a simples conversão de uma fonte de energia sólida, o carvão, em uma forma de energia mais facilmente utilizável, tais como combustíveis líquidos ou gasosos. O fluxograma da planta pode ser visto na Figura 2.

Plantas de conversão de carvão produzem várias correntes de poluentes aquosos que, se descartados ou reciclados no processo sem tratamento apropriado, pode causar sérios danos ao meio ambiente, bem como problemas técnicos.

As principais espécies orgânicas perigosas neste efluente líquido são os fenóis, cujo principal impacto ambiental é a sua toxicidade à vida aquática, esgotamento do oxigênio e turbidez. Além disso, se presente na água potável, mesmo que em concentrações extremamente baixas (ppm), deixa a água com sabor e odor desagradável.

A remoção e recuperação de fenóis do despejo aquoso, além do impacto ambiental positivo, pode ser uma proposta economicamente atrativa, visto que os fenóis são produtos químicos de valor comercial. Um caminho que pode ser tomado para o tratamento das correntes poluentes é através de operações de transferência de massa seguido de tratamento biológico. Apesar de os fenóis serem biodegradáveis, um tratamento biológico direto sobre os poluentes aquosos brutos da conversão de carvão não é possível, pois a existência de fenóis em altas concentrações e suas interações com outras substâncias dissolvidas nas correntes poluentes podem causar falhas graves nas unidades de tratamento biológico. Portanto, a remoção substancial de fenóis das correntes poluentes deve ser realizada antes de qualquer tratamento biológico. Além disso, a amônia, que possui uma ação potencialmente inibidora para o processo biológico, deve ser retirada da corrente poluente R<sub>2</sub>, caracterizada por baixos níveis de amônia dissolvida.

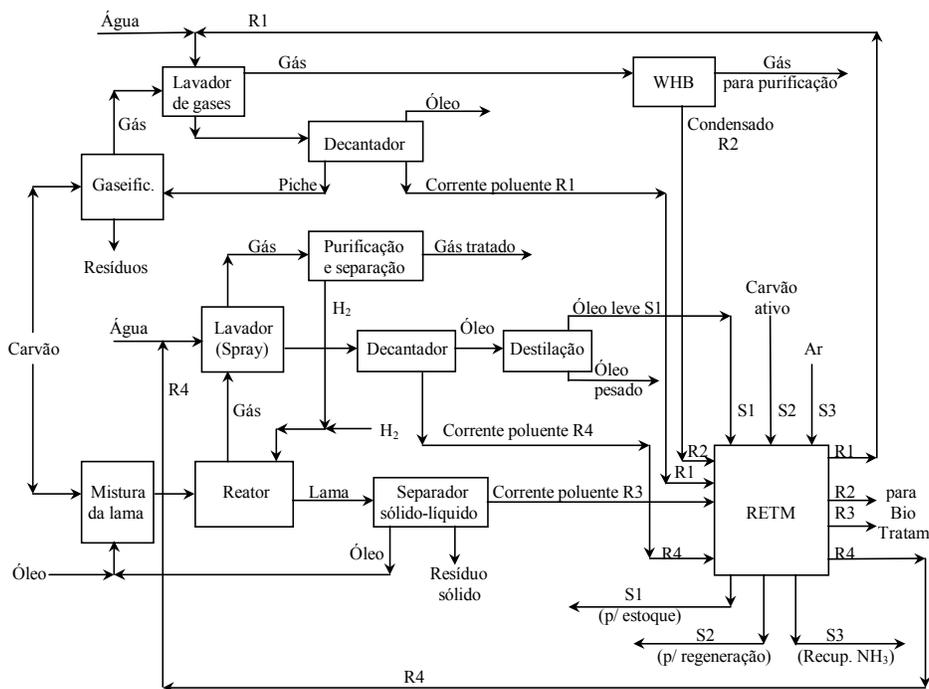


Figura 2. Fluxograma do processo

A mais comum e bem sucedida operação de transferência de massa para a remoção de fenóis de poluentes aquosos é baseada nas operações unitárias de extração líquido-líquido e adsorção. O ar, no processo de dessorção, além de liberar a amônia dissolvida em  $R_2$ , também remove uma quantidade limitada de fenóis presentes nesta corrente.

Durante a tarefa de síntese da RETM para remoção e recuperação de fenóis das correntes ricas  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , estão disponíveis como correntes pobres as correntes de óleos leves destilados ( $S_1$ ) e carbono ativado ( $S_2$ ). Existe também uma corrente de ar, que quando em contato com  $R_2$  em uma coluna de dessorção pode liberar 99% de amônia livre dissolvida nesta corrente poluente condensada. Alguns fenóis em  $R_2$  também podem ser retirados simultaneamente. Em outras palavras, a combinação entre  $S_3$  e  $R_2$  é obrigatória, enquanto que as combinações entre  $S_3$  e todas as demais correntes ricas são ineficientes. Desta forma são consideradas proibitivas, devido à baixa pressão de vapor dos fenóis nas temperaturas normais de operação.

Dentro da extensão de composições envolvidas, as seguintes relações de equilíbrio, apresentadas por El-Halwagi e Manousiouthakis (1989), podem ser usadas para o fenol em  $S_1$ ,  $S_2$  e  $S_3$ , respectivamente.

$$y = 0,76 x_1 + 0,001$$

$$y = 0,13 x_2 + 0,001$$

$$y = 63,10 x_3$$

Os dados de vazão e composições de entrada e saída de cada corrente rica e pobre são apresentados na Tabela 1.

Utilizando-se das relações de equilíbrio dadas acima, dos dados da Tabela 1 e da equação (2.2), constrói-se a Tabela 2. Nesta tabela, além da fácil localização do *Pinch*, que se encontra entre os intervalos 5 e 6, pode-se encontrar a vazão mínima de ATM externos necessários, pois o valor base da coluna 5 (0,00165 kg/s) indica a quantidade mínima a ser removida pelos ATM externos. Esta tabela também apresenta, no topo da coluna 4 (0,009 kg/s), o excesso de capacidade da corrente  $S_1$  para remoção do fenol.

**Tabela 1.** Dados das correntes para o caso estudado

Corrente	Corrente Ricas			Correntes Pobres			
	Vazão (Kg/s)	$y_i^{ent}$	$y_i^{sai}$	Corrente	Vazão (kg/s)	$x_j^{ent}$	$x_j^{sai}$
$R_1$	3,3	0,05	0,0015	$S_1$	10,0	0,0013	0,0250
$R_2$	0,6	0,07	0,0030	$S_2$	10,0	0,0001	0,0070
$R_3$	1,4	0,02	0,0030	$S_3$	0,5	0,0000	0,0010
$R_4$	0,2	0,03	0,0020	---	---	---	---

**Tabela 2.** Tabela de Intervalos de Composição (TIC) para o caso estudado

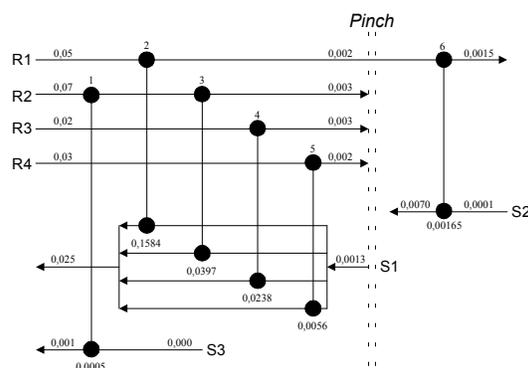
INT.	Correntes Ricas $y$	ATM de Processo $x_1$	1		2		3		4		5	
			Alim. Kg/s	Saída Kg/s								
	0,07 $R_2$	0,0972										
1	0,05 $R_1$	0,0690	0,0120	0,0000	0,0120	0,0090	0,0210	0,0210	0,0990			
2	0,03 $R_4$	0,0408	0,0780	0,0120	0,0900	0,0210	0,0990	0,1400	0,0095			
3	0,02 $R_3$	0,0250	0,0410	0,0900	0,1310	0,0990	0,1400	0,0095	0,0095			
4	0,003	0,0026	-0,1305	0,1310	0,0005	0,1400	0,0095	0,0095	0			
5	0,002	0,0013	-0,0095	0,0005	-0,0090	0,0095	0	0	0			
6	0,0015	0,0007	0,0016	-0,0090	-0,0075	0	0,00165					

Após a localização do *Pinch* através da TIC, onde o problema foi dividido em duas regiões, extremidade rica e extremidade pobre, o próximo passo é a síntese da rede para os dois subproblemas separadamente.

Para este caso estudado, o programa desenvolvido gerou, no processo de síntese, um total de 48 RETM termodinamicamente viáveis, distribuídas, quanto ao número de equipamentos de transferência de massa, da seguinte maneira: 1 rede com 6 equipamentos, 6 redes com 7 equipamentos, 18 redes com 8 equipamentos e 23 redes com 9 equipamentos.

A rede ótima obtida em relação ao consumo de ATM externos e número de equipamentos de transferência de massa está mostrada na Figura 3. Nesta figura, nota-se que houve a necessidade dividir a corrente pobre  $S_1$  em quatro correntes, a fim de que as relações de equilíbrio não fossem violadas.

Esta rede é constituída por uma coluna de dessorção (unidade 1), 4 extratores (unidades 2, 3, 4 e 5) e uma coluna de adsorção (unidade 6).



**Figura 3.** Projeto final da RETM obtido para o caso estudado

Pela análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que através da metodologia desenvolvida,

gerou-se um programa computacional de fácil utilização e que chega com grande facilidade à RETM ótima.

Além disso, a utilização da Análise *Pinch* na construção da Tabela de Intervalos de Composição e identificação do *Pinch* apresenta-se como um modelo muito mais simples do que a aplicação direta do modelo de transbordo. Desta forma, a escolha foi bem acertada, pois através de seus conceitos garante-se a quantidade mínima de ATM externos e a máxima recuperação mássica termodinamicamente possível, sem as dificuldades matemáticas para a geração dos intervalos de composição.

O emprego de métodos de programação matemática, através da aplicação do modelo de transbordo, para a síntese da rede, resultou em ótimos resultados, pois se reduziu drasticamente o tempo do projetista dedicado à síntese da rede. Esta diminuição do tempo de projeto é uma característica deste tipo de metodologia, utilizando técnicas de programação matemática. Estes métodos não requerem grandes conhecimentos específicos de processos por parte do projetista. Outra vantagem apresentada pela utilização de técnicas de programação matemática para a síntese da RETM foi o grande número de redes obtidas, o que demonstra a versatilidade do programa desenvolvido, cabendo ao projetista escolher, dentre as diversas configurações diferentes, qual mais se adapta à situação industrial atual.

Para o caso estudado, as redes obtidas atingiram os objetivos de máxima recuperação mássica e de número mínimo de equipamentos de transferência de massa, como pôde ser verificado.

Por fim, para o caso estudado os objetivos iniciais foram atingidos, dispondo-se de um programa para a síntese de RETM baseado nos conceitos da Análise *Pinch* e em métodos de programação matemática, que fornece redes com a máxima recuperação mássica, com o número mínimo de equipamentos de transferência de massa e com o menor tempo de projeto, podendo ser testado em outras aplicações industriais.

### Referências

- EL-HALWAGI, M. M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Synthesis of mass exchange networks. *AIChE J.*, New York, v. 35, n. 8, p. 1233-1244, 1989.
- EL-HALWAGI, M. M.; MANOUSIOUTHAKIS, V. Automatic synthesis of mass-exchange network with single-component targets. *Chem. Eng. Sci.*, Kidlington, v. 45, n. 9, p. 2813-2831, 1990.
- HILIER, F. S.; LIEBERMAN, G. J. *Introduction to operation research*. São Francisco: Holden Day, 1980.
- LINNHOFF, B.; FLOWER, J. R. Synthesis of heat exchanger network: I. Systematic generation of energy optimal networks, II. Evolutionary generation of networks with various criteria of optimality. *AIChE J.*, New York, v. 24, n. 4, p. 633-642, 1978.
- LINNHOFF, B.; HINDMARSH, E. The pinch method for heat exchanger networks. *Chem. Eng. Sci.*, Kidlington, v. 38, n. 5, p. 745-763, 1983.
- PAPOULIAS, S. A.; GROSSMANN, L. E. A Structural optimization approach in process synthesis, II. Heat recovery networks. *Comput. Chem. Eng.*, Oxford, v. 7, p. 707-721, 1983.

*Received on August 22, 2001.*

*Accepted on November 05, 2001.*