



# **Pólo Industrial Carbono-Sequestrante: Síntese e Otimização**

Patrícia Aline Costa Silva

Projeto de Final de Curso

## **Orientadores:**

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D  
José Luiz de Medeiros, D.Sc  
Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

Julho de 2010

# PÓLO INDUSTRIAL CARBONO- SEQUESTRANTE: SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO

*Patrícia Aline Costa Silva*

Projeto Final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

Carlos Augusto Perlingeiro, Ph.D

---

André Luiz Hemerly Costa, D.Sc

---

Carlos André Vaz Júnior, D.Sc

Orientado por:

---

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D

---

José Luiz de Medeiros, D.Sc

---

Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
Julho de 2010

## **Ficha Catalográfica**

Silva, Patrícia Aline Costa.

Pólo Industrial Carbono-Sequestrante: Síntese e Otimização, Patrícia Aline Costa Silva.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,2010.

xi, 112p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, José Luiz de Medeiros e Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro

1.Pólo Industrial Carbono-Sequestrante. 2.Sustentabilidade. 3.Otimização multiobjetivo. 4.Fronteira de Pareto. 5.TOPSIS. 6.Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 7. Ofélia de Queiroz F. Araújo, José Luiz de Medeiros e Juliana G. Moretz-Sohn Monteiro I. Pólo Industrial Carbono-Sequestrante: Síntese e Otimização

“A DEUS seja dada toda a glória, porque dEle, por Ele e para Ele são todas as coisas.”  
(Colossenses 1:15-17)

“O coração do homem pode fazer planos, mas a resposta certa dos lábios vem do SENHOR.”  
(Provérbios 16:1)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, que por meio do seu filho Jesus Cristo, dá oportunidades de viver coisas novas.

À minha mãe Rosângela, pelo imensurável cuidado. Ao meu pai Osvaldo, por todo o esforço empregado para eu chegasse até aqui. Ao meu irmão Thiago, por me ajudar, alegrar e perturbar sempre. A toda minha família, pelo amor.

Aos meus orientadores Ofélia, Juliana e José Luiz, por terem me direcionando a superar obstáculos e expectativas durante quase toda a graduação.

Aos amigos pelo apoio e companheirismo durante toda a jornada na UFRJ.

Ao grupo H2CIN, pelo mais que agradável ambiente de pesquisa e estudo.

Ao Movimento Estudantil Alfa e Ômega, por ter me ensinado administrar o tempo, priorizando o que é eterno.

Aos professores da Escola de Química, por todo o conhecimento transmitido.

Às empresas de ônibus (Bangu – Fundão), pelo forte incentivo à conclusão do curso devido às precárias condições de transporte.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

## **PÓLO INDUSTRIAL CARBONO-SEQUESTRANTE: SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO**

Patrícia Aline Costa Silva  
Julho, 2010

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D  
Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc  
Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

As alterações climáticas são notáveis, de forma que a redução da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera é imperativa. No presente projeto, a partir da revisão da Literatura, são propostos 15 processos que reusam CO<sub>2</sub> de emissões industriais por seqüestro químico ou bioquímico, configurando um Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS).

No contexto de maximização da sustentabilidade, métricas são adotadas para a quantificação do lucro e impacto ambiental do PICS. No entanto, a engenharia do PICS envolve a decisão de produtos e rotas que impactam de formas distintas o desempenho econômico e ambiental, de forma que os dois objetivos empregados para concepção de estruturas de PICS otimizadas são conflitantes entre si. Tal conflito entre os objetivos econômico (a maximizar) e ambiental (mínimo impacto a perseguir) motivou investigação da fronteira de Pareto.

Apresentam-se duas metodologias para a otimização multi-critérios de um Pólo Industrial, de forma que o fator decisivo à escolha da metodologia está relacionado ao número de rotas químicas envolvidas. Apresentando o PICS proposto grande complexidade, é requerido elevado esforço computacional para as inúmeras simulações necessárias.

A metodologia I propõe a comunicação dos softwares durante a simulação, integrando o ambiente simulador do UNISIM DESIGN (Honeywell) ao ambiente de otimização do MATLAB (The Mathworks Inc). A metodologia II, adotada para maior eficiência computacional, modela matematicamente o PICS e conduz a otimização e simulação em ambiente MATLAB. A metodologia II se mostra mais eficiente para otimizações de grande complexidade, mas apresenta a desvantagem de resultados menos precisos.

A Fronteira de Pareto gerada durante a otimização é avaliada com o uso do método TOPSIS, uma técnica de análise para tomada de decisões com múltiplos critérios. Assim, ordenam-se as alternativas eficientes segundo preferências econômicas para a tomada de decisão.

Abstract of a Final Project presented to Chemical School/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineering.

## **CARBON SEQUESTRATING INDUSTRIAL POLE: SYNTHESIS AND OPTIMIZATION**

Patrícia Aline Costa Silva  
July, 2010

Supervisors: Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D  
José Luiz de Medeiros, D.Sc  
Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

Climate changes are remarkable, so reducing concentration of CO<sub>2</sub> in the atmosphere is imperative. This project proposes 15 processes for reuse of CO<sub>2</sub> from industrial emissions by chemical or biochemical sequestration, which can be integrated as a *Carbon Sequestering Industrial Pole* (CSIP).

In the context of maximizing the sustainability of processes, metrics are proposed for the measurement of profit and environmental impact of a CSIP. However, CSIP engineering involves selection of products and routes that impact in different ways the economic and environmental performance, so that the two objectives used to design optimized CSIP structures are conflicting. This conflict between economic (maximum profit) and environmental (minimum impact to be pursued) objectives motivated investigation concerning the Pareto Boundary of this problem. We present two methodologies for multi-criteria optimization of CSIPs. The decisive factor affecting the choice of which methodology is used, concerns the number of chemical routes involved. Since the proposed CSIP may exhibit great complexity, high computational effort may be required if a high number of heavy process simulations are necessary. This may hinder or prevent certain optimization methodologies.

Methodology I relies on a software communication strategy, which integrates the process simulator UNISIM DESIGN (Honeywell) and the optimization environment of MATLAB (The Mathworks Inc). On the other hand, Methodology II, devised for greater computational efficiency, proposes a simplified mathematical model for the CSIP allowing optimization using only MATLAB. Methodology II is more efficient for complex CSIPs, but has the disadvantage of producing less accurate results.

The Pareto Boundary generated during optimization is evaluated using the TOPSIS method, a technique for decision making with multiple criteria. In this context, the alternatives are ranked by economic preferences for efficient decision making.

## Conteúdo

1. INTRODUÇÃO
  - 1.1. O Acúmulo de Gás Carbônico na Atmosfera
  - 1.2. O Gás Carbônico (CO<sub>2</sub>) e o Aquecimento Global
  - 1.3. O Sequestro de CO<sub>2</sub>
  - 1.4. Sustentabilidade: Um Compromisso
  - 1.5. Estrutura da Abordagem Metodológica
  
2. PÓLO INDUSTRIAL CARBONO SEQUESTRANTE (PICS)
  - 2.1. Síntese do Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS)
  
3. ECONOMIA AMBIENTAL
  - 3.1. O Objetivo Econômico: Maximizar o Lucro,  $L_j$
  - 3.2. O Objetivo Ambiental: Minimizar o Impacto Ambiental,  $IA_j$
  - 3.3. O Compromisso: Função Sustentabilidade,  $S_j$
  - 3.4. A Dominância de Pareto: uma Abordagem Multiobjetivo
  
4. SIMULAÇÃO E ESFORÇO COMPUTACIONAL
  
5. METODOLOGIA I: COMUNICAÇÃO UNISIM – MATLAB
  - 5.1. Simplificação de modelos de simulação
  - 5.2. Comunicação UNISIM-MATLAB
  - 5.3. Obtenção da Fronteira de Pareto pela Metodologia I
  
6. METODOLOGIA II: SUPER-ESTRUTURA PICS (S-PICS)
  
7. OTIMIZAÇÃO
  - 7.1. Métodos de Otimização Não-Linear
  - 7.2. Seleção do Método
  - 7.3. Parâmetros do hPSO
  - 7.4. Procedimento de Otimização
  
8. MÉTRICAS E AVALIAÇÃO DE ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO
  - 8.1. Espaçamento
  - 8.2. Distância Generalizada
  - 8.3. Medida de Progresso
  - 8.4. Comparação de desempenho
  
9. ORDENAÇÃO DE SOLUÇÕES: TOPSIS



## Índice de Figuras

- Figura 1 – Medida da concentração de dióxido de carbono na atmosfera e taxas médias.
- Figura 2 – Relação entre o crescimento econômico, crescimento da população mundial, e as emissões de CO<sub>2</sub>.
- Figura 3 – O desastre ambiental no Golfo do México
- Figura 4 – Protesto à British Petroleum
- Figura 5 – Modelo do Tripé (Triple Bottom-Line) para a Sustentabilidade.
- Figura 6 – Conceitos Verdes
- Figura 7 – Estrutura da abordagem metodológica
- Figura 8 - Diagrama esquemático da superestrutura dos módulos do PICS
- Figura 9 – Abordagens das Funções Objetivo
- Figura 10 – Representação da troca de matéria e energia
- Figura 11 – Soluções dominantes de Pareto
- Figura 12 – Metodologias de simulação avaliadas
- Figura 13 – Simplificação da simulação de processos
- Figura 14 – Número de iterações para cada metodologia de simulação
- Figura 15 – Identificação de variáveis de decisão
- Figura 16 – Fronteira de Pareto
- Figura 17 – Fronteiras de Pareto Obtidas pelos Algoritmos Testados: hPSO, PSO e Nelder&Mead (N&M)
- Figura 18 – Fronteira de Pareto
- Figura 19 – PICS para o Cenário I ( $w_L = w_{IA}$ ) Analisado com o Procedimento TOPSIS.
- Figura 20 – PICS para o Cenário II ( $w_L > w_{IA}$ ) Analisado com o Procedimento TOPSIS.
- Figura 21 – PICS para o Cenário III ( $w_L < w_{IA}$ ) Analisado com o Procedimento TOPSIS.

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Conceitos “verdes”

Tabela 2 – Resumo do PICS

Tabela 3 – Especificação do problema

Tabela 4 – Custo de produtos e matérias-primas

Tabela 5 – Custo de equipamentos (Douglas, 1988) e utilidades.

Tabela 6 – Comparação de estimativas para custo de equipamentos

Tabela 7 – Categorias de Impacto Ambiental

Tabela 8 – Comparação entre metodologias de simulação

Tabela 9 – Graus de liberdade do PICS

Tabela 10: correlações entre as variáveis de decisão e as funções objetivo

Tabela 11 – Exemplificação de alternativas da Superestrutura (S-PICS)

Tabela 12 - Resultados das métricas de avaliação

Tabela 13 –Desempenho de soluções, TOPSIS

Tabela 14 – Desempenho dos PICS para os três Cenários Avaliados.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. O Acúmulo de Gás Carbônico na Atmosfera

A concentração atmosférica de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que é o gás mais crítico do Efeito Estufa, aumentou de 280 ppm na era pré-industrial para 370 ppm em 2010. Espera-se que a concentração ultrapasse 500 ppm até o fim deste século. Este acúmulo do gás é reconhecido como resultado de atividades antropogênicas, particularmente a queima de combustíveis fósseis e mudanças no uso da terra (BACIOCCHI *et al.*, 2006).

A Figura 1 ratifica o acúmulo citado acima, mostrando as medidas da concentração de dióxido de carbono na atmosfera: a linha vermelha corresponde a médias mensais do Observatório de Mauna Loa e a linha preta indica as taxas médias de acúmulo de  $\text{CO}_2$  na atmosfera (ppm por ano).

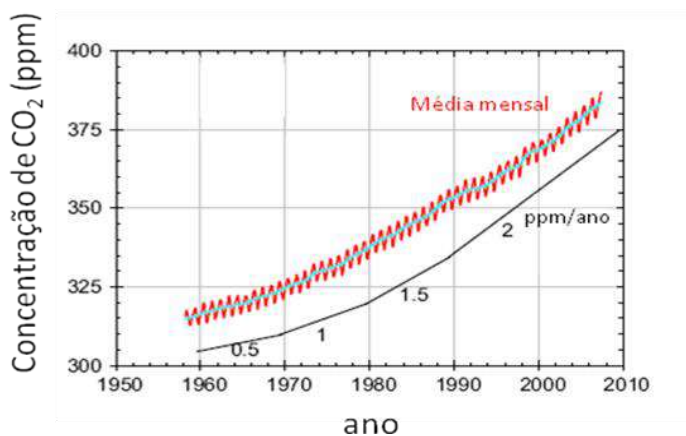


Figura 1 – Medida da concentração de dióxido de carbono na atmosfera e taxas médias.

Adaptada de Hofmann, 2009.

Hofmann (2009) propõe a correspondência entre o crescimento econômico mundial (medido pelo PIB), o crescimento da população mundial, e a liberação de  $\text{CO}_2$  para a atmosfera, como mostrado na Figura 2. Segundo o autor, se o crescimento da população se mantiver por 40 anos, e caso não haja significativas alterações na matriz energética, a concentração de carbono antropogênico na atmosfera pode chegar a 150 ppm, contribuindo para um total de 430 ppm. No entanto, como os modelos propostos pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas IPCC (2007) para a estabilização do  $\text{CO}_2$  atmosférico mostram, a concentração atmosférica do gás deverá atingir valores dentro da faixa de 475 e 525 ppm em 2050, podendo continuar a crescer e se estabilizar na faixa de 550 e 750 ppm a longo prazo, para um cenário mais pessimista que o primeiro.

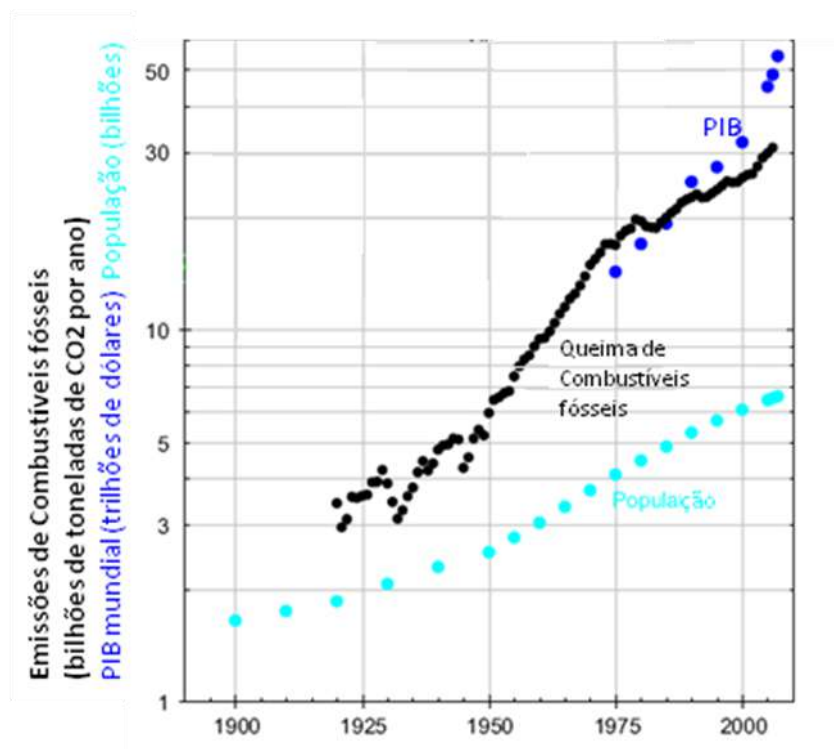


Figura 2 – Relação entre o crescimento econômico, crescimento da população mundial, e as emissões de CO<sub>2</sub>. Adaptada de Hofmann, 2009.

Segundo Centi e Perathoner (2009), estima-se que 5 a 10% do total das emissões mundiais de CO<sub>2</sub> (estimadas em 30 Gt no ano 2008) podem ser capturados e aplicados na produção de combustíveis e compostos químicos, ou seja, uma ordem de grandeza maior que o uso atual de CO<sub>2</sub> pela Indústria Química.

A este volume estimado adiciona-se a expectativa de emissões brasileiras de CO<sub>2</sub> devido à exploração de petróleo, já que nos campos da camada pré-sal há um grande volume de gás associado ao óleo, com teor de aproximadamente 15% de CO<sub>2</sub>. Apenas para o campo Tupi é estimado um volume de 3,3 bilhões de toneladas do gás (MONTEIRO *et al.*, 2009a).

## 1.2. O Gás Carbônico (CO<sub>2</sub>) e o Aquecimento Global

A imagem da Indústria Química, ao longo das últimas décadas, tem sido deteriorada em decorrência de desastres ambientais, locais, regionais ou globais, a ela associados. Como resultado, a sociedade protesta em busca de maior segurança dos processos. A Figura 3 mostra a consequência ambiental do vazamento de óleo no Golfo do México. O volume lançado para o mar é estimado em 35 a 60 mil barris de óleo por dia. O vazamento começou em 20 de abril de 2010, quando o poço, 1.600 metros abaixo da superfície, começou a jorrar depois da explosão e

naufrágio de uma plataforma que estava no local para exploração de petróleo pela BP (British Petroleum). Desastres ambientais como este impulsionam o protesto da população. A Figura 4 mostra Kalisa Myers e companheiros em frente à JP Morgan Chase World Headquarters, em Nova Iorque. A empresa Morgan Chase possui cerca de 30% das ações pública da BP (O ESTADÃO, 2010).



Figura 3 – O desastre ambiental no Golfo do México (huffingtonpost.com, 2010)



Figura 4 - Protesto à British Petroleum (huffingtonpost.com, 2010)

A conexão entre o Aquecimento Global e o acúmulo de gás carbônico, amplamente defendida pela Academia, reforça a pressão da sociedade sobre a Indústria Química, instigando a procura de soluções ambientais.

Diversos pesquisadores afirmam que o acúmulo de CO<sub>2</sub> é relacionado ao correspondente aumento da temperatura média da terra. De acordo com modelos sócio-econômico-tecnológicos,

é previsto que este aquecimento global continue e seja a causa de impactos adversos em setores sócio-econômicos, em sistemas ecológicos e na saúde humana (BACIOCCHI *et al.*, 2006).

Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças climáticas (IPCC) de 2007, certos gases do Efeito Estufa (como os halocarbonetos) não têm fonte natural. O CO<sub>2</sub> proveniente de queima de combustíveis fósseis é marcado isotopicamente, se diferenciando da emissão natural, o que permite estudos à medida que circula pela Terra. Assim, o IPCC afirma com certeza que o homem é um dos responsáveis pelo efeito, e tal participação é estimada em 90%. Aproximadamente 56% de todo o CO<sub>2</sub> liberado pela queima de combustíveis fósseis até hoje permanece no ar, o que é a causa de cerca de 80% do Aquecimento Global. O CO<sub>2</sub> emitido permanece na atmosfera por cerca de 1000 anos, causando mudanças irreversíveis no clima e na composição química dos oceanos (STOCKER e PLATTNER, 2010).

“Os números [...] indicam que para evitar o pior cenário possível em 2100 (um aumento maior que 4,5°C na temperatura média global), a humanidade teria de cortar pela metade a emissão de gás carbônico prevista para esse século. Um desafio e tanto.” O trecho da reportagem divulgada em 3 de fevereiro de 2007 pela Folha de São Paulo exemplifica o crescente volume de relatos que tem difundido a veracidade da estreita relação entre o Aquecimento Global e o Gás Carbônico.

O tema se populariza e atinge as redes virtuais. O texto publicado em “blog” exemplifica a tal disseminação: “De acordo com o escritor e ambientalista americano Bill McKibben, o número 350 é o mais importante do planeta. Segundo ele, essa cifra é a abreviatura da “segurança climática”, representando, neste caso o limite de concentração de carbono na atmosfera que o mundo deve adotar para evitar uma catástrofe ambiental, medido em partes por milhão.” (BLOG AMBIENTE BRASIL, 2010)

O apelo ambiental relacionado à sustentabilidade promove a implementação de processos mais limpos, isto é, que gerem menos rejeitos para tratamento posterior, e utilização de fontes de energia mais limpas, que emitam menos CO<sub>2</sub> e outros gases poluentes. Neste contexto, é imprescindível buscar meios de reinserir o gás em seu ciclo de vida e diminuir a sua geração, reduzindo assim a quantidade acumulada na atmosfera.

Adicionalmente, a imagem do dióxido de carbono está se transformando; e esforço é empregado para considerá-lo um recurso e uma oportunidade para as empresas, ao invés de um resíduo com um custo de eliminação inerente (CENTI e PERATHONER, 2009).

### 1.3. O Seqüestro de CO<sub>2</sub>

Diante da necessidade de reduzir a concentração do gás na atmosfera de forma sustentável, três opções são exploradas: utilizar combustíveis menos intensivos em carbono, melhorar a eficiência energética de processos, e seqüestrar o carbono da atmosfera. Diversos processos para seqüestro são propostos pela Literatura, e alguns já são adotados industrialmente. Os meios de seqüestrar o CO<sub>2</sub> podem ser classificados basicamente em três grupos: seqüestro geológico, seqüestro químico e seqüestro bioquímico. As formas de seqüestro são apresentadas aqui:

- (a) **seqüestro geológico:** é realizado por meio da injeção direta do dióxido de carbono, processo pelo qual o gás a ser seqüestrado é enviado para um reservatório, geralmente capaz de reter muitas mega-toneladas de gás durante um grande período (esperam-se tempos de residência de milhares de anos). A injeção do gás pode ter diferentes finalidades: (i) o CO<sub>2</sub> é injetado em poços para aumentar produção de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*); (ii) injeção de CO<sub>2</sub> apenas para promover o armazenamento deste gás, mitigando as emissões do gás; (iii) o CO<sub>2</sub> é injetado em jazidas de carvão, para deslocar e recuperar metano (ECBM – *Enhanced Coal Bed Methane Recovery*) (MONTEIRO *et al.*, 2009a).
- (b) **seqüestro químico:** usa-se o CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a síntese de produtos químicos. O CO<sub>2</sub> é normalmente utilizado para produção de uréia, metanol, carbonatos inorgânicos e orgânicos, e poliuretanos. Adiciona-se que é intensa a busca por novas maneiras de seqüestrar quimicamente o gás (MONTEIRO *et al.*, 2009a).
- (c) **seqüestro bioquímico:** considera a fixação de CO<sub>2</sub> por fotossíntese, processo que converte luz, calor e dióxido de carbono em produtos úteis, como carboidratos e oxigênio. Monteiro *et al.* (2009a) citam que o potencial de seqüestro de carbono por reflorestamento é de 3 a 4 tC/ha/a, enquanto o potencial de biofixação por microalgas pode atingir 36,5 tC/ha/a. Portanto, estuda-se o emprego de microalgas para seqüestro de CO<sub>2</sub> sob condições controladas para o crescimento rápido e taxas de síntese elevadas.

Estudos sobre o seqüestro geológico são realizados por diversos países, apontando a EOR como alternativa mais viável no contexto econômico atual. De um modo geral, observa-se que a viabilidade econômica de projetos de EOR depende do preço do petróleo e da proximidade da fonte de dióxido de carbono relativamente puro. Se o preço do óleo é baixo, a EOR é economicamente desfavorável (STEWART e RESSAMI, 2005).

Consideram-se os tipos de seqüestro químico e bioquímico para redução dos níveis de concentração do CO<sub>2</sub> no ar com o objetivo de estudar a viabilidade econômica e impacto ambiental das alternativas. Assim, aliado ao limite de armazenamento dos reservatórios geológicos, espera-se que tais opções de seqüestro sejam futuramente adotadas em escala industrial devido à maior sustentabilidade.

#### 1.4. Sustentabilidade: Um Compromisso

Tradicionalmente, a otimização de processos tem como foco a lucratividade, enquanto o impacto ambiental das alternativas tecnológicas empregadas recebe menor prioridade, sendo incorporado aos usuais tratamentos de resíduos (ALLEN e SHONNARD, 2001). Atualmente, procedimentos de Engenharia Verde são incorporados à etapa de síntese de processos, reduzindo o potencial de dano ambiental das rotas de processamento (CHARPENTIER, 2007). Esta estratégia de projeto de processos é particularmente importante no contexto de modificações climáticas e intensificação de legislações ambientais, que promovem a busca da maximização da sustentabilidade dos processos e produtos da Indústria Química.

O Desenvolvimento Sustentável é definido pela Comissão de Brundtland como o desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade do futuro alcançar suas necessidades (WORLD COMMISSION, 1987). Neste sentido, é crescente a preocupação com os efeitos da Indústria Química sobre o meio ambiente, resultando no desenvolvimento de conceitos qualitativos ou semi-quantitativos relacionados a essa motivação. Por sua vez, estes conceitos de engenharia e ciência sustentáveis são os alicerces de ferramentas “verdes”, e têm por finalidade o desenvolvimento sustentável, nas esferas ambiental, econômica e social, como mostrado na Figura 5. Os conceitos são resumidos na Tabela 1.



Figura 5 – Modelo do Tripé (Triple Bottom-Line) para a Sustentabilidade.

Traduzido de ecajr.com.br



Estes conceitos estão relacionados entre si e podem ser considerados em uma pirâmide hierárquica, como proposto por Lankey e Anastas (2002) e ilustrado na Figura 6 (as cores da Tabela 1 referenciam a organização da pirâmide). O conceito geral de Desenvolvimento Sustentável pertenceria ao nível mais conceitual da pirâmide. Os conceitos e idéias do estágio intermediário são os que definem e discutem o alcance do desenvolvimento sustentável qualitativamente. Na base da pirâmide se encontram as ferramentas mais específicas para tal, por vezes métodos mais tangíveis e quantitativos para análise e implantação de soluções ambientais.



Figura 6 – Conceitos Verdes

Lankey e Anastas (2002) ressaltam que um aspecto essencial da Química e Engenharia Verdes é que facilitam melhorias ambientais a cada estágio do ciclo de vida, que geralmente incluem os estágios de extração e aquisição; transformação do material, processamento e manufatura; embalagem, transporte e distribuição; consumo; e tratamento de resíduo. Outro fator relevante é que a efetiva implantação de tecnologia verde resulta em benefícios que se propagam por todo o ciclo de vida.

Tabela 1 – Conceitos “verdes”

CONCEITOS	DEFINIÇÕES
Desenvolvimento Sustentável	Desenvolvimento que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade do futuro alcançar suas necessidades . (WORLD COMMISSION, 1987)
Ecologia Industrial	Análise sistemática das interações entre a Indústria e o meio ambiente para avaliar e reduzir impactos (GRAEDEL e ALLENBY, 1998), a fim de que o processo "imite" a natureza.
Prevenção da Poluição (2P)	Quando matérias-primas, água, energia e outros recursos são usados mais eficientemente. (ALLEN e SHONNARD, 2002)
Eco-eficiência	Agregar valor enquanto se reduz o impacto ambiental e uso de recursos naturais. (ABRAHAM e MARTEEL, 2003)
Modelo do Tripé (Triple Bottom-Line)	O desempenho da sustentabilidade d um empreendimento consiste na interface de medidas dos elementos econômico, ambiental e social. (FAUZI <i>et al.</i> , 2010)
Princípios da Química Verde	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 - É melhor prevenir a formação de rejeitos que tratá-los</li> <li>2 - Incorporação do máximo de material usado nas reações de síntese</li> <li>3 - Uso e geração de substâncias pouco ou não-tóxicas para o homem e a natureza</li> <li>4 - Desenvolvimento de produtos químicos com menor toxicidade e mesma eficiência</li> <li>5 - Redução do uso de substâncias auxiliares (e.g. solventes)</li> <li>6 - Sínteses químicas à pressão e temperatura ambientes</li> <li>7 - Uso de matérias-primas renováveis sempre que economicamente viável</li> <li>8 - Reações intermediárias devem ser evitadas</li> <li>9 - Uso de reagentes catalíticos é melhor que os estequiométricos</li> <li>10 - Desenvolvimento de produtos degradáveis ao fim de sua vida útil</li> <li>11 - Monitoramento e controle da formação de substâncias tóxicas num processo</li> <li>12 - Minimização do potencial de acidentes causados por substâncias químicas</li> </ol> (ANASTAS e KIRCHHOFF, 2002)
Princípios da Engenharia verde	<ol style="list-style-type: none"> <li>1 - Projetar correntes de energia e matéria o menos tóxicas possíveis: Química verde</li> <li>2 - É melhor prevenir a formação de rejeitos que tratá-los</li> <li>3 - Usar o princípio de Le Chatelier a fim de reduzir a quantidade de recursos consumida</li> <li>4 - Melhorar os processos de separação</li> <li>5 - Maximizar a eficiência de utilização de massa, energia, tempo e espaço</li> <li>6 - Conservar ou melhorar os ecossistemas naturais, mantendo a entropia e a complexidade</li> <li>7 - Durabilidade, não imortalidade</li> <li>8 - Minimizar excesso, evitando a idéia de que "algo serve para todos os casos"</li> <li>9 - Reduzir a variedade de compostos químicos num mesmo produto, facilitando a reciclo</li> <li>10 - Integrar correntes materiais e energéticas</li> <li>11 - Desenvolver comercialmente o produto com perspectivas de pós-uso</li> <li>12 - Renovar antes de depredar</li> </ol> (ANASTAS e ZIMMERMAN, 2003)
Análise do Ciclo de Vida (LCA)	Avaliação de impactos ambientais em todos os estágios do produto, que incluem: extração natural, processamento, uso, reuso, reciclo e disposição final (MIHELIC <i>et al.</i> , 2003); de forma a facilitar melhorias em qualquer estágio do ciclo de vida.
Métricas de Sustentabilidade	Indicadores que quantificam o desempenho da sustentabilidade da unidade operacional.
Troca de Materiais Industriais	Identifica e analisa a sinergia entre subprodutos.

## 1.5. Estrutura da Abordagem Metodológica

Seguindo o conceito de maximização da sustentabilidade, no capítulo 2 são revisados processos que reusam CO<sub>2</sub> de emissões industriais por seqüestro químico ou bioquímico. Tais processos são interconectados, configurando um Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS).

A engenharia dos PICS envolve a decisão de produtos e rotas que impactam de formas distintas o desempenho econômico e ambiental, os dois objetivos empregados para concepção de estruturas de PICS otimizadas. O capítulo 3 apresenta então o tema Economia Ambiental, abordando as métricas adotadas para lucro e impacto ambiental. Apresenta-se a função sustentabilidade como uma união dos objetivos. A otimização multi-critérios de processos enfrenta conflitos entre os objetivos envolvidos. Tal conflito entre os objetivos econômico (a maximizar) e ambiental (mínimo impacto a perseguir) motivou investigação da fronteira de Pareto deste problema.

Apresentando o problema grande complexidade, é requerido elevado esforço computacional, o que inviabiliza algumas metodologias de otimização. A dificuldade relacionada à fase de otimização é então investigada no capítulo 4, onde são apresentadas duas metodologias implementadas nos softwares MATLAB e UNISIM DESIGN.

O capítulo 5 mostra a metodologia I que propõe a comunicação dos softwares durante a simulação, integrando o ambiente simulador do UNISIM DESIGN (Honeywell) ao ambiente de otimização do MATLAB (The Mathworks Inc). Apresenta-se a simplificação de modelos das operações unitárias e suas vantagens, sendo imprescindível à aplicação da metodologia, devido à limitação computacional do simulador UNISIM DESIGN para o PICS proposto.

A metodologia II, adotada para maior eficiência computacional, é mostrada no capítulo 6 e consiste na modelagem matemática de cada processo componente da superestrutura de processos e otimização em ambiente MATLAB, dispensando o uso do simulador UNISIM DESIGN para as inúmeras simulações do PICS.

Nos capítulos 7 e 8, apresenta-se e analisa-se o desempenho de algoritmos de otimização na obtenção da Fronteira de Pareto, empregando métricas modificadas de Espaçamento, Distância Generalizada e Medida de Progresso, propostas por Suman (2005). Os algoritmos avaliados são: determinístico – Nelder & Mead (1965); estocástico – PSO (KENNEDY e EBERHART, 1995); e híbrido – hPSO (LEOTITSIS, 2009).

A Fronteira de Pareto gerada durante a otimização é avaliada no capítulo 9 com o uso do método TOPSIS (SHIH, 2007), uma técnica de análise para tomada de decisões com múltiplos critérios. A escolha da solução ótima para dado cenário entre as  $K$  alternativas ( $A_1, A_2, \dots, A_k$ )

baseia-se na localização da alternativa com menor distância da solução ideal e a maior distância da solução não-ideal. Assim, ordenam-se as alternativas eficientes segundo preferências econômicas.

Em suma, diante do acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, buscam-se soluções ambientais para a redução da concentração do gás do Aquecimento Global. Os seqüestros do tipo químico e bioquímico surgem como opção para tal. A partir da seleção de processos seqüestrantes de carbono, sintetiza-se um PICS, a ser otimizado em busca da melhor configuração par determinado cenário econômico-ambiental. Duas metodologias são apresentadas para a otimização do PICS, sendo a complexidade do problema o fator que define qual será adotada. Obtida a fronteira de Pareto, pode-se escolher o ponto ótimo para as preferências dadas para cada função objetivo usando o método de ordenação de soluções – TOPSIS. A Figura 7 esquematiza as etapas requeridas à busca da solução ótima para o Pólo Industrial em estudo.

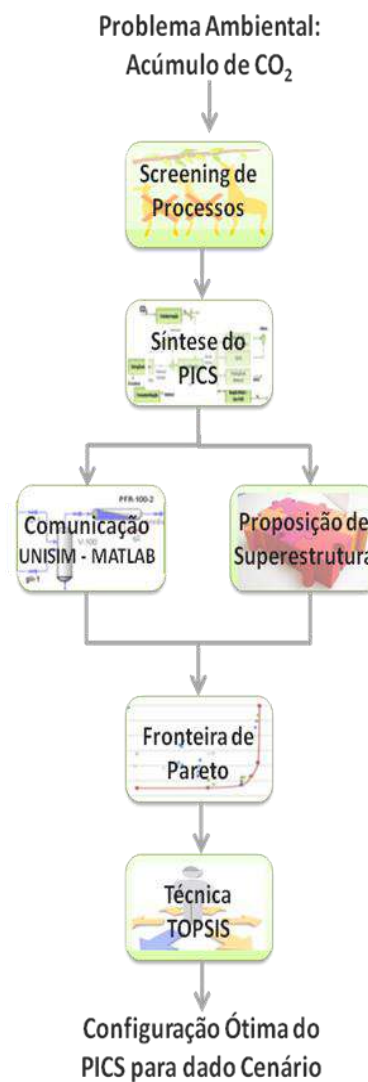


Figura 7 – Estrutura da abordagem metodológica

## **2. PÓLO INDUSTRIAL CARBONO SEQUESTRANTE (PICS)**

No contexto de seqüestro de gás carbônico e maximização da sustentabilidade buscam-se processos que reusam CO<sub>2</sub> de emissões industriais por seqüestro químico ou bioquímico. Os processos são interconectados, configurando um Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS) para posterior otimização.

A maior fração de gás carbônico que é alimentado ao PICS é biofixada, sendo o seqüestro bioquímico o primeiro processo do Pólo Industrial. Para tal, gases de combustão podem ser fornecidos à cultura de microalgas sem qualquer tratamento para concentração da corrente gasosa em CO<sub>2</sub>.

Para alguns processos seqüestrantes (do tipo químico), a pureza do gás carbônico é requerida, fazendo-se necessária a captura do gás. As tecnologias que podem ser empregadas para a captura de CO<sub>2</sub> de correntes de processo são: adsorção, separação criogênica, absorção física, absorção química e separação por membranas. O processo mais empregado para separar CO<sub>2</sub> de gases de combustão é a absorção química, já que os demais processos são pouco eficientes energeticamente para serem economicamente viáveis. Na captura, o CO<sub>2</sub> reage com um solvente líquido (soluções aquosas de etanolaminas: MEA - monoetanolamina, DEA - dietanolamina, MDEA - metil-dietanolamina, etc), sendo, portanto, mais facilmente carregado pelo mesmo, resultando em altas recuperações de CO<sub>2</sub>. Em muitos casos torna-se vantajoso trabalhar com sistemas híbridos, ou seja, associar o processo de separação por aminas e permeação com membranas (MONTEIRO *et al.* 2009a).

### **2.1. Síntese do Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS)**

Uma abordagem de Ecologia Industrial é adotada, explorando a interação dos sistemas industriais com o objetivo de minimizar o impacto ambiental da atividade econômica. Assim, integrando objetivos econômicos e objetivos ambientais, obtém-se como resultado Pólos Industriais em que os resíduos de um processo químico são utilizados como matérias-primas em processos associados (THOMAS e CALLAN, 2010).

Nesta direção, revisa-se a Literatura na busca de processos verdes para compor a estrutura de um Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS). Os processos selecionados são simulados em UNISIM DESIGN, de modo a compor uma estrutura que prevê todas as viáveis integrações mássicas e energéticas intra- e inter-processos. Os critérios adotados na seleção são: (a) é indispensável que o processo consuma CO<sub>2</sub> e/ou outro produto do próprio complexo como

reagente principal; (b) o processo deve ter rendimento apreciável para ser industrialmente viável; (c) dados necessários à simulação precisam ser bem reportados pela Literatura, e.g., constantes cinéticas, rendimentos e seletividades de reações químicas; (d) existe demanda comercial para produto principal e seu valor de mercado é apreciável. Os processos selecionados são descritos a seguir.

(a) **biomassa microalgal e produção de  $\beta$ -caroteno:** CO<sub>2</sub> é fixado bioquimicamente pelo cultivo em fotobiorreator da microalga *Dunaliella salina*. A biomassa é retirada do biorreator e o  $\beta$ -caroteno é então separado.

A produção de 100 t de biomassa algal é capaz de fixar aproximadamente 183 t de CO<sub>2</sub>. O crescimento fotossintético da microalga requer a disponibilidade de luz, gás carbônico, água, nutrientes e sais inorgânicos. Controla-se a temperatura a fim de mantê-la na faixa de operação (20 a 30°C). Assegurando tais condições, a microalga comumente dobra sua biomassa em 24h e o seu conteúdo de óleo pode exceder 70% em peso da biomassa seca. Esta forma de reuso de CO<sub>2</sub> tem sido largamente estudada e adotada industrialmente (Trident Exploration/ Menova, Circle Biodiesel and Ethanol Corporation, Aurora Biofuels, entre outras).

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Chisti (2007) e Araújo *et al.* (2008);

(b) **gaseificação da biomassa:** biomassa é oxidada por oxigênio e água à pressão atmosférica em um gaseificador operando a 1000°C para obter gás de síntese com razão CO:H<sub>2</sub> de 1:2. A fim de atingir esta especificação de composição (para aumentar o rendimento dos processos seguintes), adota-se a gaseificação de biomassa com 50% de umidade. Como o reator é adiabático, a temperatura é controlada pelo ajuste da vazão de O<sub>2</sub>.

Existem diversas possibilidades de configuração para gaseificadores, e cada uma delas resulta em rendimentos e seletividades diferentes de conversão. Simula-se o gaseificador do tipo “reator de Gibbs”, de modo que a extensão de produção de cada produto da reação é calculada pela minimização da energia livre de Gibbs (equilíbrio termodinâmico).

**Dados disponíveis:** equilíbrio termodinâmico calculado pelo UNISIM DESIGN; validação dos resultados obtidos pela comparação com dados de Olofsson *et al.* (2005);

(c) **produção de biodiesel:** lipídios (triglicerídeos de ácidos graxos como: palmítico, esteárico, oléico e linoléico) extraídos da biomassa reagem com metanol e hidróxido de sódio (NaOH) para produzir biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos. O rendimento de biodiesel alcança 96% na presença de catalisador à base de MgAl a 240°C e à pressão atmosférica. 10% em massa de glicerol são produzidos como sub-produto.

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Georgogianni *et al.* (2009);

(d) **produção de 1,2-Propanodiol (1,2-PD):** hidrogenólise de glicerol na presença de catalisador metálico (CuCr) resulta na formação de 1,2-PD. Na primeira etapa, glicerol é desidratado a acetol; então acetol é hidrogenado a 1,2-PD num reator CST. O processo apresenta um rendimento global de 87 % em condições brandas (240°C, 185°C e 1 bar, 14 bar).

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Dasaria *et al.* (2006);

(e) **produção de hidrogênio:** vapor de água reage com gás de síntese (*shift reaction*), gerando hidrogênio (H<sub>2</sub>) e CO<sub>2</sub>. Este é um clássico processo industrial, cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão disponíveis na base de dados do UNISIM DESIGN.

**Dados disponíveis:** equilíbrio termodinâmico calculado pelo UNISIM DESIGN;

(f) **produção de amônia:** o nitrogênio proveniente da gaseificação da biomassa reage com H<sub>2</sub>, gerando amônia, outro clássico processo industrial, cujos dados de equilíbrio termodinâmico estão disponíveis na base de dados do UNISIM DESIGN.

**Dados disponíveis:** equilíbrio termodinâmico calculado pelo UNISIM DESIGN;

(g) **produção de uréia:** amônia reage com CO<sub>2</sub> para produzir uréia, atingindo uma conversão de 78% de uréia em relação ao CO<sub>2</sub> alimentado à temperatura de 250°C e pressão de 400 bar.

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Baal and Lemmen (2003);

(h) **produção de metanol:** CO e H<sub>2</sub> reagem sob alta pressão (75 bar) e temperaturas entre 210°C e 290°C (entrada e saída do reator, respectivamente) para formar metanol. Adicionalmente, mantendo a corrente de saída do reator com concentração molar de 7% de metanol, consegue-se uma conversão de CO<sub>2</sub> mais alta por passe, na faixa de 90 a 97%, dependendo da qualidade do gás de alimentação do processo e da razão de reciclo.

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Nouri and Tillman (2005);

(i) **conversão de metanol a olefinas (methanol-to-olefins, MTO):** metanol é convertido em olefinas leves (etileno e propileno) com um rendimento de 95% empregando-se H-SAPO-34 como catalisador da reação a 352°C e pressão atmosférica. Os rendimentos de etileno e propileno obtidos são de 30% e 50%, respectivamente.

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Wei Wang *et al.* (2005);

(j) **conversão de gás de síntese a DME e à olefinas (syngas to dimethyl-ether to olefins, SDTO)**: este processo é uma modificação do processo MTO, proposto por Cai *et al.* (1995). Primeiramente, gás de síntese é convertido a dimetil-éter (DME) com rendimento de 90,35% usando-se catalisador metálico (Cu-Zn-Al + H-MHd) fixado em leito catalítico de reator PFR a 265°C e 40 bar. Então, o DME é totalmente convertido a hidrocarbonetos num reator PFR com leito catalítico modificado (SAPO-34) a 450°C e pressão atmosférica. A vantagem da rota SDTO em relação à MTO é a obtenção de um maior rendimento global da transformação de gás de síntese em olefinas.

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Cai *et al.* (1995);

(k) **síntese Fisher-Tropsch (FT)**: a reação de FT é modelada de acordo com o modelo de Anderson–Schultz–Florey (ASF). Gás de síntese com razão de H<sub>2</sub>/CO igual a 2 é alimentado a um reator PFR, operando a 20 bar e 220 °C. A probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarboneto é otimizada para maximizar a seletividade da reação de FT para olefinas leves.

**Dados disponíveis:** modelagem da reação apresentada por Trepanier *et al.* (2009);

(l) **produção de Óxido de Etileno (OE)**: etileno e oxigênio são alimentados em proporção equimolar a um reator do tipo PFR a 132°C para produzir OE, usando catalisador de prata (Shell Westhollow Silver). A temperatura de saída do reator é de 490°C, alcançando uma conversão de 80,9%. Os subprodutos obtidos são dióxido de carbono e água. Mantém-se a pressão de alimentação a 17 bar, com queda de pressão de 3 bar. Metano é adicionado a fim de evitar a formação de misturas explosivas de hidrocarbonetos e oxigênio no reator.

**Dados disponíveis:** dados cinéticos apresentados por Coombs *et al.* (1997);

(m) **produção de DMC (dimetil carbonato) a partir de OE**: o óxido reage com CO<sub>2</sub>, formando carbonato de etileno (CE) instantaneamente a 180°C e 60 bar em um reator do tipo PFR. Metanol e CE são alimentados à unidade de produção de dimetil carbonato (DMC), uma unidade de destilação reativa, onde a conversão é limitada à faixa de 50 a 80% pelo equilíbrio da reação a 180°C e 50 bar. DMC e etilenoglicol (EG) são formados como produtos do processo.

**Dados disponíveis:** dados cinéticos apresentados por Cui *et al.* (2004); dimensionamento e otimização dos equipamentos por Monteiro *et al.* (2009b);

(n) **produção de DMC a partir de uréia**: metanol e uréia reagem formando metil carbamato, que então reage com metanol para gerar DMC e NH<sub>3</sub> a 180°C com rendimento de 45%.



**Dados disponíveis:** dados cinéticos apresentados por Wang *et al.* (2007); dimensionamento e otimização dos equipamentos por Monteiro *et al.* (2009b);

(o) **produção de Carbonato Glicerol (CG):** DMC reage com glicerol para formar CG. Glicerol e DMC são alimentados, em condições ambientes de temperatura e pressão, ao reator de CG à razão equimolar, resultando em uma conversão de 98%. Então, CG é retificado à pureza de 99,8%.

**Dados disponíveis:** coeficientes técnicos de Rokicki *et al.* (2005).

O resumo dos reagentes, produtos e referências dos 15 processos integrantes do PICS é mostrado na Tabela 2. O processo se configura como entrada principal de CO<sub>2</sub> no PICS.

Tabela 2 – Resumo do PICS

Processo	Referência	Reagentes	Produtos
a. Cultivo de D. salina	Chisti (2007)	CO <sub>2</sub> , nutrientes	biomassa, beta-caroteno, O <sub>2</sub>
b. Gaseificação de Biomassa	Olofsson <i>et al.</i> (2005)	biomassa, O <sub>2</sub>	Gás de Síntese, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , vapor
c. Produção de Biodiesel	Georgogianni <i>et al.</i> (2009)	biomassa, MetOH	Biomassa residual, biodiesel, glicerol
d. Produção de 1,2-PD	Dasaria <i>et al.</i> (2006)	glicerol, H <sub>2</sub>	1,2-PD, água
e. Produção de Hidrogênio	Monteiro <i>et al.</i> (2009)	Gás de Síntese	H <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>
f. Produção de Metanol	Nouri e Tillman (2005)	Gás de Síntese	Metanol
g. Produção de Amônia	Monteiro <i>et al.</i> (2009)	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Amônia
h. Produção de Uréia	Baal e Lemmen (2003)	NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>	Uréia
i. MTO	Wei Wang <i>et al.</i> (2005)	Metanol	metano, etano, etileno, propano, propileno, butanos, butenos, hidrocarbonetos maiores, água, CO <sub>2</sub>
j. SDTO	Cai <i>et al.</i> (1995)	Gás de Síntese	
k. FT	Cai <i>et al.</i> (1995)	Gás de Síntese	
l. Produção de EO	Coombs <i>et al.</i> (1997)	etileno, O <sub>2</sub>	Óxido de Etileno
m. Produção de DMC por EO	Cui <i>et al.</i> (2004)	EO, CO <sub>2</sub> , MetOH	DMC, Etileno Glicol
n. Produção de DMC por Uréia	Cui <i>et al.</i> (2004)	uréia, MetOH	DMC, Amônia
o. Produção de CG	Rokicki <i>et al.</i> (2005)	DMC, glicerol	Carbonato de Glicerol

A Figura 8 apresenta o diagrama esquemático de integração entre os módulos do PICS proposto, onde os processos químicos e bioquímicos se interligam para a produção de diversos produtos a partir da alimentação de uma corrente rica em CO<sub>2</sub>. Considera-se o seqüestro bioquímico de dióxido de carbono pelo cultivo de microalgas, seguido da gaseificação de biomassa para obtenção de gás de síntese e/ou da produção de biodiesel, intensificada com vistas a processos químicos que aproveitem os resíduos da extração (biomassa residual) e

transesterificação (glicerol) para gerar compostos químicos consumidos em larga escala - *commodities*. Deseja-se dimensionar o PICS proposto de modo a consumir o volume de CO<sub>2</sub> disponível estimado para seqüestro (80 milhões de toneladas por ano em 2020) e atender à demanda do mercado para os *commodities* produzidos, quando possível. Assim, a oferta de CO<sub>2</sub> é a quantidade máxima que pode ser processada no PICS e a demanda é o limite máximo para a produção de dado composto.

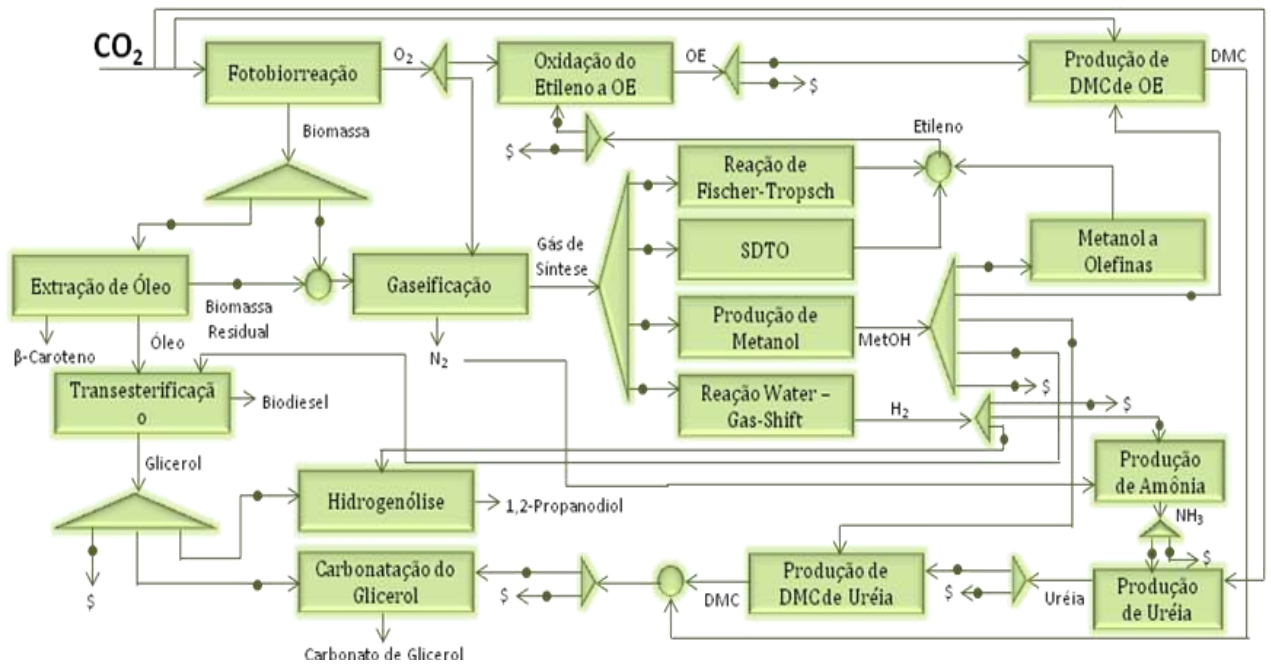


Figura 8 - Diagrama esquemático da superestrutura dos módulos do PICS

Deseja-se identificar a configuração ótima do PICS, encontrando a mais sustentável alocação de CO<sub>2</sub> no sistema, e definir a respectiva condição de operação. Para tal, empregam-se métricas que analisam a sustentabilidade associada à determinada configuração. São inúmeras as variáveis que afetam a operação do Pólo. Logo, a otimização do PICS se apresenta como um problema multivariável, cuja especificação é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificação do problema

Dados	Encontrar
✓ Temperaturas e pressões das correntes de processo	✓ Configuração dos módulos que formam o PICS
✓ Taxas de reação para as reações de cada módulo	✓ Vazões das correntes de entrada em cada módulo, definidas pelos parâmetros dos divisores de correntes
✓ Eficiências das unidades de separação, dos trocadores de calor, das bombas, dos compressores e demais equipamentos	✓ Produtos obtidos e suas vazões
	✓ Dimensionamento dos equipamentos
	✓ Demanda energética de cada módulo

### 3. ECONOMIA AMBIENTAL

Na investigação da alocação ótima de CO<sub>2</sub>, emitido industrialmente, em um Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS), tem-se um inerente conflito entre os objetivos da otimização (maximizar o lucro e minimizar o impacto ambiental). Diante deste conflito, faz-se necessário alcançar o equilíbrio do problema, representado pela solução de maior sustentabilidade.

Na busca de um compromisso sustentável, objetivos ambientais usualmente são restringidos pelos recursos econômicos disponíveis. Neste sentido, Thomas e Callan (2010) afirmam que é necessário considerar todos os recursos econômicos disponíveis para a redução de problemas ambientais (custo do benefício ambiental) na etapa de gerenciamento do risco. Para isso, os autores apresentam o conceito de custo-efetividade para uma análise preliminar de um processo, baseado na ponderação entre custo e benefício ambientais. Este tipo de análise é menos profunda, sendo requerido menor esforço e tempo.

Os autores apontam que um procedimento para a análise de risco, quando os riscos de um empreendimento são qualitativa e quantitativamente avaliados com o objetivo de determinar a relação entre impactos ambientais e os efeitos à saúde humana, é requerido para o mapeamento do risco. Depois de analisado, é necessário responder ao risco de maneira efetiva.

Um processo de decisão baseado na avaliação das alternativas existentes para solucionar o risco ambiental, chamado de gerenciamento de risco, é então aplicado. Nesta etapa, dois critérios econômicos podem ser adotados: eficiência alocativa e custo-efetividade. Eficiência alocativa é a medida do benefício ou utilidade devido à proposta ou atual distribuição de recursos ambientais. Custo-efetividade, por sua vez, é uma forma de análise econômica que compara os custos e efeitos relativos de duas ou mais alternativas de ação (THOMAS e CALLAN, 2010).

Estas estratégias de gerenciamento de risco consideram o nível de risco estabelecido, os benefícios sociais e o custo de implementação de uma dada solução. No entanto, a redução de risco é freqüentemente imposta às Indústrias por meio de leis ambientais, de modo que os benefícios sociais são então pré-definidos. Neste caso comum, o gerente de risco pode aplicar o conceito de custo-efetividade com outro objetivo: selecionar uma solução técnica para alcançar determinado nível de risco. Aplicada à seleção final de uma rota química a ser implementada para seqüestro de CO<sub>2</sub>, a custo-efetividade considera o custo e o benefício ambiental (resultante do nível de risco estabelecido).

Esta metodologia para obtenção de ferramentas de decisão baseada no conceito de custo-efetividade e comparação de alternativas sustentáveis para reuso de CO<sub>2</sub> é satisfatória apenas quando se tem determinado o limite de impacto ambiental para dado processo, e este é restrição para a otimização da lucratividade. Outra perspectiva é a formulação de um problema multiobjetivo em que a sustentabilidade é alcançada como um compromisso entre o impacto ambiental e o lucro. O objetivo do presente trabalho é encontrar este compromisso. Para tal, apresentam-se: métricas de lucratividade, impacto ambiental, e sustentabilidade; e a Fronteira de Pareto.

A Figura 9 mostra como as métricas se conectam para orientar a busca da solução ótima. A partir da quantificação do lucro e impacto ambiental, pode-se analisar a funções agregando-as pela função sustentabilidade ou pelo tratamento multiobjetivo da Fronteira de Pareto.

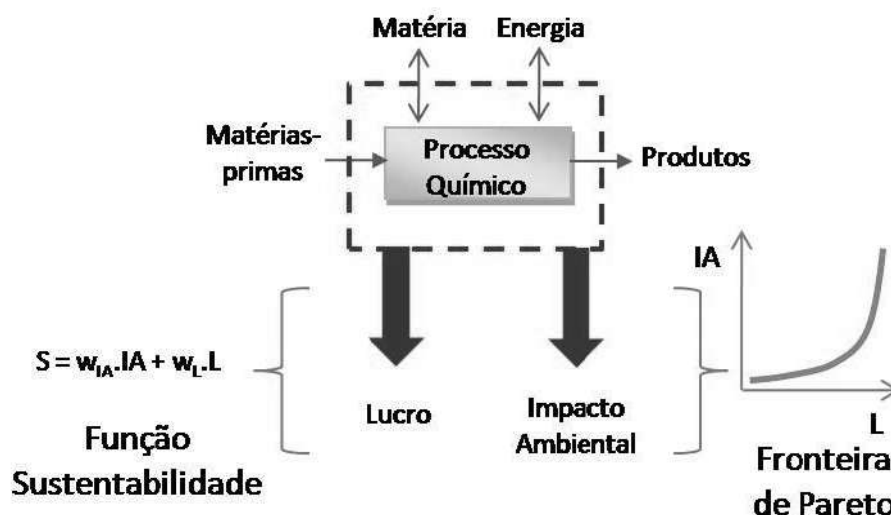


Figura 9 – Abordagens das Funções Objetivo

### 3.1. O Objetivo Econômico: Maximizar o Lucro, $L_j$

O lucro engloba a receita do empreendimento, o custo operacional (OPEX) e capital (CAPEX). A relação entre a função lucro e estes fatores depende de vários parâmetros econômicos. Portanto, é necessário adotar correlações para o cálculo da lucratividade. Apresentam-se aqui as equações adotadas.

Calcula-se a lucratividade anualizada do módulo  $j$  pela Equação 1, proposta por Perlingeiro (2005). Tal equação tem por base taxas de 50% para o Imposto de Renda e de 15% para Retorno com Risco.

$$L_j(x) = [0,48 \text{ Receita}_j - 0,54 \text{ ISBL}_j - 0,68 (C_{\text{Matérias-Primas}} + C_{\text{Utilidades}})_j] \quad (1)$$

onde a **Receita<sub>j</sub>** (\$/ano) decorre da venda dos produtos e o **ISBL<sub>j</sub>** (\$/ano) é o custo dos equipamentos do processo **j**. O custo operacional é composto pelos custos de matérias-primas e de utilidades, expressos em dólares por ano.

Os preços dos compostos químicos (produtos e matérias-primas) presentes no PICS são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Custo de produtos e matérias-primas

Composto	Preço (USD/kgmol)	Referência
Biomassa	10,45	DAERSUT, 2010
β-caroteno	3221,28	Valor Estimado
Biodiesel	312,32	Local Energy, 2010
Glicerol	56,85	ICIS, 2008
Propanodiol	130,86	Ren <i>et al.</i> , 2006
Etileno glicol	53,55	ICIS, 2008
DMC	108,08	Jetro, 2010
Óxido de Etileno	46,63	ICIS, 2009
Pentenos	80,65	Valor Estimado
Butenos	64,53	Valor Estimado
Propano	51,42	Princeton, 2006
Propileno	45,92	ICIS, 2008
Etano	13,53	Ren <i>et al.</i> , 2006
Etileno	19,79	ICIS, 2009
Metano	0,10	EIA, 2010
Metanol	8,35	ICIS, 2009
Carbonato de Glicerol	177,14	Valor Estimado
Hidrogênio	0,41	White Martins, 2010
Oxigênio	2,75	White Martins, 2010
Nitrogênio	4,30	White Martins, 2010
Pentano	82,97	Valor Estimado
Nutrientes	20,00	Valor Estimado
CO <sub>2</sub>	-0,31	Point Carbon, 2010
Amônia	7,87	ICIS, 2009
Uréia	15,50	ICIS, 2008
Óxido de Propileno	119,08	ICIS, 2008
Carbonato de Etileno	10,15	Jetro, 2010

O ISBL de cada equipamento é avaliado a partir das correlações de Douglas (1988), exceto para a estimativa do ISBL da planta de produção da uréia, quando o ISBL é obtido de valores reportados por van Baal e Lemmen (2003). As correlações usadas são mostradas na

Tabela 5. Os cálculos consideram que o PICS opera 7200h/ano; o índice de Marshall e Swift (M&S) usado é 1399, referenciando o ano de 2007.

Tabela 5 - Custo de equipamentos (Douglas, 1988) e utilidades.

Custo de Equipamentos e Utilidades
Trocadores de Calor $C$ $F_C = 0,85$ A= área de transferência de calor, ft <sup>2</sup>
Compressores de gás (tipo centrífugo) $C = \frac{M\&S}{208} 517,5Pot^{0,82} \cdot 3,26$ Bhp = potência do compressor, bhp
Vasos de Pressão, Colunas e Reatores $C = \frac{M\&S}{208} 101,9D^{1,066}H^{0,802}(2,18 + F_C)$ $1 < F_C < 2,5$ D= diâmetro, ft H= altura, ft
Internos das Colunas de Destilação $C = \frac{M\&S}{208} 4,7D^{1,55}H \cdot F_C$ $F_C = 1$ D= diâmetro, ft H= altura, ft
Bombas: 30.000.000 <sup>(*)</sup>
Vapor: US\$ 6,98 / t
Água: US\$ 6,90.10 <sup>-3</sup> / m <sup>3</sup>
Energia Elétrica: US\$ 0,43 / kWh

<sup>(\*)</sup> custo estimado

Apesar da utilização do índice M&S, a defasagem de 22 anos entre a proposição das correlações de Douglas (1988) e o presente trabalho poderia gerar estimativas de ISBL distantes do custo atual. Turton *et al.* (2009) apresentam fatores para avaliação do custo de equipamentos ajustadas pela Equação 2.

$$\log_{10}(C) = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^3 \quad (2)$$

onde A é o parâmetro relacionado à capacidade do equipamento; K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub> e K<sub>3</sub> são constantes que dependem do tipo de equipamento em estudo. Comparam-se as correlações de Douglas (1988) e Turton *et al.* (2009) para avaliação do custo de um trocador na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação de estimativas para custo de equipamentos

<b>Equipamento: trocador de calor</b>	
Tipo: Casco-tubo	
Área (m <sup>2</sup> ) = 577	
Tubos:	Temperatura máxima = 35°C Pressão = 2,5 bar Material = Aço carbono
Casco:	Temperatura máxima = 72°C Pressão = 79,5 bar Material = Aço carbono
Custo Instalado (US\$)	
	Turton <i>et al.</i> (2009): US\$ 414.720
	Douglas (1988): US\$ 456.849

Como exemplificado pela Tabela 6, apesar da defasagem de mais de duas décadas, os procedimentos apresentados para análise de custo se distanciam em apenas 10%. A comparação se estendeu aos outros equipamentos, e suporta a decisão de adotar as correlações de Douglas na estimativa preliminar de custo de equipamentos durante a fase de estudo de viabilidade do projeto, necessária para a escolha da melhor alternativa de processo dentre as diversas opções.

Calculados os CAPEX para diversas capacidades de operação de cada módulo, tem-se um grupo de pontos que permite a modelagem do CAPEX dependendo da nova capacidade. Modela-se o custo de instalação dos equipamentos de cada módulo  $j$ , obtido em simulações, pela relação da Equação 3 (Turton, 2009). O atributo de custo utilizado na relação é a capacidade do equipamento, representada por  $A_j$ .

$$ISBL_j = ISBL_{j0} \left( \frac{A_j}{A_{j0}} \right)^{n_j} \quad (3)$$

onde o expoente de custo  $n_j$  é ajustado para cada módulo  $j$ .

### 3.2. O Objetivo Ambiental: Minimizar o Impacto Ambiental, $IA_j$

Outro objetivo na maximização da sustentabilidade de um processo é a minimização do impacto ambiental. Apesar de a quantificação deste ainda não apresentar uniformidade na Literatura, adota-se o algoritmo WAR GUI para tal. Apresentam-se as categorias de impacto

ambiental material e como a eficiência energética é importante para alcançar o menor impacto ambiental energético; resultando no impacto total de um processo.

As influências de um dado processo no meio ambiente estão relacionadas à troca de material e energia entre o processo e o meio através de suas fronteiras, como representado pela Figura 10.

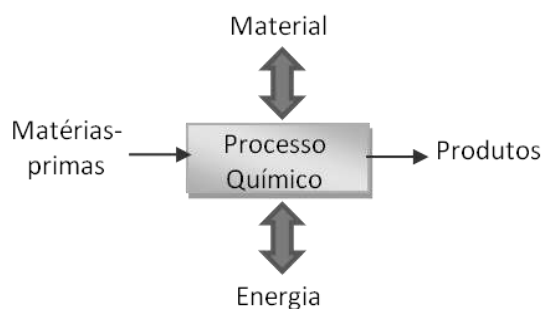


Figura 10 – Representação da troca de matéria e energia

Pode-se avaliar o ciclo de vida de determinado composto químico separando-o em diferentes fases. A separação entre as fases do ciclo de vida de um produto não é evidente e depende não apenas do produto, mas dos processos e das indústrias em questão. Uma forma eficiente de seccionar um ciclo de vida é utilizar o conceito de domínios. Nesta abordagem, tomada uma empresa como base, todas as etapas necessárias à obtenção das matérias-primas utilizadas pela mesma pertencem ao domínio da pré-produção (*cradle-to-gate*). As etapas que ocorrem dentro da empresa constituem o domínio da produção (*gate-to-gate*). E, finalmente, as etapas de entrega do produto ao cliente, utilização e descarte final pertencem à pós-produção (*gate-to-grave*). Ao ciclo completo, denomina-se *cradle-to-grave* (MONTEIRO *et al.*, 2009a).

No presente trabalho, adota-se o domínio “*gate-to-gate*”, de modo que o impacto ambiental dos recursos empregados antes de entrar no PICS e sua disposição final não são considerados. Assim, o impacto ambiental de um processo químico envolve as matérias aplicadas e o consumo de energia, como mostrado na Equação (4). O valor de  $IA_j$  é tão maior quanto maior é a agressividade da operação do módulo para o meio ambiente, dado pelo somatório do impacto ambiental relacionado à troca de material ( $IAm_j$ ) e o impacto ambiental relacionado à utilização de energia ( $IAe_j$ ) de um dado módulo  $j$ . Neste trabalho, os índices para a quantificação do impacto ambiental são obtidos na base de dados do software WAR GUI (EPA).

$$IA_j(x) = IAm_j + IAe_j \quad (4)$$



O desempenho ambiental de processos é avaliado por métricas de impacto ambiental propostas por Young *et al.* (2000), em categorias de impacto listadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Categorias de Impacto Ambiental

Categoria		Descrição
HTPI	potencial de toxicidade para o homem por ingestão	Aproximado pelo inverso do valor LD50, dose letal para 50% dos indivíduos testados de determinada espécie
HTPE	potencial de toxicidade para o homem por exposição	Aproximado pelo inverso do valor da TLV, limite da concentração permitida à exposição contínua
TTP	potencial de toxicidade terrestre	Definido como o fator de biodegradabilidade
ATP	potencial de toxicidade aquática	Meia-vida atmosférica, obtida pela constante de Henry
GWP	potencial de aquecimento global	Referencia mudanças climáticas devido ao acúmulo de compostos químicos que absorvem o calor solar
ODP	potencial de esgotamento do ozônio	Considera o esgotamento da camada de ozônio causado pelas emissões de CFC's e halogênios
PCOP	potencial de oxidação fotoquímica	Expressa o equivalente potencial de formação de ozônio em relação à substância referência, etileno
AP	potencial de acidificação	Considera a liberação de equivalentes de [H <sup>+</sup> ] na atmosfera, água ou solo

O algoritmo WAR (*Waste Reduction Algorithm*) é adotado para efetuar os balanços de impactos ambientais potenciais (*Potential Environmental Impact*, PEI) representados pelas Equações (5). Nesta,  $\varphi_{ic}$  corresponde ao índice normalizado da categoria  $c$  para o componente  $i$ ,  $P_{ij}$  a vazão de saída do componente  $i$ , e  $E_{ij}$  a vazão de alimentação do componente  $i$  no processo  $j$ . A normalização do índice considera todos os componentes, sendo a razão entre o índice do componente  $i$  na categoria  $c$  e a média dos índices de todos os componentes na mesma categoria, como apresentado na Equação (6). Assim, obtém-se o impacto ambiental material do módulo  $j$ .

$$IAM_j(x) = \sum_i^k \varphi_{ic} (P_{ij} - E_{ij}) \quad (5)$$

$$\varphi_{ic} = \frac{\text{índice } ic}{\langle \text{índice } i \rangle_c} \quad (6)$$

O calor necessário aos processos geralmente é obtido pela queima de combustíveis fósseis, emitindo poluentes como NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO<sub>2</sub>. Portanto, o impacto ambiental energético pode ser aproximado pelo somatório da Equação 7.

$$IAe_j(x) = I_{gn} \cdot \sum_k q_k \quad (7)$$

Esta Equação, o impacto ambiental da água de resfriamento é desprezado, não há energia residual no PICS (toda a energia é consumida) e os sólidos residuais são de fácil tratamento, como por exemplo, as cinzas (LI *et al.*, 2009). Assim, obtém-se o impacto ambiental energético do módulo  $j$ , onde a energia necessária ao processo  $j$  é calculada pelo somatório das correntes de

calor  $q_k$  empregadas no módulo e  $I_{gn}$  é o fator de impacto ambiental energético, assumindo-se gás natural na geração de energia.

No presente trabalho, a avaliação do ciclo de vida do carbono, através da quantificação do impacto ambiental, considera a resultante do seqüestro de CO<sub>2</sub> realizado pelo PICS e das correntes de poluentes emitidas para geração de energia. Segundo Li *et al.* (2009), para a utilização de gás natural como combustível, 1,47.10<sup>-4</sup> kg de CO<sub>2</sub> são gerados durante a produção de 1 kJ de energia.

Apesar de o PICS reusar CO<sub>2</sub> para crescimento de biomassa e outras reações, CO<sub>2</sub> é gerado em algumas reações e na obtenção de energia. Portanto, é possível que algumas soluções produzam configurações com geração global de CO<sub>2</sub>. Tais soluções são ignoradas, por violarem a premissa básica de se obter um pólo industrial carbono-sequestrante (PICS).

### 3.3. O Compromisso: Função Sustentabilidade, $S_j$

A otimização da sustentabilidade pode ser tratada como um problema com um único objetivo: maximização do lucro sujeita a restrições ambientais. Uma alternativa mais adequada é a representação da função objetivo a ser maximizada como um balanço entre o lucro,  $L(x)$ , e o negativo do impacto ambiental,  $IA(x)$ , de forma que a função sustentabilidade de cada módulo pode ser definida como a diferença ponderada entre os módulos do lucro e do impacto ambiental, como apresentado na Equação 8 (MONTEIRO *et al.*, 2009).

$$S_j(x) = \omega_L L_j(x) - \omega_{IA} IA_j(x) \quad (8)$$

onde  $S_j$  é a função sustentabilidade para o módulo  $j$ ;  $L_j$  é o lucro para a operação do módulo  $j$ ;  $IA_j$  é o impacto ambiental para dada operação do módulo  $j$  e  $\omega_k$  é o peso associado à função  $k$ .

Esta estratégia converte o problema multiobjetivo em um problema de um objetivo apenas, a maximização da função sustentabilidade. No contexto de simulação em ambiente UNISIM DESIGN, esta mudança é fundamental porque permite lidar com a otimização pelas ferramentas já disponíveis no *software*. Para a simulação e conseqüente otimização em ambiente MATLAB, tal estratégia é necessária quando métodos de otimização mono-objetivos são adotados, e.g., na utilização do método Simplex (Nelder & Mead, N&M) pela função *fminsearch*, ferramenta de otimização disponível no *software*.

Como a sustentabilidade é definida pela diferença entre duas funções, os pesos associados a cada função podem ser definidos de modo a compensar eventuais diferenças de ordem de

grandeza, evitando que o valor de uma função domine sobre outra. Se há um compromisso entre o lucro e o impacto ambiental, então o valor da razão  $\omega_P/\omega_{EI}$  é relevante para a otimização porque define o cenário de otimização. Desta forma, se a razão  $\omega_P/\omega_{EI}$  tende a zero, o cenário considera apenas o aspecto ambiental do processo, buscando a minimização do **IA** apenas. Caso a razão  $\omega_P/\omega_{EI}$  tenda ao infinito, aborda-se apenas a questão econômica na otimização, e a solução ótima é dada pelo lucro máximo, normalmente sem qualquer compromisso com o meio ambiente. Portanto, variando-se a razão  $\omega_P/\omega_{EI}$ , pode-se determinar a importância relativa dada a cada função e os pontos sobre a Fronteira de Pareto são encontrados.

Apesar de a estratégia de agregar os objetivos da otimização ser aplicada em algumas situações para permitir a utilização dos recursos computacionais citados anteriormente, as otimizações apresentadas no presente trabalho são do tipo multiobjetivo pelo conceito de Dominância de Pareto.

### 3.4. A Dominância de Pareto: uma Abordagem Multiobjetivo

O conceito de Dominância de Pareto tem sido largamente adotado industrialmente como ferramenta de síntese na escolha de processos. A decisão pode ser tomada pela articulação da preferência dos diferentes objetivos, a partir da Fronteira de Pareto. Parashar e Bloebaum (2006) ressaltam a importância da abordagem de problemas com dois ou três objetivos pelo Conceito de Pareto, já que as soluções são facilmente visualizadas pelos tradicionais gráficos de duas ou três dimensões.

Matematicamente, segundo Cai *et al.* (2009), uma solução  $x_1$  pode ser considerada dominante sobre  $x_2$ , pelo conceito de dominância de Pareto, se e apenas se duas condições forem atendidas simultaneamente:

- a)  $x_1$  não é uma solução pior que  $x_2$  em todos os objetivos  $k$ ,  $f_k(x_1) \leq f_k(x_2)$ ;
- b)  $x_1$  é uma solução estritamente melhor que  $x_2$  em pelo menos um objetivo,  $f_k(x_1) < f_k(x_2)$ ;

No presente trabalho, os dois objetivos são maximizar o lucro e minimizar o impacto ambiental. Portanto, a solução  $x_1$  será dominante sobre  $x_2$  se apresentarem o mesmo valor para a função lucro, mas  $x_1$  apresentar menor impacto ambiental que  $x_2$ , conforme a Equação 9. De modo análogo, caso ambas as soluções possuam mesmo impacto ambiental,  $x_1$  será dominante se apresentar maior lucratividade.

$$L(x_1) = L(x_2) \text{ e } IA(x_1) < IA(x_2) \tag{9}$$

De acordo com a extensão das integrações de matéria e energia, dadas pelos misturadores e divisores de correntes, o lucro e o impacto ambiental são afetados de maneiras diferentes. Dependendo do estado em que se encontra o PICS, uma modificação nos parâmetros operacionais pode levar a um estado mais lucrativo, mas que também implique em maior impacto ambiental. Em outras situações, o aumento da lucratividade pode ser obtido de modo a diminuir o impacto ambiental. Dessa forma, a configuração do PICS define se a solução estará sobre a Fronteira de Pareto e onde.

Os resultados obtidos após otimização do PICS podem ser analisados segundo o Conceito de Pareto. Exemplifica-se esta análise graficamente, como mostrada na Figura 12.

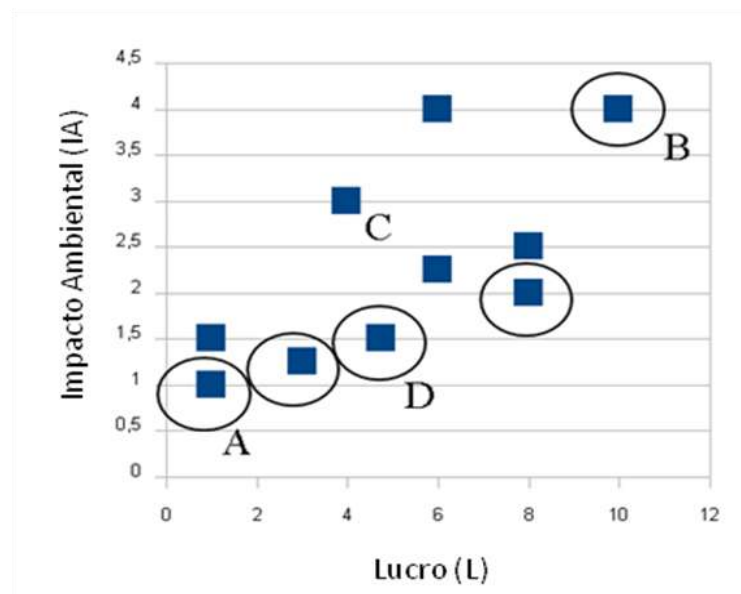


Figura 11 – Soluções dominantes de Pareto

A solução “A” representa o mínimo IA, enquanto a solução “B” representa o máximo lucro do intervalo de busca adotado. No entanto, “A” apresenta o mínimo lucro e “B” apresenta o máximo IA. Faz-se necessário priorizar os objetivos de modo a escolher entre estas alternativas. A relação entre as soluções “C” e “D” já é diferente: ambas apresentam o mesmo lucro, mas o impacto ambiental de “C” é maior. Temos que a solução “D” é claramente melhor, o que faz dela uma solução dominante sobre “C”. No exemplo, as soluções “A”, “B” e “D” são soluções dominantes, e configuram a Fronteira de Pareto obtida. Nota-se que a Fronteira desenhada após algumas otimizações não necessariamente é a verdadeira para o problema em questão. Para a escolha da alternativa que atende às necessidades do cenário econômico-ambiental de otimização, o presente trabalho apresenta e aplica uma técnica de ordenação de alternativas.

## 4. SIMULAÇÃO E ESFORÇO COMPUTACIONAL

Para a análise das funções objetivo de uma determinada configuração do PICS, devem-se informar os valores para seus parâmetros de dimensionamento (volume dos equipamentos, composição das correntes, carga energética das operações, entre outros). Tais informações são obtidas na simulação de determinada operação do PICS, através da determinação das condições das correntes e equipamentos. A simulação é conduzida no simulador profissional UNISIM DESIGN, sendo a etapa limitante para a otimização do PICS devido ao elevado esforço computacional. Duas metodologias são propostas para a otimização do Pólo (Metodologia I – Comunicação UNISIM-MALAB, e Metodologia II – Superestrutura S-PICS), sendo que a escolha dependerá da complexidade de simulação do PICS em estudo.

Casavant and Côtè (2004) reiteram os benefícios de se aplicar a simulação de processos químicos à síntese de ecossistemas industriais, afirmando ser uma prática que permite “a síntese de trocas de material e tratamento de resíduos integrados a fim de reduzir o impacto ambiental; síntese de redes de trocadores de calor que maximizam a eficiência energética; e a síntese de processos que conservam o uso de matéria, reduzindo perdas”.

Portanto, adota-se a simulação em ambiente UNISIM DESIGN (Honeywell) na síntese detalhada e rigorosa dos processos integrantes do PICS. A partir dos dados obtidos na Literatura, aplicam-se conceitos de Engenharia de Processos, mais especificamente Engenharia Verde, na conexão dos equipamentos de reação, troca térmica e separação que reproduzem os resultados encontrados.

Para tecnologias com dados cinéticos disponíveis na literatura, modelam-se as reações envolvidas utilizando tais dados, e reatores do tipo PFR e CSTR são dimensionados, e empregam-se modelos termodinâmicos rigorosos. Nos casos de tecnologias em que apenas dados de conversão, rendimento ou equilíbrio foram encontrados na literatura, modelos de reatores de conversão ou equilíbrio do pacote de modelos UNISIM DESIGN são adotados. Apesar da simulação dos reatores de conversão apresentar rigor termodinâmico, o uso de tais reatores não permite a avaliação dos efeitos de variações de temperatura e pressão sobre a reação, o que reduz a qualidade da otimização do processo. Reatores do tipo de equilíbrio (reatores de Gibbs) permitem a avaliação dos efeitos de variações de temperatura e pressão sobre a reação, mas ignoram a cinética da reação, e.g., a limitação de tempo de residência.

A demanda de utilidades é calculada para todas as operações unitárias de cada processo e integração energética é adotada. Trocadores de calor dedicados são instalados entre os

equipamentos quando a integração energética intra-processo (envolvendo correntes de um mesmo processo) é possível. Adicionalmente, como proposto por Bulasara *et al.* (2008), integração energética inter-processos (envolvendo correntes de módulos diferentes) é calculada considerando que as utilidades (correntes de água de resfriamento e vapor) são conectadas a um integrador energético, maximizando assim a eficiência de integração energética.

Produtos e matérias-primas não reagidos são tratados em unidades de separação, normalmente compostas por trens de colunas de destilação. As operações de separação são rigorosamente simuladas e dimensionadas para atender a especificação de pureza, normalmente adotada em 99%. Para as operações criogênicas, considera-se o Ciclo de Carnot como aproximação dos ciclos adotados industrialmente. Portanto, simula-se a separação com o modelo de coluna de destilação (não-criogênica) do UNISIM DESIGN, calcula-se o Coeficiente de Desempenho (COP - *Coefficient of Performance*) para o ciclo de cada coluna criogênica, o que permite a quantificação da energia elétrica necessária à liquefação no topo da coluna. Adiciona-se ao ISBL o custo de instalação da turbina e do compressor requeridos à operação.

Apresentam-se duas metodologias de simulação avaliadas para obtenção da Fronteira de Pareto do PICS. Um dos pontos em comum das metodologias é a simulação rigorosa da síntese dos processos a partir dos dados obtidos na literatura. Cada qual emprega um meio para reduzir o esforço intangível da otimização rigorosa de todo o PICS em ambiente UNISIM DESIGN a um nível realizável. A Figura 12 apresenta as metodologias num fluxograma esquemático.

A metodologia I, COMUNICAÇÃO UNISIM-MATLAB, consiste nas seguintes etapas: (a) simulação rigorosa de cada processo em ambiente UNISIM DESIGN; (b) simplificação dos modelos das operações unitárias, adotando os coeficientes técnicos obtidos na simulação rigorosa; (c) conexão dos módulos simplificados num PICS em ambiente UNISIM DESIGN; (d) chamadas da simulação para a otimização em ambiente MATLAB, através da comunicação entre os softwares.

Na metodologia II, SUPER-ESTRUTURA PICS (S-PICS), adotam-se os seguintes passos: (a) simulação rigorosa de cada processo em ambiente UNISIM DESIGN; (b) obtenção de modelos lineares que representem as respostas da simulação rigorosa às variáveis de entrada de cada processo; (c) trocas de matéria e energia da S-PICS pela interconexão dos módulos por misturadores e separadores de correntes em ambiente MATLAB; (d) otimização da S-PICS a partir do modelo matemático implementado.

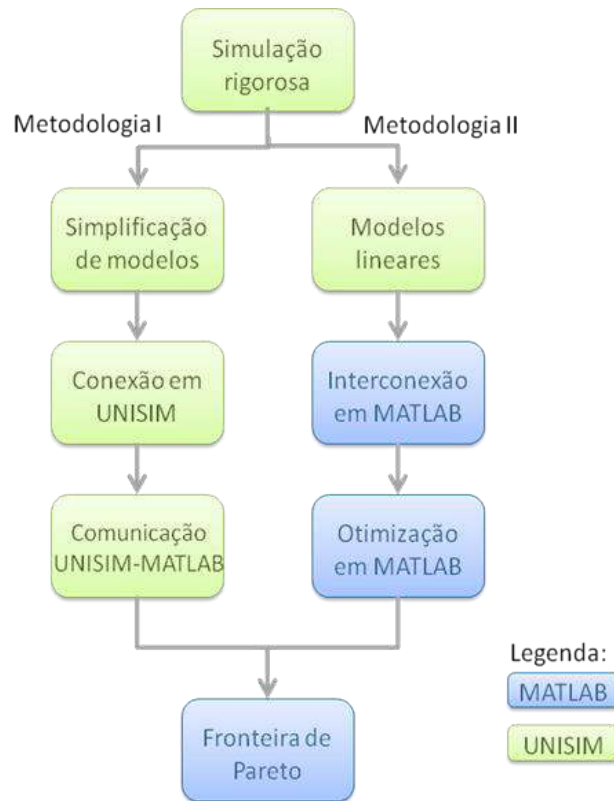


Figura 12 – Metodologias de simulação avaliadas

Cada processo é entendido como um módulo do PICS. Variáveis de operação (pressão, temperatura, volume de equipamentos) são otimizadas para maximizar o rendimento do produto principal de cada módulo. Destaca-se que o problema envolve 228 correntes de processo, 115 equipamentos de processo, 15 correntes de reciclo e 29 componentes, constituindo-se como um problema de larga escala com elevada carga computacional. Assim, a otimização rigorosa de todo o complexo conjuntamente demanda muitas simulações, levando o esforço computacional empregado ao limite da viabilidade da tecnologia usada, tornando indispensável a aplicação de uma metodologia de simulação que reduza o elevado esforço. Devido à complexidade, a metodologia I não se apresentou eficiente e então deve-se adotar a metodologia II. A Tabela 8 mostra uma simples comparação entre os tempos gastos para simulação e os resultados obtidos para uma determinada configuração do PICS pelas duas metodologias apresentadas.

Tabela 8 – Comparação entre metodologias de simulação

Metodologia	I - COMUNICAÇÃO	II - SUPER-ESTRUTURA
	UNISIM-MATLAB	PICS
Tempo (s)	27	0,031
CO <sub>2</sub> alimentado (kgmol/h)	163	163
Biodiesel (kgmol/h)	1,017	0,920
1,2-PD (kgmol/h)	0,136	0,094
Carbonato G. (kgmol/h)	0,165	0,124
Hidrogênio (kgmol/h)	2,884	3,727
Olefinas (kgmol/h)	0,410	0,510
Lucro (\$/ano)	2,8 .10 <sup>4</sup>	3,6 .10 <sup>4</sup>
Impacto Ambiental (PEI/ano)	8,2 .10 <sup>8</sup>	1,5 .10 <sup>9</sup>

Observa-se que os resultados obtidos pelas duas metodologias de simulação do PICS proposto diferem relativamente pouco, com uma considerável redução de esforço computacional. Para um mesmo tempo de simulação, por exemplo, pode-se realizar 871 simulações pela metodologia II enquanto que apenas uma pela metodologia I. A linearização da metodologia II é uma grande simplificação na simulação do PICS, o que gera resultados menos reais, se constituindo como uma desvantagem da metodologia.

Logo, a quantidade de operações unitárias de um PICS em estudo é que definirá qual a metodologia será adotada: para um pequeno número de rotas químicas, a metodologia I apresenta baixo esforço computacional e é eficiente; e para um PICS de muitas rotas, como o proposto no presente trabalho, deve-se empregar a metodologia II, o que torna a otimização realizável. O Capítulo 5 mostra como aplicar a Metodologia I – Comunicação UNISIM-MALAB, e o custoso resultado. No Capítulo 6 é proposta então a Metodologia II – Superestrutura S-PICS, e mostra-se o seu sucesso em reduzir o esforço computacional para o problema de larga escala de otimização do PICS em questão.



## 5. METODOLOGIA I: COMUNICAÇÃO UNISIM – MATLAB

### 5.1. Simplificação de modelos de simulação

A simulação rigorosa permite o cálculo de índices técnicos como conversão global dos reagentes sob dada condição de operação do processo, ou recuperação de um produto por uma coluna de destilação. A partir desses índices, o PICS é simulado usando modelos mais simples. Reatores do tipo PFR são substituídos por reatores de conversão; colunas de destilação são substituídas por unidades de separação do UNISIM DESIGN em que se informam temperatura, pressão e composição de cada corrente de produto, e a demanda energética é então calculada para tal separação por balanços de massa e energia.

A decisão de usar modelos mais simples na simulação acelera a convergência do PICS, reduzindo significativamente o tempo de simulação de CPU, permitindo assim as várias simulações dos processos integrados em ambiente UNISIM DESIGN. Um exemplo de simplificação na simulação de processos é mostrado na Figura 13. Na esquerda, um reator do tipo PFR é usado na produção de Carbonato de Etileno. O  $\text{CO}_2$  residual é recuperado num vaso de flash e recirculado para o reator, já que a reação não é completa e gás é alimentado em excesso. Uma coluna de absorção e um vaso flash são usados na purificação do produto. À direita, um reator de conversão substitui o PFR e um separador do UNISIM DESIGN substitui as operações de separação.

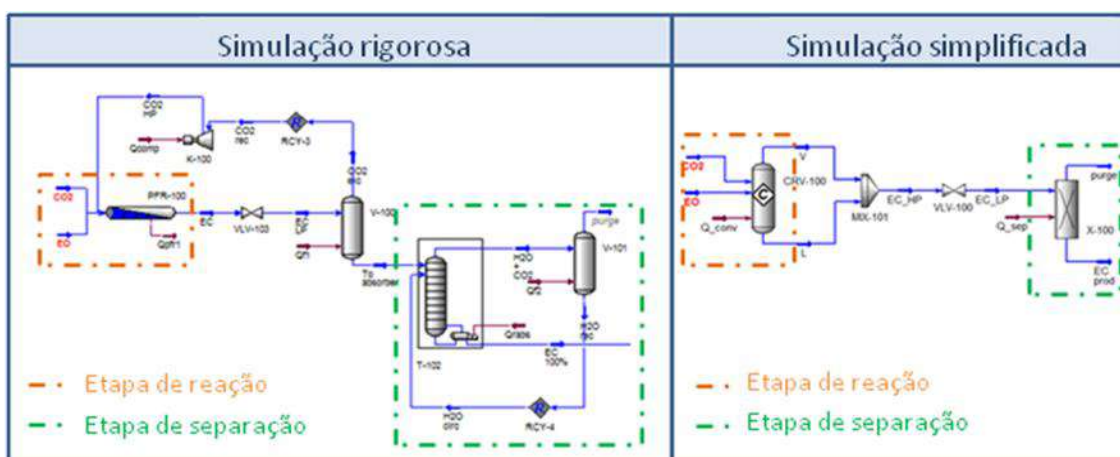


Figura 13 – Simplificação da simulação de processos

Nesta simplificação, além da eliminação das iterações para convergência do reator PFR, da absorvedora e da coluna de destilação; os reciclos (refluxo de água para a absorvedora e  $\text{CO}_2$ ) são removidos do sistema, o que torna a simulação de cada módulo isenta de iterações e com custo computacional bastante reduzido. Água não é incluída no modelo simplificado porque é usada como solvente num ciclo de separação fechado.

A Figura 14 mostra o comportamento relativo da simulação rigorosa e da simplificada. Cada modelo foi simulado 50 vezes, variando a vazão de alimentação numa faixa de  $[0,7F_0; 1,3F_0]$ , onde  $F_0$  é o valor da vazão de alimentação original ao sistema. Esta limitação de  $\pm 30\%$  na variação foi determinada empiricamente, pois variações mais intensas na simulação rigorosa apresentam problemas de convergência.

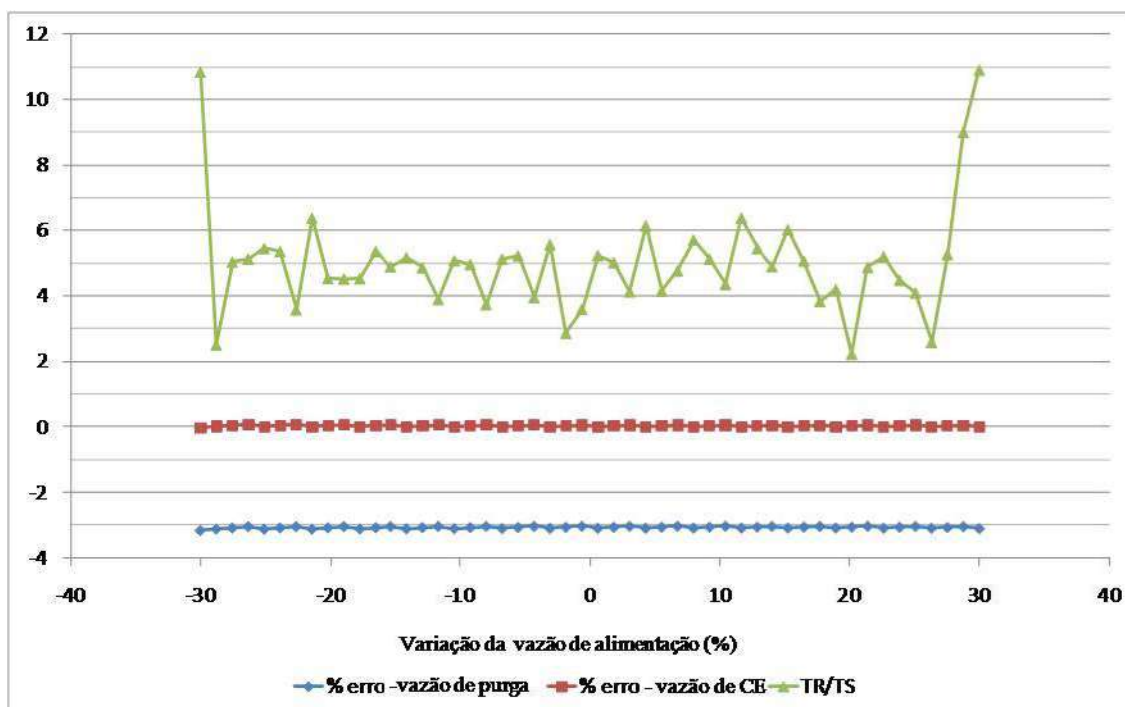


Figura 14 – Número de iterações para cada metodologia de simulação

A linha verde mostra a razão entre os tempos de simulação: TR e TS são os tempos necessários para as simulações rigorosa e simplificada, respectivamente, atingirem a convergência. Entre os limites de busca da análise, a razão é próxima de 5, ou seja, a simulação simplificada é 5 vezes mais rápida que a rigorosa. Próximo ao limite  $\pm 30\%$ , a razão TR/TS é igual a 11, isto porque o número de iterações para resolver a simulação rigorosa cresce significativamente.

A linha azul e a vermelha mostram, respectivamente, os erros provenientes da comparação entre as vazões de purga e de produto obtidas pelos dois modelos. A vazão de carbonato de etileno obtida pode ser considerada igual, pois a conversão global de Óxido de Etileno e a recuperação de Carbonato de Etileno foram especificadas na unidade simplificada. No entanto, a vazão da corrente de purga é 3% menor no caso simplificado. Este desvio era esperado, correspondendo ao conteúdo de água na corrente de purga da simulação rigorosa. Portanto, os modelos simplificados podem ser usados na substituição dos modelos rigorosos,

pois geram resultados com erros aceitáveis e/ou previsíveis. Nota-se que a complexidade da simulação é reduzida, mas ainda é necessário o uso de ciclos inter-processos e unidades de ajuste de vazão, o que se apresenta com elevado custo computacional para a metodologia.

## 5.2. Comunicação UNISIM-MATLAB

Depois de os processos serem conectados em ambiente UNISIM DESIGN e todas as restrições serem aplicadas, o PICS permanece com elevado grau de liberdade: 15 variáveis precisam ser definidas a fim de simular uma configuração do PICS. Estas variáveis de decisão (v) correspondem à operação dos 11 divisores de corrente empregados no PICS, como mostrado na Tabela 9. A localização dos divisores no PICS é mostrada na Figura 15. Os divisores são identificados por cores correspondentes na Figura e na Tabela em questão, de modo a facilitar a consulta.

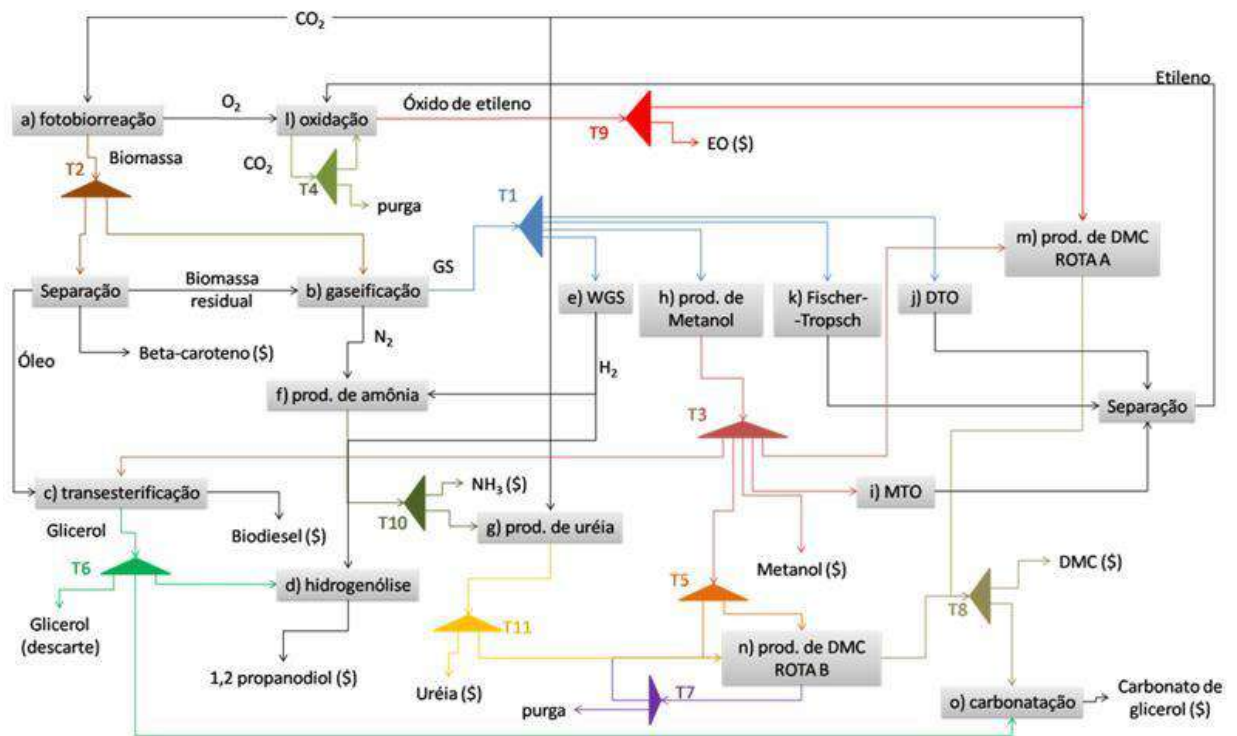


Figura 15 – Identificação de variáveis de decisão

Razões de separação devem atender às seguintes restrições: cada razão precisa estar na faixa de [0,1] e a soma das razões de um mesmo separador de correntes precisa ser igual a 1. Apesar das restrições, o número de combinações ainda é explosivo, havendo a necessidade de inúmeras simulações do PICS para se alcançar uma configuração ótima numa busca dentro do espaço explosivo.

Tabela 9 – Graus de liberdade do PICS

Divisor	Entrada	Saída para...	Razão de Separação
T1	Gás de Síntese	processo e	v(1)
		processo h	v(2)
		processo k	v(3)
		processo j	Calculado pela diferença
T2	Biomassa	processo b	v(4)
		processo c	Calculado pela diferença
T3	Metanol produzido	processo n	Ajustado para atender MeOH:uréia = 2:1 na produção de DMC
		processo i	v(5)
		venda	v(6)
		processo m	Ajustado para atender MeOH:OE = 2:1 na produção de DMC
		processo c	Calculado pela diferença
T4	CO <sub>2</sub> gerado na produção de OE	Reciclo	v(7)
		Purga	Calculado pela diferença
T5	Metanol	Reator 1 do processo n	v(8)
		Reator 2 do processo n	Calculado pela diferença
T6	Glicerol produzido	Descarga	v(9)
		processo d	v(10)
		processo o	Calculado pela diferença
T7	Metanol	Purga	v(11)
		Reciclo	Calculado pela diferença
T8	DMC produzido	venda	v(12)
		processo o	Calculado pela diferença
T9	OE produzido	processo m	Calculado pela diferença
		venda	v(13)
T10	NH <sub>3</sub> produzida	processo g	Calculado pela diferença
		venda	v(14)
T11	uréia produzida	processo n	Calculado pela diferença
		venda	v(15)

Uma maneira simples de encontrar soluções dominantes se dá pelo emprego do método de otimização Monte-Carlo, com a geração aleatória de vetores decisão conduzindo a diferentes soluções do PICS. Então, calculam-se os valores para as funções: lucro, impacto ambiental e sustentabilidade. A solução é comparada às outras anteriormente obtidas e a Fronteira de Pareto é então desenhada depois de várias simulações de diferentes casos.

O tratamento do problema se dá pelo uso de uma estratégia multiobjetivo. MATLAB é programado para gerar combinações aleatórias para as variáveis de decisão automaticamente. O vetor com as variáveis de decisão é então enviado para o UNISIM DESIGN, e o PICS simplificado é simulado para cada caso. Se houver convergência do PICS no UNISIM, o caso

estudado é considerado realizável e o MATLAB recebe os valores das funções calculadas (L, IA e S) para aquele vetor decisão. Este processo se repete por diversas vezes e obtém-se um grupo de soluções. As soluções são comparadas e a Fronteira de Pareto é gerada para se avaliar a sustentabilidade do PICS.

Ressalta-se que, nesta metodologia, o fato de um caso do PICS ser considerado realizável ou não depende única e exclusivamente da capacidade computacional do UNISIM DESIGN atingir a convergência para determinado caso. O vetor decisão enviado atende às restrições, logo, o caso é possível. Assim, o elevado esforço computacional, devido à existência de unidades de reciclo e ajuste, requerido para cada simulação é o fator limitante.

### 5.3. Obtenção da Fronteira de Pareto pela Metodologia I

A dependência linear em relação ao Lucro e Impacto Ambiental de um grupo inicial de 25 soluções que alcançaram a convergência (soluções genéricas) foi avaliada. Os resultados dessa análise são mostrados na Tabela 10, mostrando que v(1), v(3), v(4), v(7) e v(15) apresentam forte influência sobre o lucro, enquanto nenhuma variável de decisão é bem relacionada à função do impacto ambiental. Conhecendo-se as variáveis de maior impacto sobre o lucro, reduz-se o vetor de decisão de 15x1 para 5x1, e 19 soluções orientadas são geradas também aleatoriamente. As seis melhores soluções orientadas compõem a Fronteira de Pareto encontrada neste estudo pela metodologia I. Perturbaram-se as soluções que compõem a Fronteira de Pareto encontrada a fim de avaliar a sensibilidade da otimização em relação às razões de separação para os divisores de corrente. As perturbações resultaram em soluções inferiores, segundo o conceito de Dominância de Pareto.

Tabela 10 - correlações entre as variáveis de decisão e as funções objetivo

Divisor	Variável de decisão	R <sup>2</sup> (L)	R <sup>2</sup> (IA)
T1	x(1)	0.712	0.119
	x(2)	0.453	0.010
	x(3)	0.755	0.050
T2	x(4)	0.718	0.031
T3	x(5)	0.008	0.039
	x(6)	0.037	0.189
T4	x(7)	0.651	0.063
T5	x(8)	0.140	0.223
T6	x(9)	0.150	0.086
	x(10)	0.240	0.094
T7	x(11)	0.060	0.008

T8	x(12)	0.036	0.000
T9	x(13)	0.046	0.021
T10	x(14)	0.064	0.020
T11	x(15)	0.639	0.028

A Figura 16 mostra as soluções para a otimização do PICS. Tanto o lucro quanto o impacto ambiental são reportados relativamente, divididos pela quantidade de CO<sub>2</sub> sequestrada em cada caso. As soluções dominantes de Pareto são ligadas por uma curva sólida, de maneira que qualquer solução acima da Fronteira é dominada pelas soluções não-inferiores.

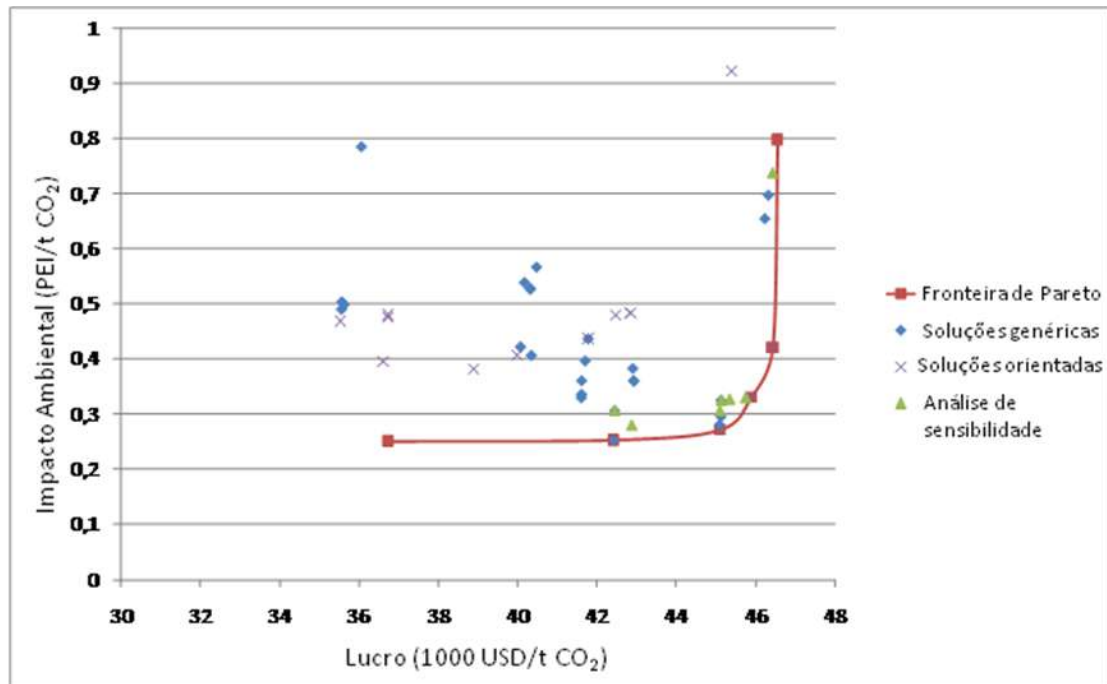


Figura 16 - Fronteira de Pareto

#### 5.4. Desempenho da Metodologia I

Os diferentes cenários de otimização apontam para estruturas diferentes. Por exemplo, a fim de maximizar o lucro, a unidade de produção de 1,2-propanodiol é eliminada e 70% do glicerol produzido no complexo é transformado em Carbonato de Glicerol. Os 30% restantes são descartados como rejeito. Já na minimização do impacto ambiental, o descarte de glicerol é reduzido a 5%, 45% é enviado à unidade de produção de 1,2-propanodiol e 50% do glicerol é então transformado em Carbonato de Glicerol. Mostrando assim, que apesar de pouco lucrativa frente às demais opções de processos, a hidrogenólise do glicerol intensifica a produção de biodiesel, reduzindo os impactos do PICS sobre o meio ambiente.

É possível empregar um dos vários métodos matemáticos disponíveis no UNISIM DESIGN para a maximização da função sustentabilidade, como Fletcher Reeves, SQP ou BOX. Esta busca é direcionada, ao passo que cada vez que o PICS é simulado, a solução encontrada está mais próxima da ótima. No entanto, a convergência desses modelos matemáticos apresenta alto custo, dada a complexidade do problema, tornando esta estratégia inviável.

Um grande número de casos precisa ser simulado para garantir que a verdadeira Fronteira de Pareto foi alcançada. Como o vetor decisão é gerado aleatoriamente, um vetor normalmente é muito diferente do anterior, o que dificulta a convergência do novo caso. Sendo os valores para as variáveis de decisão independentes, a busca pode gerar combinações não-realizáveis. Pelas razões acima apresentadas, reitera-se o elevado custo computacional da metodologia I apresentada. A fim de aumentar a probabilidade de convergência dos vetores de decisão, podem-se gerar os vetores aleatórios e então ordená-los antes da chamada das simulações, o que ainda não garante obter a convergência, dada a complexidade do PICS e a limitação do simulador profissional. Outro meio de contornar a situação, seria adotar apenas pequenas alterações no estado atual de simulação, ao invés da busca por Monte-Carlo, o que aumentaria exponencialmente o número de casos a serem estudados para investigar a região de busca homogeneamente.

A Metodologia I apresenta o enorme esforço computacional requerido como o maior desafio a ser vencido. A grande dificuldade de convergência do PICS no ambiente de simulação, mesmo quando a busca é orientada, se deve às unidades de reciclo e ajuste, que correspondem a inúmeras iterações até obter a convergência. Caso a convergência não seja alcançada, a conexão entre os softwares é fechada, significando a reinicialização da rotina MATLAB para abertura de nova conexão, onde emprega-se muito tempo computacional. Assim, mesmo que a conexão entre os ambientes de otimização e simulação seja melhorada, a maior fração de tempo computacional reside na etapa de simulação. Portanto, a Metodologia I de conexão MATLAB-UNISIM DESIGN não se apresenta viável para a otimização do PICS em questão, devendo-se buscar uma metodologia de reduzido esforço computacional.

## **6. METODOLOGIA II: SUPER-ESTRUTURA PICS (S-PICS)**

O objetivo principal da proposição é o desenvolvimento de uma superestrutura composta de processos químicos e bioquímicos em forma de matriz de fácil utilização e equações de restrição a partir da simulação rigorosa de fluxogramas de processos em ambiente UNISIM

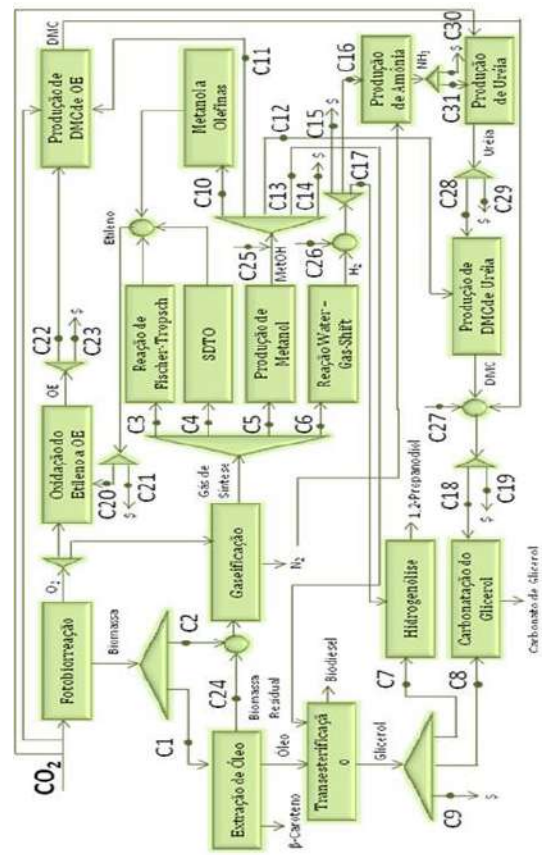
DESIGN, a super-estrutura PICS (S-PICS). Por meio dos modelos lineares da S-PICS, o esforço computacional é reduzido, o que possibilita a otimização do complexo PICS em estudo.

A superestrutura abriga todas as configurações possíveis do PICS, onde as variáveis de decisão definem a existência ou não de um módulo na S-PICS, e a sua extensão de operação. As configurações possíveis são várias. Enumeram-se algumas alternativas S-PICS na Tabela 11 (junto à tabela, repete-se a figura do PICS para facilitar a identificação). Caso o valor associado à vazão da corrente  $C_n$  seja não-nulo, a corrente é considerada pela alternativa.

Tabela 11 – Exemplificação de alternativas da Superestrutura (S-PICS)



Enumeração da Superestrutura	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30	C31						
I-Transesterificação	1								1				1																								
II-Gaseificação com biomassa residual	1	1							1														1														
III-Reação de Fischer-Tropsch	1	1																				1															
IV-SDTO	1		1																				1														
V-Produção de Metanol	1		1																																		
VI-Reação Water-Gas-Shift	1		1																																		
VII-Metanol a Olefinas	1																																				
VIII-Hidrogenólise	1																																				
IX-Carbonatação do Glicerol	1																																				
X-Oxidação do Etileno a OE																																					
XI-Produção de DMC de OE	1		1																																		
XII-Produção de Amônia	1		1																																		
XIII-Produção de Uréia	1		1																																		
XIV-Produção de DMC de Uréia	1		1																																		



A formulação matemática do PICS compreende:

- a) A decisão sobre a existência de cada módulo do PICS;

- b) Balanços de massa global para os módulos de processamento. Tais balanços contemplam a interligação dos equipamentos (reatores, gaseificadores, compressores, trocadores de calor, colunas de destilação, hidrociclones e bombas) por meio das correntes de processo que compõem cada módulo de processamento químico ou bioquímico, assim como suas correntes de reciclo;
- c) As dimensões de cada equipamento (por exemplo: volume de reatores e do gaseificador, número de pratos de colunas, área de troca térmica de trocadores);
- d) A vazão de alimentação de gás carbônico ao PICS;
- e) A vazão das correntes que entram e saem de cada módulo. Uma simplificação adotada é a separação de todos os componentes da(s) corrente(s) de saída dos módulos por unidades de separação ideais, de forma que as correntes de saída dos processos contenham apenas um componente.

O grupo de restrições consiste em:

- a) Balanços de massa para divisores e misturadores de correntes;
- b) Restrições lógicas (exemplo: seja um módulo que produz A e B. Se A é produzido, então B também o é, no mesmo módulo) e restrições de volume de equipamentos;
- c) Não-negatividade das vazões das correntes de alimentação dos módulos;
- d) Restrições de integralidade binária da existência de equipamentos;

O modelo corresponde a um sistema de equações e inequações que descrevem o desempenho dos módulos na S-PICS e suas funções objetivo. Variáveis contínuas denotadas pelo vetor  $\underline{x}$  representam variáveis de processo, enquanto as variáveis binárias denotadas pelo vetor  $\underline{y}$  se relacionam à existência de um determinado módulo no PICS. Em resumo, o modelo pode ser representado como:

Minimizar

$$L(x, y) = \sum_j^n y_j \cdot L_j(x) \quad (10)$$

$$IA(x, y) = - \sum_j^n y_j \cdot IA_j(x) \quad (11)$$

Sujeito a

$$\underline{c}_i(\underline{x}) = 0 \quad (12)$$

$$\underline{c}(\underline{x}) > 0 \quad (13)$$

$$\underline{A}_i \underline{x} = \underline{b}_i \quad (14)$$

$$\underline{A} \underline{x} \leq \underline{b} \quad (15)$$

$$\underline{l}_i \leq \underline{x} \leq \underline{l}_s \quad (16)$$

onde a Equação 10 mostra a lucratividade  $L(\underline{x}, \underline{y})$  e a Equação 11 mostra o impacto ambiental  $IA(\underline{x}, \underline{y})$ . As Equações 12 e 13 apresentam as restrições não-lineares de igualdade e desigualdade  $\underline{c}_i$  e  $\underline{c}$ . Nas restrições lineares de igualdade e desigualdade das equações 14 e 15,  $\underline{A}$  é a matriz que representa os coeficientes das equações para os balanços de massa e energia dos módulos, e  $\underline{x}$  é o vetor de decisão. Os limites inferiores e superiores para as variáveis de projeto são dados pelos vetores  $\underline{l}_i$  e  $\underline{l}_s$ , conforme Equação 16.

O esforço computacional na simulação da S-PICS em cada cálculo do vetor de funções objetivo é minimizado. O procedimento para tal é a simulação rigorosa em ambiente UNISIM DESIGN de cada processo da S-PICS individualmente (envolvendo os balanços de massa e energia rigorosos), em diversos pontos de operação, gerando uma base de dados que suporte o desenvolvimento de modelos lineares locais, correlacionando as  $N$  variáveis de entrada da S-PICS às saídas de cada processo (correntes materiais e de energia), entre os  $M$  processos da S-PICS. Assim, o lado esquerdo das Equações 12 a 13 são aproximados na Equação 17.

$$(17)$$

onde  $\alpha_{ij}$  e  $\beta_{ij}$  são coeficientes obtidos no ajuste linear dos resultados das simulações e  $\underline{x}_i$  é a vazão de alimentação do reagente base do módulo. Os modelos locais dispensam, assim, o subsequente uso do simulador UNISIM DESIGN na otimização S-PICS, que é realizada em ambiente MATLAB.

Os valores dos coeficientes são apresentados na matriz anexa ao trabalho (Anexo1). O ajuste linear é realizado em EXCEL a partir das vazões das correntes de entrada e saída, e das correntes de energia em que se empregam vapor, água de resfriamento e eletricidade. Por exemplo, no módulo de produção de amônia, tem-se que para cada 1 mol de hidrogênio (reagente base) alimentado, necessariamente 0,3333 mol de nitrogênio é alimentado como especificação do problema; produzindo então 0,6666 mol de amônia. Nesta unidade de produção, a conversão global da reação é completa.

A interconexão dos módulos para formar a S-PICS é obtida por misturadores e separadores de correntes, como é apresentado os itens seguintes.

### **Balanços de massa dos misturadores de correntes**

Para os misturadores, a vazão da corrente de saída  $M$ , ou seja, a massa total do componente  $i$  no PICS pode ser dada pelo somatório das vazões das correntes de entrada ( $P_{ij}$ ) produzidas nos módulos  $j$  específicos. Isso porque as correntes inter-módulos foram definidas como sendo compostas de apenas um componente. Assim, os balanços são regidos pela Equação 18.

$$M_i = \sum_j P_{ij} \quad (18)$$

### Balanços de massa dos divisores de corrente

Os parâmetros dos divisores de corrente são as variáveis de decisão da síntese e otimização do PICS porque definem se o módulo existirá e em qual escala será operado. Portanto, tais parâmetros são variáveis de otimização do problema. A Equação 19 descreve a vazão da corrente de  $i$  que sai do divisor de corrente para o processo  $j$  consecutivo.

$$D_{ij} = \delta_{ij} M_i \quad (19)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o parâmetro de divisão para a corrente de  $i$  que irá para o módulo  $j$ , e a definição destes parâmetros está sujeita às seguintes restrições: estar contido no intervalo  $[0,1]$  e apresentar soma igual a 1, conforme Equação 20.

$$\sum_j \delta_{ij} = 1 \quad (20)$$

## 7. OTIMIZAÇÃO

Para a Metodologia II (Super-estrutura S-PICS), é possível implementar algoritmos de otimização mais robustos que o Monte-Carlo (adotado na Metodologia I), visto que o elevado esforço computacional requerido para a etapa de simulação do PICS é muito inferior ao da Metodologia I. Revisa-se a Literatura em busca de métodos de otimização que sejam implementados com sucesso para a busca da solução ótima de problemas de síntese de

processos. Escolhe-se o método para a otimização do PICS proposto. Definem-se os parâmetros do algoritmo hPSO escolhido com base em trabalhos publicados. Apresenta-se o procedimento de otimização do método hPSO.

## **7.1. Métodos de Otimização Não-Linear**

Conforme apresentado na modelagem matemática do problema, as variáveis binárias participam linearmente da função objetivo e das restrições lógicas, o que configura um problema de otimização não-linear inteira-mista. Métodos determinísticos simples e eficientes para resolver tais problemas são citados por Kallrath (2000) e consistem em: a) listar todas as combinações das variáveis discretas de existência dos módulos, a partir das alternativas representadas na Tabela 11; b) resolver os problemas não-lineares gerados a partir da fixação do valor destas variáveis; c) obter a solução para o ótimo global entre todas as otimizações. Os métodos são divididos em três classes: Branch e Bound (GUPTA e RAVINDRAN, 1985), Decomposição de Curvas Generalizadas (GEOFFRION, 1972), e Aproximação Externa (DURAN e GROSSMAN, 1986). No entanto, esta metodologia é eficiente apenas quando o número de combinações de processos é pequeno e se os subproblemas não-lineares permitem encontrar a solução ótima global.

Saramago e Prado, (2005) afirmam: “Técnicas clássicas de otimização podem apresentar algumas dificuldades numéricas e problemas de robustez relacionados com: a falta de continuidade das funções a serem otimizadas ou de suas restrições, funções não-convexas, multimodalidade, existência de ruídos nas funções, necessidade de se trabalhar com valores discretos para as variáveis, existência de mínimos ou máximos locais, etc. Assim, os estudos de métodos heurísticos, com busca randômica controlada por critérios probabilísticos, reaparecem como uma forte tendência nos últimos anos, principalmente devido ao avanço dos recursos computacionais. Isso porque um fator limitante destes métodos é a necessidade de um número elevado de avaliações da função objetivo, compensada pela maior probabilidade de apresentarem um ótimo global como solução. De forma geral, as vantagens são: fácil implementação, robustez e tratamento de problemas descontínuos.”

Tsou (2008) afirma que o método de Otimização Multiobjetivo por Enxame de Abelhas (MOPSO – Multi-objective Particle Swarm Optimization) apresenta eficiente aplicação e é muito melhor para otimizações multiobjetivos que o Algoritmo Genético Elitista com Ordenação Não Dominada II (NSGA-II – Non-Dominated Sorting Genetic Algorithm-II), a

Estratégia Evolucionária de Pareto (PAES – Pareto Archive Evolutionary Strategy) e o Algoritmo Microgenético (MicroGA – Micro-Genetic Algorithm).

## 7.2. Seleção do Método

A S-PICS proposta apresenta diversas combinações possíveis dos 15 módulos constituintes da superestrutura, configurando-se como um problema de grande dimensão. Adicionalmente, o problema apresenta soluções ótimas com o mesmo valor para as funções objetivo em que a determinação do ótimo global depende da definição de cenários econômicos como restrições da modelagem matemática. Portanto, métodos puramente determinísticos não são eficientes na otimização do problema em questão.

De acordo com Gao *et al.* (2008), algoritmos híbridos que combinam algoritmos evolucionários e algoritmos locais têm sido evidenciados como sendo mais eficientes. Os autores implementaram com sucesso o algoritmo híbrido paralelo que combina NSGA-II (Algoritmo Genético Elitista com Ordenação Não Dominada II) e SQP (Programação Quadrática Sucessiva) para tornar o algoritmo NSGA-II mais eficiente e aumentar a qualidade da Fronteira de Pareto obtida.

Analisa-se então a eficiência para o presente problema do algoritmo híbrido de otimização multiobjetivo composto por um método estocástico, o Enxame de Abelhas (PSO), e um método determinístico, o Simplex (Nelder & Mead, N&M).

O método PSO é baseado na inteligência de enxames, onde cada solução, chamada “partícula”, explora o espaço de busca do problema multidimensional. Durante a busca, cada partícula ajusta sua posição e velocidade em função da memória de sua própria experiência e da experiência do resto do enxame, usando a melhor posição encontrada individualmente e pelo grupo. Dessa maneira, a capacidade exploratória do movimento de cada partícula é assegurada por certa aleatoriedade da direção do movimento individual, mesmo que influenciada pelo resto do grupo. O estado da partícula no espaço de busca é caracterizado pela posição e velocidade (Cai *et al.* 2009). Por ser estocástico, o método não garante a otimalidade nem alta qualidade dos pontos realizáveis encontrados. Assim, balanceia-se a alta velocidade de busca da solução ótima pelo Enxame de Abelhas com a progressiva e rigorosa redução do espaço de busca do Simplex para alcançar o ótimo local de cada partícula da otimização, gerando o algoritmo híbrido de otimização por enxame de abelhas (hPSO - hybrid Particle Swarm Optimization).

## 7.3. Parâmetros do hPSO

A posição e velocidade de cada partícula a cada iteração dependem de parâmetros definidos para a otimização. Discute-se aqui como a escolha destes valores influenciam o deslocamento das partículas e apresenta-se a fonte bibliográfica usada para definição dos parâmetros.

Segundo Begambre e Laier (2009), as partículas são manipuladas segundo as Equações 21 e 22. Nestas,  $k$  indica a unidade do incremento do pseudo-tempo,  $p_k^i$  representa a posição de cada partícula  $i$  no tempo  $k$ ,  $p_{k+1}^i$  é a posição da partícula  $i$  no tempo  $k+1$ ,  $m_k^i$  representa a melhor posição de partícula  $i$  no tempo  $k$ ,  $m_k^g$  é a melhor posição do enxame no tempo  $k$ ,  $v_k^i$  representa a velocidade da partícula no tempo  $k$  e  $v_{k+1}^i$  é a velocidade atualizada no tempo  $k+1$ .

$$p_{k+1}^i = p_k^i + v_{k+1}^i \quad (21)$$

(22)

Os parâmetros  $c1$  e  $c2$  controlam o fluxo de informação entre o enxame corrente e são conhecidos como parâmetro cognitivo e social, respectivamente. De forma que se  $c2 > c1$ , a partícula confia mais no enxame que em si mesma. O fator de inércia,  $w$ , controla o impacto das velocidades das partículas anteriores sobre as correntes. A literatura propõe o uso de  $0 < w < 1,4$  e  $c1 = c2 = 2$  para manter o balanceamento entre as capacidades de busca global e local do algoritmo (Begambre e Laier, 2009).

Diversos fatores influenciam a convergência e desempenho do algoritmo, incluindo a seleção dos parâmetros  $c1$ ,  $c2$  e  $w$ , a topologia da região de busca e outros. Tal influência é tamanha, motivando Begambre e Laier (2009) a implementarem o algoritmo de Nelder&Mead (Simplex) para o controle dos parâmetros heurísticos do algoritmo PSO. Jiang *et al.* (2007) analisaram a relação entre a convergência do algoritmo PSO e a faixa de valores possíveis para os parâmetros  $c1$ ,  $c2$  e  $w$  e apresentam um guia para seleção dos parâmetros. Para resolver o problema em questão, adotou-se  $c1 = 2$ ,  $c2 = 2$  e  $w = 0,1$ . A hibridização do PSO é aplicada pelo número máximo de iterações igual a 100. Para todas as otimizações foi utilizado computador com processador Intel Core Duo, 2,53 GHz e 4 Gb de memória RAM.

Como afirmado por Cai *et al.* (2009), o desempenho relacionado à convergência do algoritmo PSO é fortemente dependente dos parâmetros de busca, e as partículas empregadas na busca podem ser laçadas por soluções ótimas locais, resultando em elevado custo computacional. Por este motivo, os autores sugerem a implementação da redução do espaço de busca.

## 7.4. Procedimento de Otimização

A otimização do PICS pelo método hPSO envolve a delimitação da região de busca; o posicionamento inicial das partículas; as repetitivas etapas de: reposicionamento das partículas segundo valores ótimos para as funções objetivo, busca local do ótimo, geração de nova população; desenho da Fronteira de Pareto a partir da memória das posições para a partícula ótima de cada geração.

A região de busca é enorme, pois além das alternativas mostradas na Tabela 11 é possível construir diversas estruturas para o PICS. Assim, o conjunto de soluções possíveis se apresenta como uma explosão combinatória, uma vez que somado a este fato, a região de busca para os parâmetros dos divisores de corrente, por exemplo, possui limites  $[0,1]$  e é contínua. Portanto, é necessário restringir a geração de posições iniciais para as partículas a cada vôle, a fim de que apenas as soluções viáveis sejam avaliadas, reduzindo assim o esforço computacional empregado.

Nota-se que o atendimento inicial das restrições é insuficiente para a validade da otimização. É necessário assegurar que as restrições são atendidas na obtenção do resultado da otimização. Adota-se a penalização da função objetivo, considerando a penalidade de  $10^{30}$  para os resíduos das restrições lineares do problema caso quaisquer das restrições não seja atendida.

O desenho da Fronteira de Pareto pode estar integrado à otimização, ou ser considerado em tratamento posterior de dados. No presente trabalho, os pontos viáveis são obtidos pela maximização da função sustentabilidade, que agrega as funções lucro e impacto ambiental com pesos iguais; e então se comparam os desempenhos das configurações em tratamento posterior à otimização.

O código de otimização em ambiente MATLAB para o algoritmo hPSO foi obtido de Leotitsis (2009). Para a otimização pelo algoritmo PSO, modificou-se o código hPSO retirando-se a etapa de busca local, realizada pela função *fminsearch* do toolbox do MATLAB. Estudou-se também o algoritmo Simplex (Nelder&Mead) pelo emprego da função *fminsearch*. O procedimento de busca dos pontos da fronteira de Pareto pelo método híbrido hPSO pode ser ilustrado abaixo. Nota-se que o procedimento adotado para o método PSO se diferencia pela inexistência do item (c).

- a) Especificação dos limites inferior e superior para a geração aleatória da posição inicial de cada partícula do enxame.



- b) De acordo com os limites, e velocidades, inicializar a definição das novas posições.
- c) Buscar o ótimo local de cada partícula pelo método determinístico Simplex.
- d) Calcular e avaliar os valores das funções objetivo para cada indivíduo usando o conceito de dominância de Pareto.
- e) Memorizar a posição de cada partícula e a da melhor partícula.
- f) Escolher a melhor posição para cada partícula, baseado na memória gravada. Escolher a partícula do enxame com a melhor posição dentro da região viável.
- g) Atualizar a velocidade de cada indivíduo, segundo a Equação 11.
- h) Atualizar a posição de cada indivíduo, segundo a Equação 10.
- i) Gerar nova população com posições iguais às melhores do enxame anterior.
- j) Repetir o passo b) em diante até que o número máximo de vôos (iterações para o procedimento hPSO) seja alcançado.
- k) Guardar a solução ótima encontrada ao final de cada iteração, que considera o lucro e o aspecto ambiental, para ao final gerar o gráfico com a Fronteira de Pareto.

## **8. MÉTRICAS E AVALIAÇÃO DE ALGORITMOS DE OTIMIZAÇÃO**

O desempenho do algoritmo escolhido (hPSO) é comparado ao dos seus algoritmos constituintes (PSO original e Nelder&Mead) na busca da ótima configuração do PICS através

do desenho da Fronteira de Pareto. A definição de desempenho da otimização multiojetivo envolve diversos quesitos: a distância entre as soluções não-dominadas e a verdadeira Fronteira de Pareto deve ser mínima; as soluções da Fronteira de Pareto devem ser bem diversificadas na região viável; a otimização deve convergir num tempo razoável. Para comparar o desempenho do algoritmo híbrido adotado e seus algoritmos originais, aplicam-se as métricas de Espaçamento, Medida C, Distância Generalizada e Medida de Progresso, propostas por Suman (2005). As métricas modificadas podem ser aplicadas a quaisquer algoritmos de otimização, pois analisam os pontos que constituem as fronteiras de Pareto encontradas pelos algoritmos; e dispensam o conhecimento da verdadeira Fronteira de Pareto do problema. Assim, viabilizam a comparação dos algoritmos usados para o problema.

### 8.1. Espaçamento

A distribuição dos  $n$  vetores, correspondentes às alternativas, de  $N$  funções objetivos e seus valores médios é calculada independentemente do tipo de problema, podendo-se comparar os espaçamentos normalizados encontrados pelo algoritmo A, usando a Equação (23).

$$S(A) = \frac{\sum_{j=1}^n \left( \sum_{i=1}^N \left[ 1 - \left( |d_{ij}| / \bar{d}_{ij} \right) \right]^2 \right)^{1/2}}{nN}$$

(23)

onde  $d_{ij}$  é o valor da função objetivo  $j$  para a solução  $i$ . Quanto maior o espaçamento, mais diversificada é a Fronteira de Pareto obtida pelo algoritmo.

### 8.2. Distância Generalizada

Uma idéia de quanto um algoritmo é melhor ou pior, comparado a outro, é dada pela distância generalizada,  $G$ . Sejam A e B duas Fronteiras de Pareto geradas por algoritmos multiobjetivos diferentes e  $l$  o número de soluções da Fronteira B que são dominadas por pelo menos uma solução da Fronteira A. Calcula-se a distância entre os valores para a função objetivo  $i$ ,  $\Delta d_{ij} = (Z_i(B) - Z_i(A))$ , para a solução  $j$  dominada. Matematicamente,  $G$  é definida pela Equação 14.

$$G(A, B) = \frac{\left( \sum_{j=1}^l \left( \sum_{i=1}^N \Delta d_{ij}^2 \right)^{P/2} \right)^{1/P}}{l} \quad (24)$$

onde  $N$  é o número de funções objetivo e  $P$  é um índice inteiro. Adota-se  $P=1$ .

### 8.3. Medida de Progresso

Esta métrica mostra como é o progresso de um algoritmo multiobjetivo  $A$ , conforme a Equação 15, em que  $n$  é número de soluções obtidas na Fronteira de Pareto.

$$MP(A) = \frac{\text{número de iterações}}{n} \quad (25)$$

Quanto maior a medida de progresso ( $MP$ ), menor a quantidade de soluções encontradas na Fronteira de Pareto. De forma que a métrica está intimamente relacionada à eficiência computacional do algoritmo.

### 8.4. Comparação de desempenho

Os resultados para a otimização, envolvendo simultaneamente a maximização do lucro e a minimização do impacto ambiental, por três algoritmos diferentes (hPSO, PSO e Simplex) são mostrados no levantamento das Fronteiras de Pareto da Figura 17, adotando-se o mesmo número de chamadas da função objetivo para os três levantamentos da Fronteira (4.125.000). Observa-se que o algoritmo PSO encontra mais soluções de fronteira em relação aos demais algoritmos testados (hPSO e N&M), e que a otimização por PSO alcança valores mais extremos para as funções objetivo (IA menores e maiores lucros). Nota-se que o algoritmo PSO encontra pontos com maior espaçamento entre os algoritmos avaliados, indicando maior probabilidade de alcançar ótimo global e resultando mais pontos dominantes da Fronteira de Pareto, isto é, mais alternativas ótimas para síntese de S-PICS.

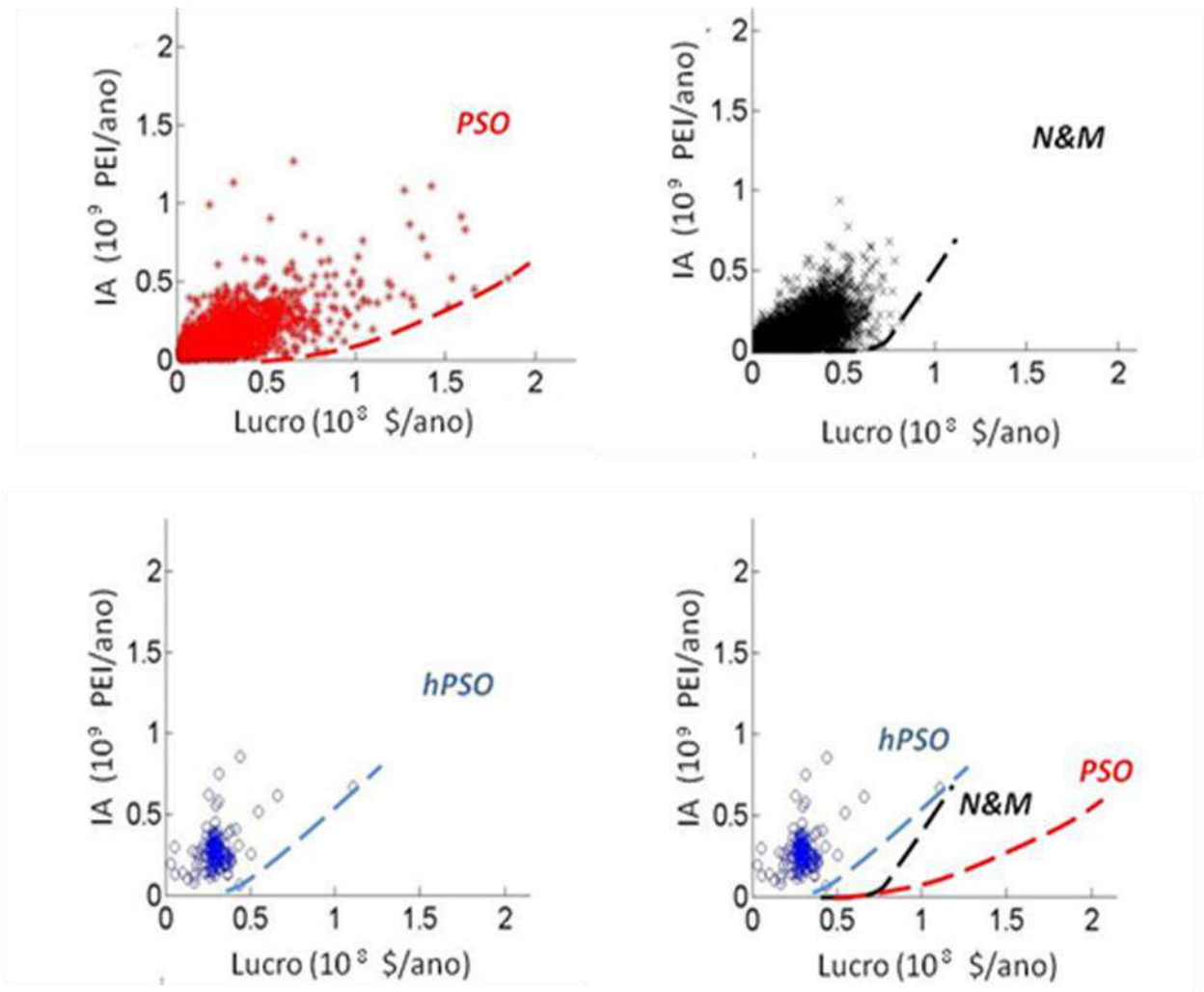


Figura 17 – Fronteiras de Pareto Obtidas pelos Algoritmos Testados:  
hPSO, PSO e Nelder&Mead (N&M)

A Tabela 12 apresenta as métricas de avaliação para os três algoritmos em questão. O algoritmo Simplex apresenta maior espaçamento  $S$ . Comparando-se o hPSO e o Simplex pela distância generalizada  $G$ , em relação ao PSO, tem-se que o Simplex apresenta menor distância, logo resulta em fronteira melhor que o hPSO. Em relação à medida de progressão, tem-se que a velocidade de busca de pontos da fronteira de Pareto é maior para o algoritmo PSO original. O tempo requerido, em segundos, para obtenção de cada ponto é máximo para o hPSO, o que o torna computacionalmente dispendioso. Apesar de a métrica  $S$  apontar para superioridade de espaçamento do Simplex sobre o PSO, a observação gráfica da distribuição de soluções favorece em espaçamento o PSO.

Tabela 12 - Resultados das métricas de avaliação

	S	G	MP	Tempo (s)
<b>hPSO</b>	0,1872	2.45 e12	5156	24,8473
<b>PSO</b>	0,3771	-	2750	1,6630
<b>Simplex</b>	0,4020	1.03 e12	4125	0,2677

Para o caso estudado, o algoritmo híbrido proposto alcança uma Fronteira de Pareto pior que o método PSO convencional, o que é evidenciado pela métrica de distância generalizada (G). O gráfico comparativo das fronteiras na Figura 17 mostra a clara superioridade do PSO em relação aos outros métodos testados para a S- PICS investigada.

A etapa de simulação do complexo (necessária para o cálculo da função objetivo) é rápida devido às simplificações adotadas na modelagem do PICS. Assim, os extensivos cálculos requeridos (4.125.000 cálculos da função objetivo) pela estocasticidade do método não são impedimento à otimização. Nota-se que para se obter um ótimo viável, é necessário alimentar ao cálculo uma partícula que pertença à região viável.

Por último, a exaustiva otimização local se apresenta como a maior consumidora de tempo do método híbrido hPSO, representando 98% do tempo de CPU. Portanto, a hibridização proposta para resolução do problema do presente trabalho apresenta como fator limitante o elevado esforço computacional quando comparada ao algoritmo original. Melhorias também são necessárias na conexão entre os métodos PSO e Simplex para se obter melhores soluções na Fronteira de Pareto. Espera-se que melhorias no algoritmo híbrido em pesquisa futura o tornem menos custoso e mais eficiente.

Comparando-se a eficiência computacional de busca da fronteira de Pareto das metodologias apresentadas neste projeto, tem-se que uma Fronteira melhor para o PICS é obtida pela Metodologia II. Os 50 pontos obtidos custosamente pela Metodologia I apresentam como resultado uma fronteira de Pareto muito inferior. Tal inferioridade era esperada, já que a geração da fronteira se dá estocasticamente, ou seja, quanto maior o número de cálculos das funções objetivo para a otimização, maior a probabilidade de se avaliar homoganeamente a região de busca do problema.

Reitera-se que a Metodologia II é mais eficiente para o PICS proposto neste projeto. Para casos em que o PICS apresente menor número de rotas químicas possíveis, a Metodologia I pode apresentar menor esforço computacional para as simulações em ambiente UNISIM DESIGN. Dessa forma, pode-se implementar algoritmos de otimização mais robustos no

ambiente de otimização MATLAB e fazer a conexão entre os softwares. A vantagem do emprego da Metodologia I é a maior fidelidade dos resultados de simulação, já que não adota linearização, e dependendo do caso, a simplificação de modelos (aproximação que é fonte de erros) é desnecessária. Dessa forma, sempre que possível, sugere-se optar pela Metodologia I na geração da fronteira de Pareto. No entanto para PICS de maior complexidade, o custo computacional elevado inviabiliza o emprego da Metodologia II.

A partir da fronteira de Pareto, pode-se escolher a alternativa com configuração e operação do PICS que melhor atendam os objetivos do cenário econômico-ambiental de decisão. As preferências em relação às funções objetivo do problema direcionam tal escolha. Considerando um grupo responsável pela decisão da alternativa ótima, faz-se necessária a utilização de alguma técnica que agrupe tais preferências pessoais e guie a tomada de decisão. Adota-se a técnica de análise para tomada de decisões com múltiplos critérios TOPSIS, que é apresentada e aplicada no capítulo seguinte.

## 9. ORDENAÇÃO DE SOLUÇÕES: TOPSIS

Obtida a fronteira de Pareto, pode-se optar pela alternativa que melhor atenda aos objetivos do cenário econômico-ambiental de decisão pela técnica TOPSIS (*Technique for order performance by similarity to ideal solution*). A partir da alimentação de uma matriz de decisão que considere quantitativamente as preferências de cada membro de um grupo responsável pela tomada de decisão, encontra-se a configuração ótima. Apresentam-se aqui três resultados do PICS para três cenários econômicos diferentes, que priorizam ora o Impacto Ambiental ora o Lucro.

Técnicas para a identificação das alternativas ótimas podem ser classificadas como: (1) ponderadas (produto ponderado, método de ordenação mediana, processo de análise de hierárquica (AHP), teoria de utilidade dos multi-atributos) ou (2) não-ponderadas (programação objetiva, técnica  $\epsilon$ -restrita). Ambos os tipos de abordagem tem sido aplicados em problemas de síntese de processos com objetivos econômicos e ambientais. A vantagem de adotar métodos não-ponderados é que não requerem uma articulação de preferência *a priori*, permitindo a exploração de todo o conjunto da Fronteira de Pareto. No entanto, tais métodos precisam da geração de todas as alternativas possíveis antes da escolha. Já nos métodos ponderados, os pesos para cada objetivo são dados, podendo-se transformar o problema em mono-objetivo (LI *et al.*, 2007).

O presente trabalho, de caráter puramente acadêmico, não é comprometido com um cenário econômico-ambiental específico ou com objetivos de determinada Indústria. Assim, são apresentadas várias alternativas possíveis para a síntese do PICS e demonstra-se a ordenação das soluções obtidas para possíveis cenários a partir da Fronteira de Pareto. Logo, adota-se uma técnica ponderada.

TOPSIS (*Technique for order performance by similarity to ideal solution*) é considerada uma técnica completa e eficiente para guiar escolhas com vários critérios envolvidos. O procedimento é baseado no conceito de que a melhor alternativa deve apresentar a menor distância da solução ideal positiva e a maior distância da solução ideal negativa. Algumas vantagens podem ser destacadas: (a) representa logicamente a racionalidade da escolha humana; (b) um valor escalar pode descrever simultaneamente a melhor e pior alternativa dentre as opções; (c) é um processo computacional facilmente programável; (d) e o desempenho de cada atributo medido para todas as alternativas pode ser visualizado em um poliedro. Tais vantagens tornam a técnica TOPSIS melhor que outras técnicas relacionadas, como por exemplo, Processo de Análise Hierárquica (AHP) e ELECTRE (SHIH, 2007).

Um pré-requisito para o procedimento TOPSIS é a matriz de decisão, que contém as alternativas em linhas com os pesos (preferências) dos atributos dispostos em colunas. Esta matriz é obtida a partir dos conceitos individuais dos membros de um grupo responsável por determinada escolha acerca dos critérios de análise. Portanto, faz-se necessário agrupar as opiniões antes de iniciar o procedimento de ordenação. A metodologia de Agregação Externa usa operações matemáticas simples para agregar a importância atribuída a um critério por cada indivíduo do grupo. Já a agregação interna agrupa todas as preferências individuais no procedimento TOPSIS e utiliza distâncias ponderadas no lugar da matriz de decisão ponderada. Observando-se os efeitos das combinações interna e externa, nota-se que não há diferenças apreciáveis entre os métodos pré-operacionais (SHIH, 2007).

O presente trabalho exemplifica a aplicação do método para opinião de apenas um indivíduo em relação aos dois objetivos (econômico e ambiental). As etapas do procedimento TOPSIS são apresentadas a seguir (SHIH, 2007):

Etapa 1: Construção da matriz de decisão normalizada, segundo a Equação 26.

$$r_{ik} = \frac{f_{ik}}{\sqrt{\sum_{k=1}^K f_{ik}^2}} \quad (26)$$

onde  $f_{ik}$  é o valor da função  $i$  entre os  $n$  critérios adotados para a alternativa  $k$ ,  $r_{ik}$  é o elemento da matriz de decisão normalizada, correspondente à função  $i$  para a alternativa  $k$ .

Etapa 2: Ponderação da matriz de decisão normalizada (Equação 27).

$$v_{ik} = w_i r_{ik} \quad (27)$$

onde  $v_{ik}$  é o elemento da matriz de decisão normalizada e ponderada,  $w_i$  é o peso do critério  $i$ , atendendo à restrição da Equação 28.

$$\sum_{i=1}^n w_i = 1 \quad (28)$$

Etapa 3: Determinação da solução ideal  $v_n^*$  para cada critério  $n$ , e não-ideal  $v_n^-$  para cada critério  $n$  (Equações 29 e 30), em que  $I'$  é associado a critérios benéficos e  $I''$  a critérios prejudiciais.

$$A^* = \{v_1^*, \dots, v_n^*\} = \{(\max_k v_{ik} \mid i \in I'), (\min_k v_{ik} \mid i \in I'')\} \quad (29)$$

$$A^- = \{v_1^-, \dots, v_n^-\} = \{(\min_k v_{ik} \mid i \in I'), (\max_k v_{ik} \mid i \in I'')\} \quad (30)$$

Etapa 4: Cálculo das medidas de separação, através distância euclidiana. Para a separação da solução ideal,  $D_k^*$ , utiliza-se a Equação 31 e, para a separação da solução não-ideal,  $D_k^-$ , a Equação 32.

$$D_k^* = \sqrt{\sum_{i=1}^n (v_{ik} - v_i^*)^2} \quad (31)$$

$$D_k^- = \sqrt{\sum_{i=1}^n (v_{ik} - v_i^-)^2} \quad (32)$$

Etapa 5: Cálculo da proximidade relativa da solução ideal,  $P_k^*$ , pela Equação 33.

$$P_k^* = \frac{D_k^-}{D_k^* - D_k^-} \quad (33)$$

Etapa 6: Classificação das soluções, buscando a maior proximidade relativa.



O resultado para a otimização, envolvendo simultaneamente a maximização do lucro e minimização do impacto ambiental, é mostrado na Figura 18. Obtido o grupo de soluções otimizadas, que formam a Fronteira de Pareto, os resultados são então ordenados segundo a preferência do grupo responsável pela escolha. Nesta Figura, apresentam-se três soluções obtidas pelo procedimento TOPSIS em três cenários de decisão (pesos mostrados na Tabela 13):

- (a) pesos iguais são adotados para o lucro e o impacto ambiental (cenário I);
- (b) pesos priorizam a maximização da lucratividade (cenário II);
- (c) pesos favorecem a minimização do impacto ambiental (cenário III) em detrimento do segundo objetivo.

A Tabela 13 apresenta os objetivos lucratividade (L) e impacto ambiental (IA) para as três soluções, e os PICS correspondentes são mostrados nas Figuras 19, 20 e 21. As correntes de CO<sub>2</sub> e os produtos para cada PICS (soluções I a III) são apresentados na Tabela 14.

Tabela 13 –Desempenho de soluções, TOPSIS

	Pesos		Objetivos	
	w <sub>L</sub>	w <sub>IA</sub>	L (10 <sup>12</sup> \$/ano)	IA (10 <sup>8</sup> PEI/ano)
<b>I</b>	0,5	0,5	7,06	2,36
<b>II</b>	0,75	0,25	11,33	5,85
<b>III</b>	0,25	0,75	4,51	0,96

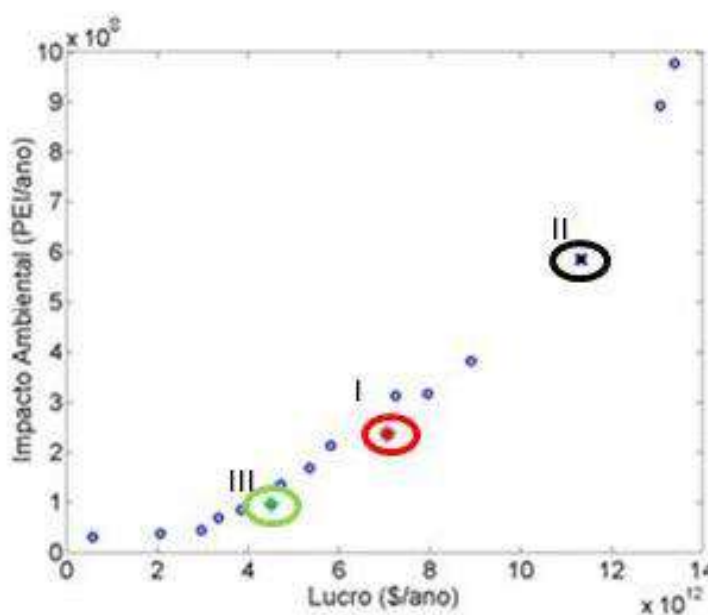


Figura 18 – Fronteira de Pareto

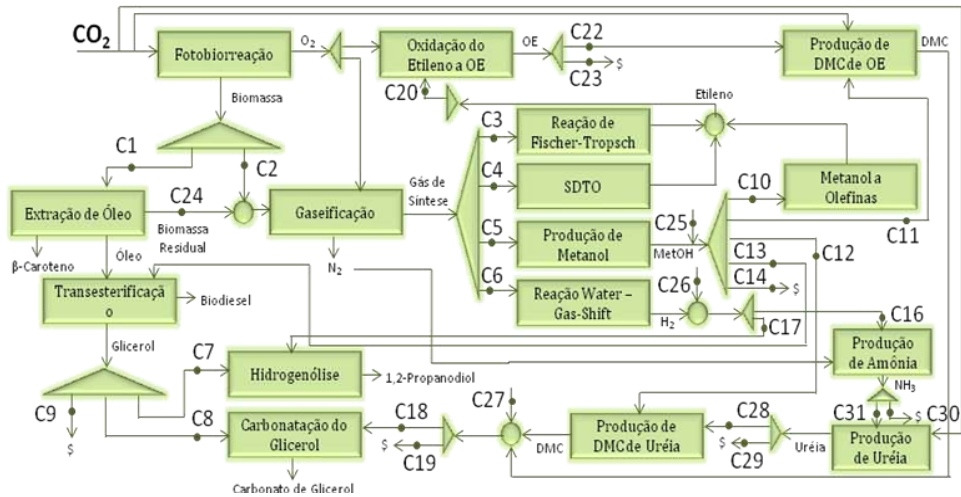


Figura 19 – PICS para o Cenário I ( $w_L = w_{IA}$ ) Analisado com o Procedimento TOPSIS.

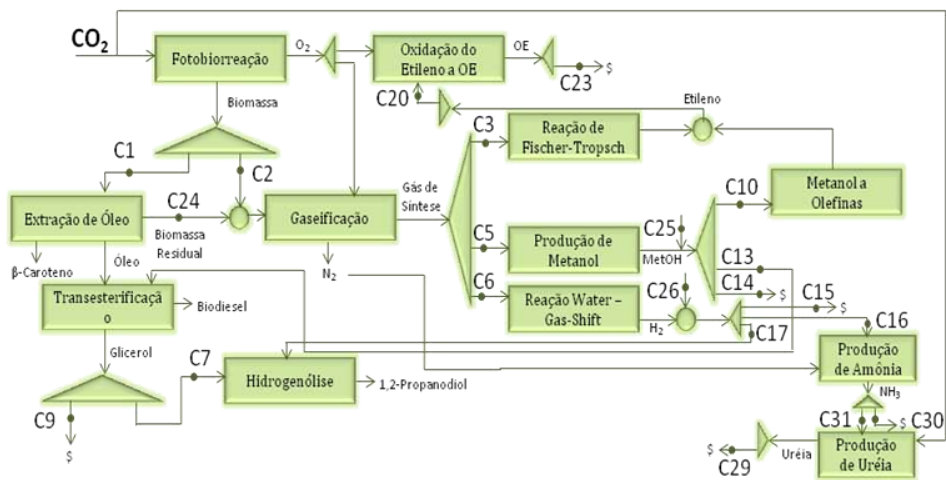


Figura 20 – PICS para o Cenário II ( $w_L > w_{IA}$ ) Analisado com o Procedimento TOPSIS.

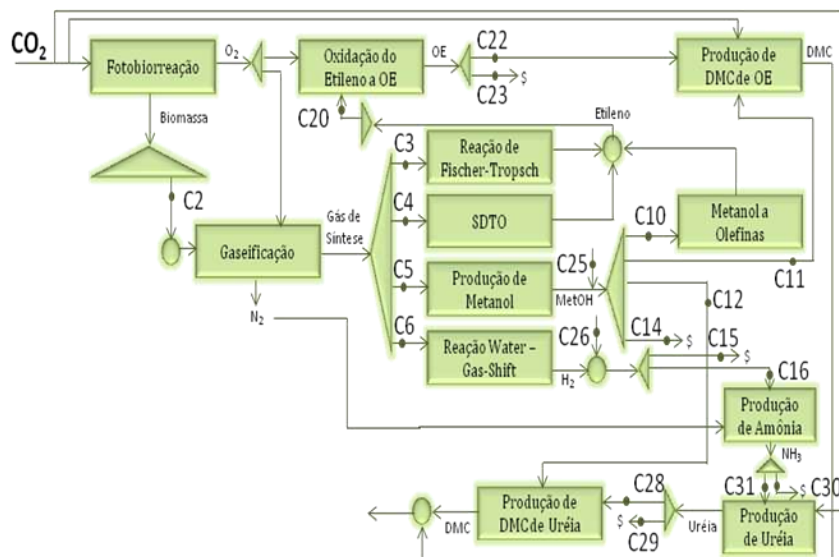


Figura 21 – PICS para o Cenário III ( $w_L < w_{IA}$ ) Analisado com o Procedimento TOPSIS.

Nota-se que para o Cenário econômico/ambiental II, quando a lucratividade do PICS é priorizada frente à minimização do impacto ambiental, alguns módulos são desconsiderados para a solução ótima. Os processos de transesterificação do óleo a biodiesel e hidrogenólise do glicerol a 1,2-propanodiol, por exemplo, constituem a estrutura ótima do PICS para o cenário II, enquanto que quando o aspecto ambiental é privilegiado no cenário III, os módulos são retirados. No entanto, ressalta-se que a conclusão de que estes processos são mais lucrativos e de maior impacto ambiental que os outros, e.g., a produção de DMC a partir da uréia, é precipitada.

A fim de avaliar se dado processo possui maior caráter econômico ou ambiental, seria necessário estudar se configurações semelhantes à do PICS em questão apresentam valores para a lucratividade e o impacto ambiental próximos, ou seja, se as configurações estão localizadas numa mesma região da Fronteira de Pareto. Dessa forma, analisa-se a sensibilidade da otimização do PICS em relação aos parâmetros dos divisores de correntes, que são as variáveis de decisão do problema de alocação ótima de CO<sub>2</sub> no PICS.

A análise de sensibilidade em relação a parâmetros de projeto (custo de compostos químicos, custo energético, entre outros) não é realizada no presente projeto devido à elevada quantidade de parâmetros adotada. Espera-se que alguns parâmetros sejam de grande importância para a função lucro: o preço do etileno, o preço da eletricidade, e o valor para o crédito de carbono.

Tabela 14 – Desempenho dos PICS para os três Cenários Avaliados.

	PICS		
	I	II	III
<b>CO<sub>2</sub></b>			
Consumido alimentado (t/h)	1,83 .10 <sup>5</sup>	8,85 .10 <sup>3</sup>	1,32 .10 <sup>5</sup>
Emitido (t/h)	1,39 .10 <sup>4</sup>	735	1,38 .10 <sup>4</sup>
Capturado (t/h)	1,69 .10 <sup>5</sup>	8,12 .10 <sup>3</sup>	1,18 .10 <sup>5</sup>
<b>RECEITA</b> (\$/ano)	7,06 .10 <sup>12</sup>	11,33 .10 <sup>12</sup>	4,52 .10 <sup>12</sup>
<b>ISBL</b> (\$/ano)	1,84 .10 <sup>7</sup>	2,16 .10 <sup>7</sup>	1,90 .10 <sup>7</sup>
<b>CUSTO OPERACIONAL</b> (\$/ano)	1,45 .10 <sup>6</sup>	2,12 .10 <sup>10</sup>	1,30 .10 <sup>6</sup>
<b>IMPACTO AMBIENTAL</b>			
Material (PEI/ano)	2,31 .10 <sup>8</sup>	5,58 .10 <sup>8</sup>	0,91 .10 <sup>8</sup>

Energético (PEI/ano)	$0,04 \cdot 10^8$	$2,64 \cdot 10^7$	$0,05 \cdot 10^8$
----------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Soluções de otimização multi-critério foram obtidas com o algoritmo PSO localizadas na fronteira de Pareto para um Pólo Industrial Carbono Sequestrante (PICS). Uma análise para tomada de decisões com múltiplos critérios segundo o procedimento TOPSIS foi empregada em três cenários de prioridade: (a) equilíbrio entre os dois objetivos conflitantes (Solução I), (b) prioridade de lucratividade do pólo (Solução II) e (c) prioridade de desempenho ambiental (Solução III). As prioridades foram impostas por pesos adotados para os dois objetivos, estabelecendo soluções de compromisso e resultando em PICS distintos, com leque de produtos diferenciado.

O procedimento adotado – TOPSIS – é uma ferramenta eficiente para decisão de projeto do PICS, favorecendo processos (e respectivos produtos) de acordo com desempenho ambiental e econômico.

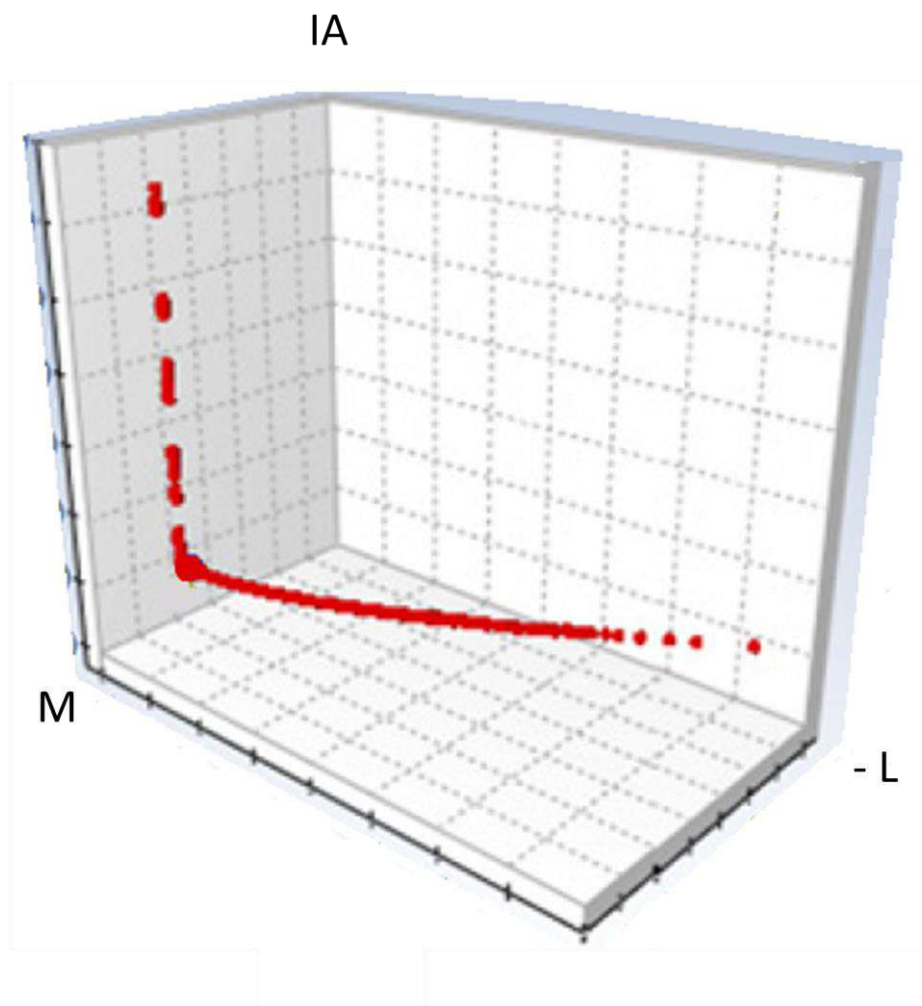
## 10. CONCLUSÃO

Diante do acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, buscam-se soluções ambientais para a redução da concentração do gás do Aquecimento Global. Para a redução da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera foram utilizados 15 processos que reusam CO<sub>2</sub> de emissões industriais por sequestro químico ou bioquímico, configurando um Pólo Industrial Carbono-Sequestrante (PICS). Os processos carbono-sequestrantes são inúmeros e o desenvolvimento científico relacionado à proposição de novas rotas é crescente. Logo, a avaliação da configuração ótima de PICSs a serem industrialmente implementados é essencial na busca da maximização da sustentabilidade da Indústria Química.

Adotaram-se métricas para a quantificação do lucro e impacto ambiental do PICS em busca da maximização da sustentabilidade. A validade da avaliação da função objetivo econômica depende da disponibilidade dos preços dos compostos e utilidades empregados no processamento e das correlações para estimativa do custo de instalação de equipamentos (CAPEX). Para um estudo aplicado à Indústria, os preços são dados, e qualquer que seja a fonte de equações para estimativa do CAPEX, há pequena divergência, como mostrado na comparação entre os resultados obtidos pelas equações de Douglas (1988) e Turton *et al.* (2009) no capítulo 3. Portanto, tem-se que a avaliação econômica se apresenta bem consolidada. No caso do aspecto ambiental, para se obter resultados mais fidedignos, deve-se buscar métricas para a avaliação de impacto ambiental do projeto específico. Isso porque a questão ambiental

está intimamente relacionada ao contexto de legislação ambiental do local em que o PICS será construído. Para trabalhos futuros sugere-se desenvolver métricas para melhor quantificação do impacto ambiental. O aspecto social precisa ser avaliado para a localização específica do Pólo Industrial.

É interessante investigar a maturidade da tecnologia dos processos a serem implementados, se constituindo como integrante da otimização do PICS. Recomenda-se a aplicação de um estudo de viabilidade técnica/ prospecção tecnológica para os processos constituintes do PICS. Tal resultado pode ser considerado como aspecto econômico, sendo agregado à função objetivo econômica, ou pode ser investigado como mais um objetivo a ser perseguido na otimização. A Figura 22 mostra o gráfico 3-D para as três funções objetivo: lucro (L), impacto ambiental (IA) e maturidade das tecnologias usadas no PICS (M).



Fronteira de Pareto para três funções objetivo

Adaptado de Tsou, 2008

Para lidar com o conflito entre os dois objetivos empregados neste projeto para concepção de estruturas de PICS otimizadas, investigou-se a fronteira de Pareto. Apresentaram-se duas metodologias para a otimização multi-critérios de um Pólo Industrial, de forma que o fator decisivo à escolha da metodologia está relacionado ao número de rotas químicas envolvidas.

A quantidade de operações unitárias de um PICS em estudo é que definirá qual a metodologia será adotada para encontrar a alocação ótima de CO<sub>2</sub>. Quando um pequeno número de rotas químicas compõe a estrutura do PICS, a metodologia I apresenta esforço computacional realizável e é eficiente, se apresentando como a melhor alternativa de estudo devido ao uso de simulador profissional. No entanto, se o PICS em análise apresenta um grande número de rotas para seqüestro de gás carbônico, como o proposto no presente trabalho, a simulação rigorosa dos processos simultaneamente é impraticável devido às restrições computacionais do *software* de simulação. A metodologia I se apresenta então como uma alternativa realizável, mas de baixa eficiência, alcançando pontos viáveis com elevado esforço computacional. A otimização necessária ao levantamento da Fronteira de Pareto requer inúmeras avaliações das funções objetivo, o que restringe a adoção da metodologia I. Emprega-se, portanto, a metodologia II, o que torna o uso de algoritmos robustos de otimização realizável.

A adoção da metodologia I permite o uso do otimizador do UNISIM DESIGN para busca local de cada solução dada pelo método Monte-Carlo, por exemplo. As simplificações adotadas para simulação do Pólo Industrial na metodologia I resultaram em maior velocidade de simulação (cerca de cinco vezes mais rápida que a simulação rigorosa) e erros aceitáveis e/ou previsíveis. Apesar da redução de complexidade de simulação, os elementos de interconexão (reciclo e ajuste) entre os processos constituintes ainda garantem elevado esforço computacional na etapa de simulação para o problema aqui proposto. Adiciona-se que a conexão entre os softwares deve ser melhorada, permitindo o uso da metodologia I em otimizações com algoritmos mais robustos de busca. Para a utilização de algoritmos de otimização estocásticos, deve-se tornar menos descontínua a alimentação dos vetores de decisão gerados para a simulação em ambiente UNISIM DESIGN, visto que quanto maior a distância entre o estado atual de simulação e a nova solução, maior o tempo empregado até a convergência do Pólo Industrial.

A metodologia II, além de uma alternativa, se apresenta então como única praticável para a devida otimização e desenho da Fronteira de Pareto. A aplicação das métricas de Espaçamento, Medida C, Distância Generalizada e Medida de Progresso para comparação do desempenho do algoritmo híbrido adotado e seus algoritmos originais é satisfatória. Conclui-se pelo estudo realizado que a hibridização hPSO proposta para resolução do PICS do presente trabalho apresenta como fator limitante o elevado esforço computacional quando comparada ao

algoritmo PSO original. Melhorias são necessárias na conexão entre os métodos PSO e Simplex para se obter melhores soluções na Fronteira de Pareto. Na adaptação do algoritmo de busca direta (PSO) para o problema de restrições proposto, pode-se melhorar a penalização das funções objetivo, tornando-as menos descontínuas. A continuidade das funções objetivo durante a otimização pode ser alcançada adotando-se as seguintes modificações: (a) penalização das funções proporcional à distância da solução em relação à fronteira da região viável de busca; (b) permissão de configurações que não atendam às restrições do problema durante a otimização, de forma que a busca ocorra fora da região viável, se necessário, mas garantindo que a solução seja possível. Espera-se que melhorias no algoritmo híbrido em pesquisa futura o tornem menos computacionalmente custoso e mais eficiente.

#### Desenho da fronteira durante otimização

A ferramenta TOPSIS é eficiente como direcionadora para tomada de decisões entre soluções de otimização multi-critério, permitindo a escolha da solução ótima em relação a várias opiniões. Ressalta-se que a validação do ponto ótimo obtido após ordenação de alternativas (realizada no presente trabalho pelo método TOPSIS) é essencial. Para tal, recomenda-se simular a configuração escolhida em ambiente UNISIM DESIGN, caso a complexidade da estrutura da solução ótima para o cenário econômico-ambiental seja suportada pelo software.

Importância de apresentar a pesquisa realizada na Academia e torná-la compreensível a um gerente padrão.

## 11.REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, M.A.; MARTEEL, A.E.; DAVIES, J.A.; OLSON, W.W.; GREEN CHEMISTRY AND ENGINEERING: Drivers, Metrics, and Reduction to Practice; *Annu. Rev. Environ. Resources*, 2003, 28:401–28
- ALLEN, D. e SHONNARD, D.R., Green engineering: environmentally conscious design of chemical processes and products. *AIChE J.*, 47(9): 1906–1912, 2001
- ANASTAS, P.T.; KIRCHHOFF, M.M.; Origins, current status, and future challenges of green chemistry; *Acc. Chem. Res.*, 35: 686-694, 2002
- ANASTAS, P.T., ZIMMERMAN, J.B.; "Design through the Twelve Principles of Green Engineering"; *Env. Sci. and Tech.*, 37, 95-101, 2003.
- ARAÚJO, O. Q. F., PICARDO, M. C., MONTEIRO, J. G. M.-S., MEDEIROS, J. L. O Potencial de Microalgas como matéria-prima Renovável – Volume II: Uma Visão de Engenharia de Processos. Rio de Janeiro, 2008.
- BAAL, H. V. and LEMMEN, W., The advantages of a large capacity single line urea plant, *Stamicarbon by Technical Report* (2003).
- BACIOCCHI, R., STORTI, G., MAZZOTTI, M., Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air, *Chemical Engineering and Processing* , 45 , 1047–1058, 2006
- BEGAMBRE, O., LAIER, J.E., A hybrid Particle Swarm Optimization – Simplex algorithm (PSOS) for structural damage identification, *Advances in Engineering Software*, 40, 883–891, 2009
- BLOG AMBIENTE BRASIL, <http://blog.ambientebrasil.com.br/?p=442>, acessado em 22 de maio de 2010
- BULASARA, V.K., UPPALURI, R. and GHOSHAL, A.K., Revamp study of crude distillation unit heat exchanger network: Energy integration potential of delayed coking unit free hot streams, *Applied Thermal Engineering*, article in press (2008).



- CAI, J., MA, X., LI, Q., LI, L., PENG, H., A multi-objective chaotic particle swarm optimization for environmental/economic dispatch, *Energy Conversion and Management*, 50, 1318–1325, 2009
- CAI, G., LIU, Z., SHI, R., HE, C., YANG, C., SUN, C. and CHANG, Y., Light alkenes from syngas via dimethyl ether, *Applied Catalysis*, 125, p.29-38 (1995).
- CASAVANT, T. E., COTE, R. P., Using Chemical Process Simulation to Design Industrial Ecosystems, *Journal of Cleaner Production*, 12, 901-908, 2004.
- CENTI, G. e PERATHONER, S., Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels, *Catalysis Today*, 148, p.191–205, 2009
- CHARPENTIER, J.-C., Modern chemical engineering in the framework of globalization, sustainability, and technical innovation, *Ind. Eng. Rev.*, 46, 3465-3485, 2007
- CHISTI, Y., Biodiesel from microalgae, *Biotechnology Advances*, 25, p. 294-306 (2007).
- COOMBS, J., DANIEL, K. and PALOMBO, L., Celanese Clearlake Ethylene Oxide Reactor Revamp, JChem Inc, <http://www.owlnet.rice.edu/~ceng403/ethox97.html> (1997).
- CUI, H., WANG, T., WANG, F., GU, C., WANG, P. and DAI, Y., Kinetic Study on the One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO<sub>2</sub> Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 7732-7739 (2004).
- DASARI, M.A., Catalytic conversion of glycerol and sugar alcohols to value-added products, Faculty of the Graduate School University of Missouri-Columbia (2006).
- DAERSUT (Department of Agricultural Economics and Rural Sociology University of Tennessee), <http://beag.ag.utk.edu/pp/USDANOV3.pdf>, acessado em 10 de maio de 2010
- DOUGLAS, J. M., *Conceptual Design Of Chemical Processes*. McGraw-Hill: 1988.
- DURAN, M. A. and GROSSMANN, I. E., An Outer-Approximation Algorithm for a Class of Mixed-Integer Nonlinear Programms, *Mathematical Programming*, 36: 307±1986, 1986
- ECAJR, [www.ecajr.com.br](http://www.ecajr.com.br), acessado em 16 de junho de 2010

- ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, <http://www.eia.doe.gov/oog/info/ngw/ngupdate.asp>, acessado em 10 de maio de 2010
- GEOFFRION, A. M., Generalized Benders Decomposition, *J. Optimization Theory and Applications*, 10, 237±260, 1972.
- GEORGOGIANNI, K.G., KATSOULIDIS, A.K., POMONIS, P.J., MANOS, G. and KONTOMINAS, M.G., Transesterification of rapeseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis, *Fuel Processing Technology*, Volume 90, Issues 7-8, p. 1016-1022 (2009).
- GRAEDEL, T.E.; Allenby, B. R. *Industrial Ecology and the Automobile*, Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J.,1998
- GUPTA, O. K. e RAVINDRAN, V., Branch and Bound Experiments in Convex Nonlinear Integer Programming, *Management Science*, 31, 1533±1546, 1985
- HOFMANN, D., BUTLER, J., TANS, P., A new look at atmospheric carbon dioxide, *Atmospheric Environment*, 43, p. 2084–2086, 2009
- ICIS PRICING, [www.icispricing.com](http://www.icispricing.com), 2008, 2009
- IPCC, *Climate Change, The Physical Science Basis*, Cambridge Univ. Press, UK, 2007
- JETRO, [http://www.jetro.go.jp/tppoas/anken/0001037000/1037313\\_e.html](http://www.jetro.go.jp/tppoas/anken/0001037000/1037313_e.html), acessado em 10 de maio de 2010
- JIANG, M., LUO, Y.P. e YANG, S.Y., Stochastic convergence analysis and parameter selection of the standard particle swarm optimization algorithm, *Information Process Letters*, v. 102, p. 8-16 (2007).
- KALLRATH, J., Mixed integer optimization in the chemical process industry experience, potential and future perspectives, *Institution of Chemical Engineers*, 78, Parte A, 2000
- KENNEDY, J. F., EBERHART, R. C., Particle swarm optimization, *Proceedings of the IEEE international conference on neural networks*, vol. IV, p.1942–8, 1995.

- LANKEY, R. e ANASTAS, P., Life-cycle approaches for assessing Green Chemistry Technologies, *Ind. Eng. Res.*, 41, p. 4498-4502, 2002
- LEOTITSIS, A.. Hybrid Particle Swarm Optimization. <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6497-hybrid-particle-swarm-optimization>. Acessado em 2009.
- LI, C., ZHANG, X., HE, X., ZHANG, S., Design of separation process of azeotropic mixtures based on the green chemical principles, *Journal of Cleaner Production*, 15, 690-698, 2007
- LI, C., ZHANG, X., ZHANG, S., SUZUKI, K., Environmentally conscious design of chemical processes and products: multi-optimization method, *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 233-243, 2009
- LOCAL ENERGY, <http://www.localenergy.org/pdfs/Document%20Library/Bioenergy%20conversion%20factors.pdf>, acessado em 10 de maio de 2010
- MIHELICIC, J.R. *et al.*, Sustainability Science and Engineering: The emergence of a New Metadiscipline; *Environ. Sci. Technol.*, 37, p. 5314-5324, 2003
- MONTEIRO, J. G. M.-S. Um Estudo Sobre Alternativas de Sequestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimização, Tese de Mestrado, *Escola de Química*, UFRJ, 2009.
- MONTEIRO, J.G.M.-S., SILVA, P.A.C., ARAÚJO, O. Q.F. e MEDEIROS, J.L., Pareto Optimization of an Industrial Ecosystem: Sustainability Maximization, *Computer Aided Chemical Engineering*, Volume 27, 2009, Pages 1917-1922 , 2009
- NELDER, J. A. and MEAD, R. "A simplex method for function minimization", *Computer Journal*, vol 7, p. 308-313, 1965
- NOURI, S. and TILLMAN, A.-M., Evaluating synthesis gas based biomass to plastics (BTP) technologies, Chalmers University of Technology, Göteborg (2005).
- O ESTADÃO, Vazamento no Golfo do México é de 35 mil a 60 mil barris por dia. Publicado em 15 de junho de 2010. Disponível em: [http://economia.estadao.com.br/noticias/not\\_22985.htm](http://economia.estadao.com.br/noticias/not_22985.htm) Acesso em: 17 de junho 2010

O ESTADO DE SÃO PAULO. Emissão de gás carbônico precisa cair pela metade. São Paulo, 3 de fevereiro de 2007. Geral. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u15958.shtml> Acesso em: 22 de maio de 2010

OLOFSSON, I., NORDIN, A. and SÖDERLIND, U., Initial review and evaluation of process technologies and systems suitable for cost-efficient medium-scale gasification for biomass to liquid fuels, ETPC Report, *University Umea and Mid Swedish University*, Sweden (2005).

PARASHAR, S. e BLOEBAUM, C. L., Estimation of Multi-Objective Pareto Frontier using Hyperspace Diagonal Counting, 11<sup>th</sup> *Multidisciplinary Analysis and Optimization Conference* (2006).

PERLINGEIRO, C. A.G., Engenharia de Processos. Editora. Edgard Blücher, 2005

POINT CARBON, <http://www.pointcarbon.com/news/1.1442726>, acessado em 6 de maio de 2010

PRINCETOM, <http://blogs.princeton.edu/chm333/f2006/biomass/comparison/economics/-2006>, acessado em 10 de maio de 2010

REN, T., PATEL, M., BLOK, K., Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO<sub>2</sub> emissions and production costs, *Energy*, 33, p. 817–833, 2008

ROKICKI, G., RAKOCZY, P., PARZUCHOWSKI, P. and SOBIECKI, M., Hyperbranched aliphatic polyethers obtained from environmentally benign monomer: glycerol carbonate, *Green Chemistry*, 7, p. 529–539 (2005).

SARAMAGO, S. F. P. e PRADO, J. R., Otimização por Colônia de Partículas, Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional, pôster 60, 2005

SHIH, H.-S., SHYUR, H.-J. e LEEC, E. S., An extension of TOPSIS for group decision making, *Mathematical and Computer Modelling*, V. 51, 11-12, P. 1285-1460

STEWART, C., HESSAMI, M.-A., A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the sustainability of a photosynthetic bioreactor approach, *Energy Conversion and Management*, 46, p. 403–420, 2005

- SUMAN, B., Study of self-stopping PDMOSA and performance measure in multiobjective optimization, *Computers and Chemical Engineering*, 29, 1131-1147, 2005
- STOCKER, T. e PLATTNER, G.-K., The Physical Science Basis of Climate Change: Latest Findings to be Assessed by WGI in AR5, IPCC, [http://www.ipcc.ch/pdf/presentations/COP15-presentations/stocker09unfcccCopenhagen\\_delegate\\_new.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/presentations/COP15-presentations/stocker09unfcccCopenhagen_delegate_new.pdf), acessado em 22 de maio de 2010.
- THOMAS, J.M. e CALLAN, S.J., *Economia Ambiental: Fundamentos, Políticas e Aplicações*, Cengage Learning, 2010
- TREPANIER, M.A., TAVASOLI, A.K., DALAI, N. e ABATZOGLOU, Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 353, p. 193–202 (2009).
- TSOU, C.-S., Multi-objective inventory planning using MOPSO and TOPSIS, *Expert Systems with Applications*, 35 p. 136-142, 2008.
- TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process, 3° ed., p. 183, 2009.
- YOUNG, D., SCHARP, R., CABEZAS, H.. The Waste Reduction (WAR) Algorithm: Environmental Impacts, *Energy Consumption and Engineering Economics. Waste Management*, 20, 605-615, 2000.
- WANG, F., ZHAO, N., LI, J., ZHAO, W., XIAO, F., WEI, W., SUN, Y., Modeling of the Catalytic Distillation Process for the Synthesis of Dimethyl Carbonate by Urea Methanolysis, *Ind. Eng. Chem. Res*, 46, p. 8972-8979, 2007.
- WHITE MARTINS, preço consultado em 10 de maio de 2010
- WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT. Our common future; Oxford University, 1987

ANEXO I - MATRIZ DA MODELAGEM MATEMÁTICA DA METODOLOGIA II

compostos/ reações	Fotobiorreação	Transesterificação	gaseificação	hidrogenólise	Carbonatação
nutrientes	0.0436	0	0	0	0
água make-up	0.0045	0	0	0	0
O2	0.0620	0	0	0	0
biomassa	0.9823	0	0	0	0
biomassa	0	1.0000	0	0	0
biodiesel	0	0.0826	0	0	0
beta-caroteno (kg)	0	366.740	0	0	0
glicerol	0	0.0275	0	0	0
metanol	0	0.0826	0	0	0
H2O	0	0.0826	0	0	0
biomassa residual	0	0.0826	0	0	0
biomassa	0	0	1.0000	0	0
beta-caroteno (kg)	0	0	115.900	0	0
gás de síntese	0	0	28.355	0	0
O2	0	0	49.433	0	0
H2O	0	0	0.5817	0	0
N2	0	0	366.740	0	0
glicerol	0	0	0	0.9981	0
H2	0	0	0	0.9981	0
1,2-PD	0	0	0	0.9981	0
glicerol	0	0	0	0	1.0000
DMC	0	0	0	0	0.0922
Carbonato de glicerol	0	0	0	0	0.9990
MetOH	0	0	0	0	19.710
gás de síntese	0	0	0	0	0
metano	0	0	0	0	0
etano	0	0	0	0	0
propano	0	0	0	0	0
butano	0	0	0	0	0
pentano	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
metano	0	0	0	0	0
eteno	0	0	0	0	0
pentano	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
eteno	0	0	0	0	0
propeno	0	0	0	0	0
butano	0	0	0	0	0
pentano	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0
amônia	0	0	0	0	0
uréia	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	0
eteno	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
Oxido Etileno	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
CE	0	0	0	0	0
CE	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	0
EG	0	0	0	0	0
água de resf.	0	269280	0	230642	3000000
vapor	0	-32932	-45466	-341523	-2000000
potência elétrica	0	0	1.2785	0	0

compostos/ reações	Fischer-Tropsch	Water-Gas-Shift	SDTO	Prod. Metanol	MTO
nutrientes	0	0	0	0	0
água make-up	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
biomassa	0	0	0	0	0
biomassa	0	0	0	0	0
biodiesel	0	0	0	0	0
beta-caroteno	0	0	0	0	0
glicerol	0	0	0	0	0
metanol	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0
biomassa residual	0	0	0	0	0
biomassa	0	0	0	0	0
beta-caroteno	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0
glicerol	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0
1,2-PD	0	0	0	0	0
glicerol	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	0
Carbonato de glicerol	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
gás de síntese	1.0000	0	0	0	0
metano	0.0344	0	0	0	0
etano	0.0465	0	0	0	0
propano	0.0922	0	0	0	0
butano	0.0095	0	0	0	0
pentano	0.0076	0	0	0	0
gás de síntese	0	1.0000	0	0	0
H2	0	0.0922	0	0	0
CO2	0	0.3346	0	0	0
gás de síntese	0	0	1.0000	0	0
metano	0	0	0.0816	0	0
eteno	0	0	0.0305	0	0
pentano	0	0	0.0241	0	0
gás de síntese	0	0	0	1.0000	0
MetOH	0	0	0	0.0922	0
MetOH	0	0	0	0	1.0000
eteno	0	0	0	0	0.0470
propeno	0	0	0	0	0.0356
butano	0	0	0	0	0.0171
pentano	0	0	0	0	0.0020
H2	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0
amônia	0	0	0	0	0
uréia	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	0
eteno	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
Oxido Etileno	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
CE	0	0	0	0	0
CE	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	0
EG	0	0	0	0	0
água de resf.	109976	5000000	25252	0	1000000
vapor	-191294	-5000000	-41242	-44276	-3000000
potência elétrica	2.8547	0.0128	1.5647	0.2146	1.2422

compostos/ reações	Prod. Amônia	DMC via uréia	Prod. OE	Prod. CE	DMC via OE
nutrientes	0	0	0	0	0
água make-up	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
biomassa	0	0	0	0	0
biomassa	0	0	0	0	0
biodiesel	0	0	0	0	0
beta-caroteno	0	0	0	0	0
glicerol	0	0	0	0	0
metanol	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0
biomassa residual	0	0	0	0	0
biomassa	0	0	0	0	0
beta-caroteno	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0
N2	0	0	0	0	0
glicerol	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0
1,2-PD	0	0	0	0	0
glicerol	0	0	0	0	0
DMC	0	0	0	0	0
Carbonato de glicerol	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
metano	0	0	0	0	0
etano	0	0	0	0	0
propano	0	0	0	0	0
butano	0	0	0	0	0
pentano	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
metano	0	0	0	0	0
eteno	0	0	0	0	0
pentano	0	0	0	0	0
gás de síntese	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
MetOH	0	0	0	0	0
eteno	0	0	0	0	0
propeno	0	0	0	0	0
butano	0	0	0	0	0
pentano	0	0	0	0	0
H2	1.0000	0	0	0	0
N2	0.3333	0	0	0	0
amônia	0.6666	0	0	0	0
uréia	0	1.0000	0	0	0
CO2	0	0.4731	0	0	0
MetOH	0	0.6016	0	0	0
DMC	0	0.2349	0	0	0
eteno	0	0	1.0000	0	0
O2	0	0	1.0000	0	0
Oxido Etileno	0	0	1.0000	0	0
	0	0	0	1.0000	0
CO2	0	0	0	1.0000	0
CE	0	0	0	0.7968	0
CE	0	0	0	0	1.0000
MetOH	0	0	0	0	0.8512
DMC	0	0	0	0	0.4281
EG	0	0	0	0	0.4318
água de resf.	56384	608965	25706	48485	348740
vapor	-39219	-581597	-355556	-43960	-418022
potência elétrica	0.2883	2.7607	3.1895	5.5711	0.4848