

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RODRIGO DE OLIVEIRA FARIAS

**OTIMIZAÇÃO DE MISTURAS NO SETOR SUCROALCOOLEIRO:
PADRONIZAÇÃO DE ÁLCOOL E REDUÇÃO DE COR DE CALDO**

Maceió

2018

RODRIGO DE OLIVEIRA FARIAS

**OTIMIZAÇÃO DE MISTURAS NO SETOR SUCROALCOOLEIRO:
PADRONIZAÇÃO DE ÁLCOOL E REDUÇÃO DE COR DE CALDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Maceió

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4-661

- F224o Farias, Rodrigo de Oliveira.
 Otimização de misturas no setor sucroalcooleiro: padronização de álcool e redução de cor de caldo / Rodrigo de Oliveira Farias. – 2018.
 82 f. : il., tabs. e graf.
- Orientador: João Inácio Soletti.
 Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2018.
- Bibliografia: f. 74-78.
 Anexos: f. 79-81.
1. Indústria sucroalcooleira. 2. Caldo de cana-de-açúcar. 3. Otimização de misturas. 4. Controle de qualidade . 5. Planejamento centróide-simplex.
 I. Título.

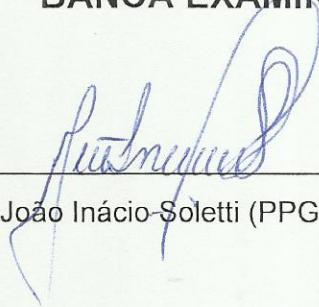
CDU: 66.06

**Otimização de misturas no setor sucroalcooleiro: padronização
de álcool e redução de cor de caldo**

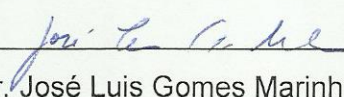
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 23 de Março de 2018.

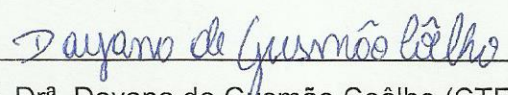
BANCA EXAMINADORA



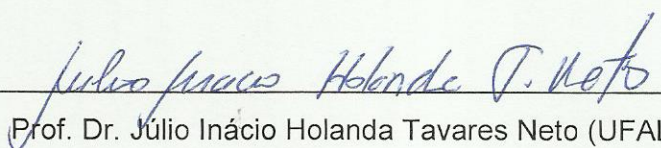
Prof. Dr. João Inácio Soletti (PPGEQ/UFAL – Orientador)



Prof. Dr. José Luis Gomes Marinho (PPGEQ/UFAL)



Prof.ª Dr.ª Dayana de Gusmão Coêlho (CTEC/UFAL)



Prof. Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares Neto (UFAL Penedo)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã, por acreditarem em mim mesmo quando às vezes eu mesmo não acreditei, por me ensinarem sempre a correr atrás dos meus objetivos e por serem meu suporte 24h durante toda a vida.

Aos meus amigos, por estarem sempre disponíveis, por me aconselharem nos momentos mais complicados e por me incentivarem a buscar sempre o melhor para mim.

Ao meu orientador João Inácio Soletti, por ser uma pessoa inspiradora, por confiar em mim e por estar sempre disponível a ajudar.

À família LASSOP, por serem mais que colegas de pesquisa, por estarem sempre por perto para auxiliar no que fosse necessário, pelos momentos de descontração dentro e fora do laboratório, por incentivarem o trabalho e por compartilharem conhecimento em um mundo muitas vezes extremamente competitivo.

Ao Alef, por me ajudar nas análises e escrita de artigos.

À Usina Cachoeira, por abrir as portas para que as análises deste trabalho fossem realizadas.

Ao Fábio da EMPAT, por disponibilizar um pouco de seu tempo para me mostrar como funcionava a logística da exportação de açúcar no porto de Maceió.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, sendo o açúcar e o etanol os principais produtos obtidos. Diferentes tipos de etanol e de açúcar são produzidos nas diversas indústrias espalhadas pelo Brasil. Problemas com relação a qualidade dos produtos finais podem trazer prejuízos econômicos devido à multas e reprocessamento. Observou-se na literatura que é possível realizar misturas de álcoois com padrões de qualidade diferentes, otimizando a composição para sua comercialização e atendimento à requisitos legais. Além disso, observou-se que na indústria brasileira existe dificuldade na produção de açúcares mais claros. A mistura de caldos de cana-de-açúcar com diferentes propriedades pode ser útil nas usinas para se utilizar caldos que tenham uma cor escura de modo que o aumento de cor proveniente de uma variedade possa ser compensado pela adição de um caldo com uma cor menor, sendo o caldo resultante dessa mistura o ideal para o processo. As misturas de álcoois e de caldos são estudadas nesse trabalho através das técnicas de otimização de misturas. Nesse trabalho foram utilizados os *softwares* Statistica v. 12.0 e GAMS v. 22.2 (*General Algebraic Modeling System*) para a modelagem das misturas e otimização das mesmas, respectivamente. Para a modelagem das misturas foi escolhido o planejamento centroide-simplex nos dois casos. Os dados foram ajustados por modelos lineares e quadráticos de acordo com a análise de variância e dos dois testes F. Foram desenvolvidos códigos computacionais em GAMS onde o usuário pode entrar com dados da indústria (propriedades do caldo de cana, propriedades do etanol, preços, etc.) e o algoritmo retorna as proporções ótimas dos componentes da mistura para um lucro ótimo e atendimento a todas as restrições pertinentes. Observou-se nesse estudo a importância da utilização de modelos não-lineares para a modelagem de alguns parâmetros, tal como o pH e a acidez para as misturas de álcoois. Foi observado o impacto tanto econômico quanto na qualidade de acordo com o modelo que se usa. No problema de mistura dos caldos, observou-se comportamento linear do pH e cor ICUMSA enquanto que se obteve um comportamento quadrático para o brix. Através dos estudos de caso, pôde-se avaliar a aplicação dos modelos desenvolvidos para auxiliar no planejamento de produção na das indústrias sucroalcooleiras. A estratégia desenvolvida nesse trabalho se mostrou uma alternativa viável para otimizar misturas utilizando uma quantidade mínima e relevante de dados experimentais na criação dos modelos.

Palavras-chave: otimização de misturas; planejamento centroide-simplex; indústria sucroalcooleira.

ABSTRACT

Brazil is the major producer of sugar cane in the world, being sugar and ethanol its main products. Different types of ethanol and sugar are produced throughout the industries in Brazil. Problems regarding quality in the final products may bring economical prejudice due to fines and reprocessing. It has been seen in previous work that it is possible to produce blends of ethanol with different quality standard. Furthermore, it is known that in Brazilian industry there is an issue about producing sugar with lower colors. The mixing of sugar cane juice with different properties can be used in sugar cane plants to use darker juices so that the rise in color due to a certain sugar cane variety may be compensated by the addition of a juice with lighter color so that the resulting mixture is ideal for the process. The ethanol and juice mixtures are studied in this work through mixture optimization techniques. In this work, Statistica v. 12.0 and GAMS v. 22.2 softwares were used respectively for mixture design and mixture optimization. For the mixture modeling the centroid-simplex was used in both cases. The data were adjusted by linear and quadratic models according to variance analysis and the two F tests. Computational codes in GAMS have been developed in which the user can enter industrial data (juice properties, ethanol properties, prices, etc.) and the algorithm returns the optimal proportions of the components for the maximum profit and attendance to all pertinent constraints. It has been observed in this work the importance of using non-linear models to adjust some parameters, such as pH and acidity for the ethanol mixing. The quality and economic impacts were observed according to the used model. In the juice problems, it was observed a linear behavior for pH and ICUMSA color whereas there was a quadratic behavior for the brix. Using study cases, the application of the developed models was evaluated to support the production planning in the sugar cane industry. The developed strategy showed a viable alternative to optimize mixtures using a minimum and relevant amount of experimental data in the model development.

Keywords: mixture optimization; centroid-simplex design; sugar cane industry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de uma cana-de-açúcar junto com sua composição média.....	16
Figura 2 – Fluxograma simplificado dos processos de produção de açúcar e álcool.....	17
Figura 3 – Quantidade de cana-de-açúcar moída (ton), produção de açúcar (ton) e produção de etanol (m ³)	17
Figura 4 – Produção de etanol combustível no mundo por país e ano	18
Figura 5 – Espaço experimental para misturas de (a) dois, (b) três e (c) quatro componentes	30
Figura 6 – Exemplos de projetos (a) {3,2} - Simplex-centróide; (b) Simplex-centróide; e (c) Axial, para uma mistura de 3 componentes	31
Figura 7 – Diagrama ternária para uma mistura dos componentes A, B e C	36
Figura 8 – Passo-a-passo da criação de um modelo de otimização no GAMS	37
Figura 9 – Fluxograma resumido da metodologia adotada no trabalho	46
Figura 10 – Superfície de resposta do modelo quadrático para o pH da mistura.....	52
Figura 11 – Superfície de resposta do modelo quadrático para a acidez da mistura (mg HAc/L)	52
Figura 12 – Superfície de resposta do modelo linear para a densidade da mistura a 20°C em g/cm ³	53
Figura 13 – Superfície de resposta do modelo linear para o °INPM da mistura.....	53
Figura 14 – Estudo da Maximização e Minimização das Variáveis na Padronização dos Álcoois	57
Figura 15 – Superfície de resposta do modelo linear para a cor ICUMSA (UI).....	62
Figura 16 – Superfície de resposta do modelo linear para o pH (Explicar os limites).....	63
Figura 17 – Superfície de resposta do modelo quadrático para o brix	63
Figura 18 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando o custo.....	66
Figura 19 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando x1	67
Figura 20 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando x2.....	67
Figura 21 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando x3.....	68
Figura 22 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando x1	69

Figura 23 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando x_2	69
Figura 24 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando x_3	70
Figura 25 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando o preço.....	71
Figura 26 – Valores de F tabelados para um nível de significância de 95%	79
Figura 27 - Código computacional para otimização de misturas de álcoois	80
Figura 28 - Código Computacional utilizado no Problema de Mistura de Caldos.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade para o etanol brasileiro	21
Tabela 2 – Dados obtidos para as amostras individuais de álcool.....	47
Tabela 3 – Dados obtidos para as misturas binárias dos álcoois	48
Tabela 4 – Matriz de planejamento para os experimentos com os álcoois.....	48
Tabela 5 – Coeficientes dos modelos de mistura para um intervalo de confiança de 95%	49
Tabela 6 – Primeiro teste F para os modelos linear e quadrático	50
Tabela 7 – Segundo teste F para os modelos linear e quadrático	50
Tabela 8 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para o pH	51
Tabela 9 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para a densidade a 20°C.....	51
Tabela 10 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para o INPM	51
Tabela 11 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para a Acidez	51
Tabela 12 – Condições utilizadas na simulação	55
Tabela 13 – Modelo linear versus modelo quadrático.....	56
Tabela 14 – Dados para os caldos individualmente por variedade.....	58
Tabela 15 – Dados para misturas binárias (50% - 50%)	59
Tabela 16 – Dados para a mistura ternária (1/3-1/3-1/3).....	59
Tabela 17 – Matriz de planejamento para os experimentos com os álcoois.....	60
Tabela 18 – Teste F para o modelo.....	60
Tabela 19 – Teste F para falta de ajuste	61
Tabela 20 – Coeficientes dos modelos escolhidos e de determinação dos modelos	61
Tabela 21 – Média dos dados experimentais, previsão do modelo linear, previsão do modelo quadrático e erro relativo porcentual com relação ao dado experimental para cada caso.....	62
Tabela 22 – Composições para a variação da cor do caldo com a respectiva estimativa para a cor do açúcar e do custo com as diferentes variedades cana-de-açúcar para compor a mistura	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANFAVEA	Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores
ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BARON	<i>Branch-And-Reduce Optimization Navigator</i>
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CGEE	Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
EAC	Etanol Anidro Combustível
EHC	Etanol Hidratado Combustível
EMSO	<i>Environment for modelling, Simulation and Optimisation</i>
EUA	Estados Unidos da América
GAMS	<i>General Algebraic Modeling System</i>
GL	°Gay Lussac
ICAS	<i>Integrated Computer Aided System</i>
ICUMSA	<i>International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis</i>
ID	Identificação das Amostras
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INPM	Instituto de Pesos e Medidas
LASSOP	Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos
MATLAB	<i>Matrix Laboratory</i>
MQ	Média Quadrática
NBR	Norma Brasileira
SQ	Soma Quadrática
UI	Unidades ICUMSA
VHP	<i>Very High Polarization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ABS	Absorbância
b	Parâmetros do modelo de mistura
F	Valor das razões dos testes F
HAc	Ácido Acético
m	Grau do polinômio ajustado aos dados
n	Número de observações
NaAc	Acetato de Sódio
P	Propriedade físico-química
p	Número de parâmetros estimados
q	Número de componentes da mistura
r	Número de níveis distintos da variável independente
T	Transmitância
V	Volume de amostra (mL)
x	Fração volumétrica
\hat{y}	Previsão do modelo
y	Valor observado da variável
\bar{y}	Média global das observações
ρ	Densidade do álcool (g/cm ³)
Θ	Temperatura de medição da densidade do álcool (°C)
v	Grau de liberdade
Subscritos	
ep	Erro puro
f	Final
faj	Falta de ajuste
i	Índice referente ao álcool
j	Índice referente à variedade de cana-de-açúcar utilizada
M	Mistura
R	Regressão
r	Resíduos
T	Total

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	Cana-de-açúcar	16
3.2	Produção de álcool	19
3.3	Produção de açúcar	20
3.4	Parâmetros de qualidade na produção de açúcar e álcool	20
3.4.1	Álcool	20
3.4.2	Caldo.....	23
3.5	Problemas de otimização	25
3.5.1	Otimização no setor sucroalcooleiro	26
3.5.2	Problemas de mistura	27
3.5.3	Planejamento de misturas	30
3.5.4	Análise de Variância (ANOVA).....	33
3.5.5	O <i>software</i> Statistica.....	35
3.5.6	General Algebraic Modeling System (GAMS)	36
4.	METODOLOGIA	40
4.1	Misturas de álcoois	41
4.1.1	Obtenção das propriedades dos álcoois e de suas misturas	41
4.1.2	Modelagem das misturas	42
4.1.3	Implementação dos modelos no GAMS	42
4.1.4	Estudos de caso.....	43
4.2	Misturas de caldos	43
4.2.1	Obtenção das propriedades dos caldos e de suas misturas	43

4.2.2	Modelagem das misturas	45
4.2.3	Implementação dos modelos no GAMS	45
4.2.5	Estudos de caso.....	46
5.	RESULTADOS	47
5.1	Mistura de álcoois	47
5.1.1	Obtenção das propriedades dos álcoois e de suas misturas	47
5.1.2	Modelagem das Misturas.....	48
5.1.3	Implementação dos modelos no GAMS	54
5.1.4	Estudos de caso.....	54
5.2	Mistura de caldos	58
5.2.1	Obtenção das propriedades dos caldos e de suas misturas	58
5.2.2	Modelagem das Misturas.....	59
5.2.3	Implementação dos modelos no GAMS	64
5.2.4	Estudos de caso.....	65
6.	CONCLUSÃO	72
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS	74
	ANEXO A – Valores F para o intervalo de confiança de 95%	79
	APÊNDICE A – Modelos implementados no GAMS	80

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo. A produção anual da safra 2016/2017 é estimada em 657,18 milhões de toneladas, sendo o açúcar o principal produto proveniente da cana-de-açúcar cultivada no Brasil (CONAB, 2016). A produção de etanol está ficando cada vez mais importante devido ao seu uso como combustível nos veículos flex, que já são maioria no mercado nacional (ANFAVEA, 2017).

Apesar de ser o segundo menor estado em extensão territorial, o estado de Alagoas reúne condições naturais que favorecem o setor sucroalcooleiro, tais como solo e clima (SANTOS; PEREIRA; ANDRADE, 2007). Atualmente, Alagoas está entre os maiores produtores de cana de açúcar, sendo o sexto maior produtor do Brasil e o maior do Nordeste (CONAB, 2016). No entanto, a produção de cana-de-açúcar no Nordeste vêm perdendo o seu espaço com o tempo (ANDRADE; CARVALHO; SOUZA, 2009).

Diferentes tipos de etanol podem ser produzidos nas diversas usinas sucroalcooleiras espalhadas pelo Brasil. Possíveis misturas desses álcoois podem ser realizadas de modo a se otimizar o preço de venda, contanto que as misturas satisfaçam parâmetros legais para a sua comercialização tornando o setor mais competitivo (RAVAGNANI; THONERN; CABALLERO, 2007).

A composição do caldo de cana depende de diversos fatores tais como: variedade da cultura, idade fisiológica, condições climáticas durante o desenvolvimento, maturação, propriedades do solo, etc. Diferentes variedades de cana impactam diferentemente nos parâmetros do caldo que é processado. Assim, caldos com cores diferentes podem ser produzidos (CORRÊA, 2016).

Existem na indústria alguns problemas na produção de açúcar branco, pois algumas das variedades mais utilizadas produzem um caldo escuro, dificultando a produção de um açúcar mais claro. Assim, mesmo tendo produtividades muito elevadas, essas variedades causam o encarecimento do custo do produto final, devido ao maior gasto com químicos e tecnologias específicas para o seu processamento como a Prosugar (CANA ONLINE, 2017).

Além do álcool, diferentes tipos de açúcar podem ser produzidos a partir do caldo da cana-de-açúcar. A qualidade do açúcar está diretamente ligada a cor do caldo que o produz (CORRÊA, 2016). Uma propriedade que quantifica a cor do caldo é a cor ICUMSA. A cor ICUMSA é calculada a partir da absorbância de uma solução açucarada, filtrada e com o pH corrigido. A equação para o cálculo da cor ICUMSA é descrita no método GS2/3-9 de 2005 da ICUMSA *Methods Book*. Quanto mais baixo o valor desse índice, mais claro é o caldo e

consequentemente o açúcar gerado a partir dele. Um melhor preço de venda é conseguido para açúcares com menor valor de cor ICUMSA (HAMERSKI, 2009; INMETRO, 2016).

A mistura de caldos com diferentes propriedades pode ser útil nas usinas para se utilizar caldos que tenham uma cor escura de modo que o aumento de cor proveniente de uma variedade possa ser compensado pela adição de um caldo com uma cor menor, tendo a mistura parâmetros ótimos para o processamento. Utilizando esse método, pode-se otimizar o uso da cana-de-açúcar que causa problemas de cor através da mistura de caldos de diferentes variedades antes do processamento para a fabricação de açúcar.

Problemas de mistura são problemas clássicos de otimização. Estes são comumente encontrados na literatura aplicados à otimização de processos da indústria sucroalcooleira (MORALES-CHÁVEZ; SOTO-MEJÍA; SARACHE, 2016; BARBOSA, 2016; PEDULLA; SOLETTI; CARVALHO, 2015; FLORENTINO et al., 2013; RAVAGNANI; THONERN; CABALLERO, 2007). Há diversos softwares que podem ser utilizados para resolução desses problemas, tais como o GAMS (*General Algebraic Modeling System*), MATLAB (*Matrix Laboratory*), EMSO (*Environment for Modeling Simulation and Optimization*), entre outros.

O GAMS é um sistema de modelagem de alto nível para programação matemática e otimização. Ele consiste de um compilador e *solvers* integrados de alta performance. O GAMS foi construído para aplicações de modelagem em larga escala e complexas. Ele permite a construção de modelos que podem se adaptar rapidamente à novas situações (GAMS, 2017).

Na otimização de misturas é necessário saber como cada uma das propriedades varia com a composição. Nesse trabalho foram utilizadas para esse fim as técnicas de planejamento experimental de misturas, que além de serem uma forma metódica e clara de abordar o problema, fazem com que um número mínimo de experimentos seja utilizado para analisar o problema. Além disso, essas técnicas fornecem análises estatísticas detalhadas sobre as misturas realizadas (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

Esse trabalho visa utilizar técnicas de planejamento experimental junto ao *software* GAMS para solucionar problemas de mistura advindos da indústria sucroalcooleira visando aumentar a lucratividade e competitividade desse setor. O planejamento experimental das misturas foi realizado pelo *software* Statistica, onde foram obtidos os modelos de mistura utilizados no trabalho. Foram desenvolvidos algoritmos na linguagem GAMS onde o usuário pode inserir dados da indústria (propriedades do caldo de cana, propriedades do etanol, preços, etc.) e o programa retorna as proporções ótimas dos componentes da mistura para um lucro ótimo e/ou atendimento à todas as restrições pertinentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Desenvolver códigos computacionais para a otimização de misturas na indústria sucroalcooleira visando a comercialização ótima e atendendo aos parâmetros de qualidade.

2.2 Objetivos específicos

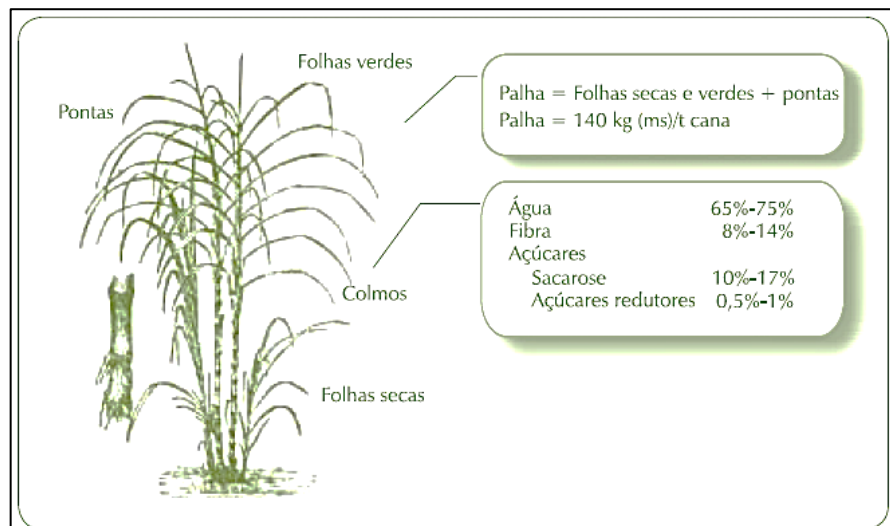
- Analisar massa específica, pH, acidez e teor alcoólico de amostras individuais de álcoois e de suas misturas em proporções definidas através de um planejamento experimental de misturas;
- Analisar pH, brix e cor ICUMSA de caldos de cana-de-açúcar tanto individualmente como suas misturas em proporções definidas através de um planejamento experimental de misturas;
- Estudar estatisticamente os resultados através do software Statistica v. 12.0 obtendo como cada propriedade varia com a composição para as duas misturas estudadas (álcool e caldo de cana-de-açúcar);
- Formular o problema de otimização de misturas para cada caso;
- Elaborar códigos computacionais em linguagem GAMS 22.2 para a otimização das misturas;
- Realizar estudos de caso para demonstrar a aplicabilidade dos modelos desenvolvidos;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta do gênero *Saccharum*, da família das gramíneas, oriundas da Ásia, especialmente da Índia. A parte aérea da planta é composta pelos colmos, nos quais se concentra a sacarose. A composição dos colmos é em média de 65% a 75% de água, 8% a 14% de fibra, 10% a 17% de sacarose e 0,5% a 1% de açúcares redutores (glicose e frutose). Além dos colmos, há também na estrutura da cana as pontas e folhas que constituem a palha da cana. Na Figura 1, tem-se um esquema da cana-de-açúcar juntamente com sua composição média (BNDES; CGEE, 2008).

Figura 1 – Esquema de uma cana-de-açúcar junto com sua composição média

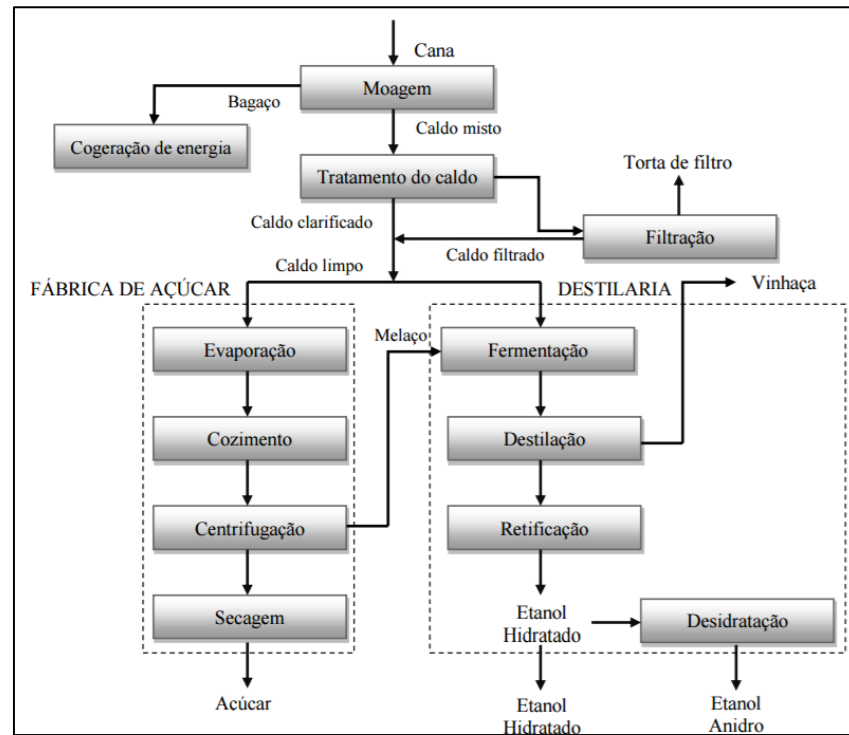


Fonte: BNDES e CGEE (2008)

A indústria sucroalcooleira tem suas atividades divididas em três grandes áreas: agrícola, industrial e comercial. A área agrícola provém a cana-de-açúcar que vai para a área industrial, onde a mesma é transformada em seus principais produtos: açúcar e álcool. Finalmente, o material produzido vai para a área comercial, responsável pela oferta das mercadorias ao comércio (JÚNIOR et al., 2013).

Na parte industrial o caldo da cana-de-açúcar passa por dois diferentes processos para a formação de açúcar e álcool. Para a formação do açúcar, o caldo é tratado quimicamente e concentrado através de diferentes operações unitárias. Por outro lado, para a produção de álcool, os açúcares contidos no caldo da cana são convertidos em etanol e gás carbônico através de um processo fermentativo devido à ação de uma levedura. A mistura passa então por processos de destilação onde são obtidos os álcoois (MACHADO, 2012; STEINLE, 2013). Na Figura 2, pode-se observar um fluxograma simplificado dos processos de produção de açúcar e álcool.

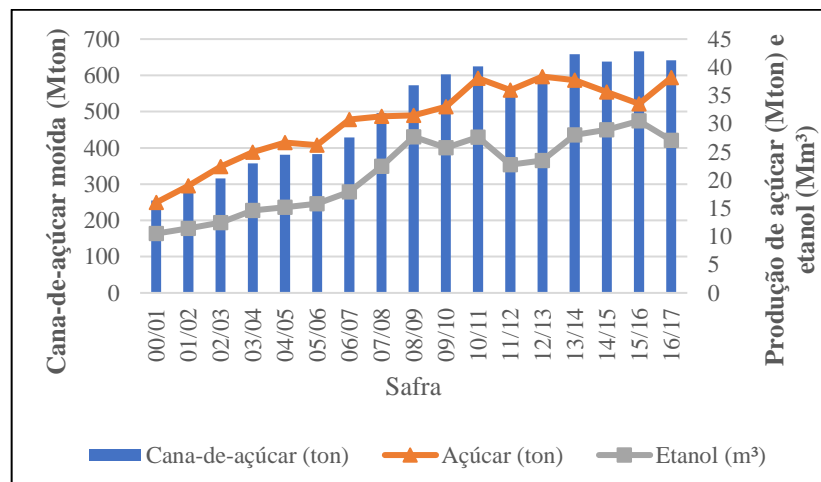
Figura 2 – Fluxograma simplificado dos processos de produção de açúcar e álcool



Fonte: Vilela (2013)

A cana-de-açúcar sempre foi muito importante tanto para a economia brasileira, quanto para o cenário mundial. O setor sucroalcooleiro brasileiro é um dos mais competitivos do mundo. A história da cana-de-açúcar no Brasil é de quase cinco séculos, considerando que a primeira unidade de produção de açúcar foi construída em 1532 (GOES et al., 2011). A Figura 3 mostra a quantidade de cana-de-açúcar moída no Brasil em milhões de toneladas, bem como a produção de açúcar em milhões de toneladas e etanol em milhões de metros cúbicos nos últimos anos.

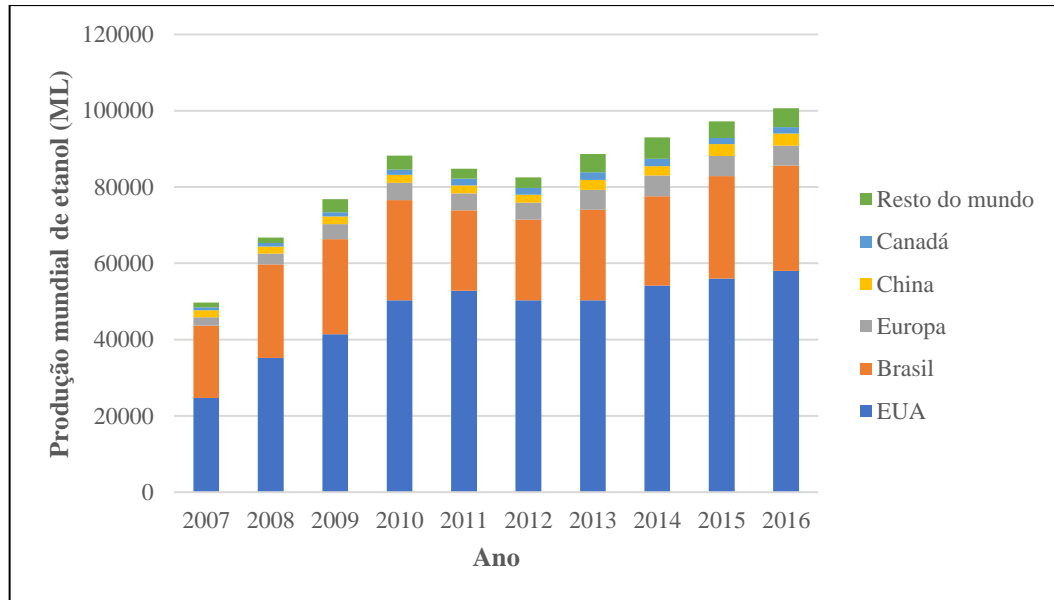
Figura 3 – Quantidade de cana-de-açúcar moída (ton), produção de açúcar (ton) e produção de etanol (m³)



Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2017)

A Figura 4 mostra a produção mundial de etanol combustível dos cinco principais produtores em milhões de litros, onde pode se observar o Brasil como o segundo maior produtor. Observa-se também a liderança dos Estados Unidos (EUA) como produtor de etanol e a importância desses dois países em relação aos outros produtores de etanol.

Figura 4 – Produção de etanol combustível no mundo por país e ano



Fonte: U.S. Department of Energy (2017)

Diversos fatores podem influenciar na qualidade da cana e conseqüentemente nos produtos produzidos a partir da mesma. Dentre eles podemos citar: fatores ambientais - tais como temperatura e umidade; genéticos e fisiológicos - tais como a variedade, idade e tamanho; fitotécnicos - tais como as práticas agrícolas realizadas no campo (SERAFIM et al., 2013).

Além disso, há grande variação na cana que chega a fábrica para ser processada. Geralmente há diferentes variedades disponíveis e as mesmas apresentam diferentes tempos até serem moídas e processadas. Existem diferenças também na queima, corte, transporte até a usina e tempo de espera para processamento. Assim, nem sempre é possível fazer com que a cana chegue no seu melhor estado para ser moída (MACHADO, 2012).

As variedades comerciais de cana são desenvolvidas geralmente objetivando altos conteúdos de açúcar e resistência. Programas de melhoramento levaram as variedades de cana a possuir um alto nível de rendimento. O uso de diferentes variedades de cana faz com que o processo de produção de álcool e açúcar se mantenha competitivo (PAYNE, 1989).

3.2 Produção de álcool

O álcool é um biocombustível produzido a partir da fermentação de açúcares, sendo no Brasil produzido principalmente através do caldo extraído da cana-de-açúcar. Esse caldo é rico em sacarose e é extraído continuamente em ternos de moagem. O caldo de cana-de-açúcar é composto de água, sacarose e açúcares redutores, além de impurezas como minerais, sais, ácidos orgânicos, sujeira e partículas fibrosas (MIGUEL, 2013).

Na fermentação, ocorre a transformação dos açúcares contidos no caldo de cana-de-açúcar em etanol. Utiliza-se geralmente uma levedura especial para fermentação alcoólica do gênero *Saccharomyces*. No processo de transformação dos açúcares em etanol, há despreendimento de gás carbônico e de calor. A fermentação acontece geralmente em temperaturas de 28°C a 30°C. O mosto fermentado é chamado de vinho. Esse vinho contém cerca de 9,5% de álcool. O tempo de fermentação é geralmente de 6 a 8 horas (CHIEPPE JÚNIOR, 2012).

Diversos fatores influenciam o processo fermentativo, tais como: substrato, concentração de substrato, pH, tempo de fermentação, temperatura, presença de microrganismos contaminantes, agitação e aeração. Esses fatores afetam o rendimento da fermentação, ou seja, o quanto de etanol é produzido para uma dada quantidade de substrato (DE SOUZA; MONTEIRO, 2011).

O etanol resultante do processo de fermentação é destilado e se torna uma mistura álcool-água que é o chamado etanol hidratado. Esse etanol pode ser utilizado como combustível para o abastecimento de carros flex ou ainda ser desidratado, produzindo o álcool anidro. Este último pode ser utilizado como solvente, tintas, cosméticos e fabricação de outros químicos. Além disso, ele é utilizado como aditivo em combustíveis (MANOCHIO, 2014).

O Brasil tem uma vasta experiência no uso de etanol como combustível. Em 2016, o volume de etanol exportado foi maior que 1,7 bilhões de litros (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2017b). Como as exportações são feitas em grandes volumes, a associação de diferentes álcoois pode ser realizada para garantir que a quantidade comercializada e as especificações de qualidade sejam atendidas. Assim, a composição dessas misturas pode ser modelada como uma variável a ser otimizada (RAVAGNANI; THONERN; CABALLERO, 2007).

3.3 Produção de açúcar

Após ser produzido, o caldo de cana passa geralmente por um processo de sulfitação onde o mesmo é clarificado. O caldo clarificado passa por processos de concentração, geralmente em evaporadores de múltiplo-efeito através da eliminação de água. A evaporação da água dá origem a uma mistura de cristais envolvidos em mel que recebe o nome de massa cozida. Essa massa é enviada para centrífugas, onde os cristais são separados devido a força centrífuga. O açúcar extraído é então enviado a secadores antes de ser ensacado (PELLEGRINI, 2009).

Há no mercado três tipos principais de açúcar: o açúcar refinado, o açúcar cristal e o açúcar *very high polarization* (VHP). O açúcar refinado é mais utilizado no uso doméstico devido à sua solubilidade instantânea. O açúcar cristal é mais utilizado na indústria alimentícia para dar textura e viscosidade a outros produtos tais como: bebidas, biscoitos, balas etc. Já o açúcar VHP é utilizado como matéria-prima para outros processos devido à sua alta polarização que é resultante do tratamento mínimo do caldo de cana que o forma (MACEDO, 2015).

Por ser um *commodity*, o comércio internacional do açúcar é regido de acordo com regras internacionais, formalizadas junto a órgãos especializados que definem padrões de qualidade do produto. Por exemplo, no Brasil tem-se o Ministério da Agricultura através da Portaria n° 152 de 6/12/2013 e internacionalmente tem-se o *Codex Standard for Sugar* STAN 212-1999 que determinam os parâmetros de qualidade para cada tipo de açúcar (MACEDO, 2015).

3.4 Parâmetros de qualidade na produção de açúcar e álcool

3.4.1 Álcool

Medidas alfandegárias de caráter protecionista e padrões de qualidade desequilibrados podem afetar as oportunidades dos países em desenvolvimento, potenciais produtores, no acesso ao mercado internacional de bioetanol. Existe também a preocupação de que o aumento nas tarifas sobre biocombustíveis nos mercados de países industrializados obrigue os países em desenvolvimento a exportar insumos, deixando a fase industrial da produção dos biocombustíveis, com os benefícios associados pela agregação de valor, para o país importador (BNDES; CGEE, 2008). Sendo assim, medidas que auxiliem o mercado nacional a se tornar mais competitivo são de extrema importância.

Para cada país, o critério de importação é diferente e determinado por órgãos específicos. No Brasil, os parâmetros de qualidade para o álcool são determinados pela Agência

Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Esses parâmetros estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade para o etanol brasileiro

Propriedade	Limites	
	Etanol Anidro Combustível (EAC)	Etanol Hidratado Combustível (EHC)
Densidade, kg/m ³	≤791,5	[807,6; 811]
Teor de metanol, %v/v, máx	≤1	≤1
Teor de água, %v/v, máx	≤0,4	≤4,9
Teor de cloro, ppm, máx	≤1	≤1
Acidez total, mg/L, máx	≤30	≤30
pH	-	[6,8]
Teor de goma lavada, mg/100mL, máx	≤5	≤5
Condutividade elétrica, µS/m, máx	≤350	≤350
Teor de enxofre, ppm, máx	≤4	≤4
Teor de cobre, ppm, máx	≤0,07	-
Teor de etanol, °INPM	≥98	≥94,5

Fonte: Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (2011)

A seguir, encontram-se os principais parâmetros de qualidade do etanol utilizados tanto por agências nacionais quanto internacionais bem como a importância do seu controle.

Acidez total - A definição de acidez total traduz o maior ou menor teor de ácidos em uma solução. Ela deve ser regulada para evitar a corrosão na cadeia do combustível, uma vez que contribui para a corrosão das partes metálicas presentes no processo de produção, transporte e motores e é determinada através de titulação com hidróxido de sódio. No Brasil, a acidez total máxima é de 30mg de ácido acético por litro delimitado pela ANP (BELINCANTA; ALCHORNE, 2016).

Condutividade elétrica - A condutividade elétrica mede a habilidade da água ou solução aquosa em conduzir corrente elétrica, variando de acordo com a temperatura da solução. Valores de condutividade altos causam a corrosão dos componentes dos motores veiculares. Este teste é obrigatório no Brasil e é realizado para fornecer resultados rápidos quanto a contaminação do etanol. Esse valor deve fazer parte do boletim de conformidade quando o produto é comercializado. A metodologia padrão para a medição da condutividade consta na NBR 10547 (FEROLDI et al., 2014).

Massa específica - A massa específica é uma propriedade específica que se baseia na razão da quantidade em massa de um determinado material e o volume por ele ocupado,

sofrendo variações principalmente com a temperatura. É importante para determinar o grau de pureza do álcool, além de permitir uma verificação rápida (porém pouco precisa) do teor de água presente. A partir da massa específica, pode-se inferir também a qualidade do produto, uma vez que o teor alcoólico, assim como a evaporação, podem afetar no poder calorífico e performance do motor (STRADIOTTO et al., 2014) .

Teor alcoólico - O teor alcoólico pode ser expresso em duas unidades, graus Instituto Nacional de Pesos e Medidas (^oINPM), expresso em unidades de m/m%, e graus Gay Lussac (^oGL), expresso em v/v%. O etanol anidro combustível (EAC) deve ser produzido e comercializado respeitando os teores ditados pela ANP, que para o teor de etanol, deve ser no mínimo 98%. Por outro lado, para o etanol hidratado combustível (EHC), este deve ser de 94,5. Na medição padrão do teor de etanol é utilizado o D5501 - *Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography* (FEROLDI et al., 2014).

Potencial hidrogeniônico (pH) - O pH determina a atividade dos íons de hidrogênio através de medidas potenciométricas usando um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência. Para o etanol hidratado, o pH deve variar entre 6 e 8, para evitar corrosão na cadeia do combustível e nas partes metálicas no processo de produção, transporte e uso em motores. Ele está relacionado principalmente à quantidade de ácidos fortes que são gerados tanto na etapa de fermentação quanto de destilação. Assim, um bom controle do pH permite um aumento da vida útil dos tanques e motores que o utilizam (FEROLDI et al., 2014; STRADIOTTO et al., 2014).

Resíduo por evaporação - São os resíduos que permanecem após a ebulição do combustível. O método utilizado para realizar a análise de resíduos de evaporação do combustível é normatizado pela NBR 8644 - Determinação do teor de resíduo por evaporação. Nessa análise a amostra de combustível é simplesmente evaporada (NOVA CANA, 2017).

Goma lavada - Gomas tratam-se de um conjunto de polissacarídeos de origem vegetal ou microbiana, que em soluções aquosas tendem a formar géis e/ou suspensões viscosas que se agregam formando depósitos. Há um limite máximo de 5 mg / 100 mL. A ANP delimita este valor baseado na D381 da ASTM. Elas são formadas durante a armazenagem de combustível, que pode levar ao depósito nas superfícies do sistema de indução, válvulas de admissão e guias de motores (FEROLDI et al., 2014).

Teor de água - O teor de água representa a quantidade de água na amostra. Um alto teor de água pode aumentar a condutividade e conseqüentemente a corrosão, assim como diminuir o poder calorífico. A determinação do teor de água é realizada utilizando um titulador Karl Fischer Coulométrico (STRADIOTTO et al., 2014).

Teor de metanol - O metanol é um composto orgânico da família dos álcoois altamente tóxico. A presença dele no etanol pode ser de no máximo 1% do volume total do álcool. Ele é determinado assim como o etanol pelo método D5501 - *Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography* (NOVA CANA, 2017).

Teor de cloreto e sulfato - A presença de cloretos por contaminação externa e sulfatos podem causar depósitos nos sistemas de injeção eletrônica e também podem contribuir para o aumento da corrosão. No Brasil, o teor de sulfatos e cloretos contidos no etanol combustível devem respeitar o limite máximo de 4 mg/kg e 1 mg/kg respectivamente, sendo quantificado a partir da NBR 10894. A especificação quanto à presença de sulfatos só é obrigatória em relação ao etanol anidro combustível. A presença de íons sulfato e íons cloreto em etanol hidratado favorecem, por meio da oxidação, a corrosão de tanques, equipamentos e sistemas automotores, visto que o ácido sulfídrico liberado é altamente corrosivo. O cloreto é capaz de aumentar significativamente a corrosão de materiais como aço-carbono em etanol (FEROLDI et al., 2014; STRADIOTTO et al., 2014).

Teor de cobre - Esses metais em contato com a gasolina podem causar polimerização (provavelmente formação de goma) diminuindo o tempo de vida útil dos motores automotivos. Para o cobre, é utilizado o método que consta na NBR 11331, sendo o limite tolerável 5 mg/kg. (FEROLDI et al., 2014; STRADIOTTO et al., 2014).

Existem também outros fatores importantes na qualidade do álcool, especialmente em outros países, tais como o teor de ferro, teor de sódio e teor de hidrocarbonetos. O teor de sódio é medido pelo método da NBR 10422 através de fotometria de chama e espectrofotometria de absorção atômica e devem ser inferiores a 2 mg.kg⁻¹. O teor de hidrocarbonetos é regularizado pela NBR 13993 (2002) e tem como limite máximo a presença de 3% (v/v) em EAC e EHC. Na Europa e nos EUA, a utilização destes como agentes desnaturantes no etanol é muito frequente (FEROLDI et al., 2014).

3.4.2 Caldo

As propriedades do caldo da cana-de-açúcar estão ligadas diretamente à qualidade da própria cana. Antigamente a única propriedade que determinava a qualidade da cana era a polarização do açúcar. No entanto, atualmente consideram-se outras características físico-químicas e microbiológicas na qualidade da cana. Os fatores que afetam na qualidade da cana podem ser classificados da seguinte forma (VIAN, 2017):

- Fatores intrínsecos: relacionados à composição da cana (polarização, açúcares redutores, pH, fibras, compostos fenólicos, amido, ácido aconítico e minerais), sendo estes afetados de acordo com a variedade da cana, variações climáticas (temperatura, umidade relativa do ar, chuva), solo e tratos culturais;
- Fatores extrínsecos: relacionados a materiais que não estão na cana-de-açúcar (terra, pedra, restos de cultura, plantas invasoras) ou compostos produzidos por microrganismos devido à sua ação sobre os açúcares do colmo.

Dentre as principais variáveis utilizadas para verificar a qualidade do caldo estão: brix, cor e pH. Essas variáveis têm muita importância no processo devido às suas análises serem rápidas, permitindo a tomada de decisões ágeis e eficazes. A seguir, encontra-se uma breve descrição de cada uma dessas variáveis e sua importância.

Brix - É uma medida essencial principalmente para indústrias de açúcar, adoçantes e destilarias. Mede a porcentagem em peso de sólidos em uma solução contendo principalmente sacarose. É determinado por um aparelho chamado refratômetro (DONGARE et al., 2014). O brix também pode indicar a qualidade do solo onde a cana cresceu, sendo maior quando a qualidade do solo é melhor. Dependendo do brix da cana, é necessária uma maior ou menor diluição para o processo, influenciando diretamente também no consumo de água do mesmo.

Cor - A maioria das usinas considera cor como sendo o parâmetro de qualidade mais importante do açúcar. A remoção de cor é uma função chave em usinas e é um procedimento de alto custo, independentemente do método aplicado. Ter conhecimento da cor e da natureza dos colorantes no açúcar é muito importante, assim como a distribuição dos colorantes no caldo e no cristal. A cor é devida a mistura de diversos compostos formando uma mistura heterogênea complexa. Pesquisas tem sido feitas para identificar e ter um melhor entendimento das causas da cor e os melhores métodos para a sua remoção (JANSEN, 2009).

A remoção da cor é feita na indústria principalmente pelo processo de clarificação do caldo. Essa purificação tem como objetivo um caldo mais claro, límpido e brilhante. A clarificação do caldo industrialmente é realizada principalmente através da sulfitação, técnica que envolve a adição de dióxido de enxofre gasoso e cal. Outros processos tem sido estudados como alternativas para a sulfitação, tais como: carbonatação, uso de elétrons acelerados e ozonização (CORRÊA, 2016; HAMERSKI, 2009; LIMA, 2012).

Considerando que haja mais de uma variedade de cana-de-açúcar disponível para a moagem, pode-se pensar em programar a produção para que misturas de variedades que possuam um alto teor de cor, por exemplo, possam ser compensadas pelo uso de uma variedade

com uma menor cor. Assim, o caldo resultante da mistura teria uma melhor qualidade, sendo reduzido o consumo de químicos na clarificação, resultando, portanto, em uma melhor cor no açúcar final.

Observou-se na literatura a mistura de caldos para otimização no trabalho de Schlumbach, Pautov e Floter (2017). Eles estudaram a produção de açúcar a partir de mistura de caldos de cana e beterraba, variando a porcentagem do caldo proveniente da beterraba de 20% até o caldo somente de beterraba (100%). Foram formulados dois modelos para prever a cor do açúcar a partir da mistura dos caldos: um que assume que os colorantes da beterraba e da cana se comportam completamente independentemente e o outro que assume a combinação linear de fatores de conversão para cor.

pH - Está diretamente relacionado a qualidade da mesma. Ele varia geralmente de 4,8 a 5,2 sendo que para canas mais maduras ele tende a ser mais alto e nas canas passadas e queimadas ele tende para valores mais baixos. Essa acidez é removida industrialmente nos processos convencionais de clarificação através da adição de álcalis como o leite de cal, que forma compostos insolúveis, retirados em posteriores processos de decantação e filtração (CASTRO, 2013; MACHADO, 2012; RIBEIRO; BLUMER; HORI, 1999).

Além dos parâmetros acima citados, tem-se ainda a polarização do caldo (pol) e a pureza do mesmo. A polarização representa o teor de sacarose aparente na cana. Para a indústria canavieira, quanto mais elevados os teores de sacarose, melhor. A pureza por sua vez é quociente entre a pol e o brix. Quanto maior a pureza da cana, melhor a qualidade da matéria-prima para se recuperar açúcar. Todas as substâncias que apresentam atividade óptica podem interferir na pol, como açúcares redutores (glicose e frutose), polissacarídeos e algumas proteínas (VIAN, 2017).

3.5 Problemas de otimização

A otimização consiste em utilizar a representação de um sistema real através do uso de lógica e de ferramentas matemáticas, de forma que as melhores condições de um sistema possam ser determinadas. Para expressar a medida de desempenho do modelo, deve-se associar uma função numérica com as variáveis de decisão denominada função objetivo. Essa função é submetida à restrições que podem ser tanto de natureza quantitativa quanto lógica. Quanto a formulação os modelos de otimização são geralmente divididos como a seguir (LAZZARINI, 2012):

- **Programação linear** - modelos de programação matemática em que as variáveis são contínuas e apresentam comportamento linear, bem como restrições e função objetivo.
- **Programação não-linear** - caracterizada por apresentar qualquer tipo de não-linearidade seja na função objetivo ou em qualquer uma das restrições do modelo.
- **Programação inteira** - apresentam variáveis que não podem assumir valores contínuos, ficando condicionadas a assumir valores discretos.
- **Programação inteira mista** - são utilizadas variáveis inteiras e contínuas em um mesmo modelo linear.

A complexidade do setor sucroalcooleiro bem como a falta de documentos públicos, faz com que toda as pesquisas voltadas à administração desse setor sejam bem aceitas. Ferramentas que busquem minimizar custos de produção e garantir a qualidade dos produtos auxiliam gestores da área de açúcar e álcool. Desta forma, a modelagem matemática pode ser utilizada como uma importante ferramenta para auxiliar na produção de estimativas para este setor, facilitando cálculos e tomada de decisões (RAMOS, 2010).

3.5.1 Otimização no setor sucroalcooleiro

São vários os trabalhos que utilizam das técnicas de otimização para melhorar logística, produção, comercialização e processos na indústria da cana. A seguir encontram-se alguns trabalhos mais recentes que utilizaram técnicas de otimização e planejamento de produção no setor sucroalcooleiro.

Morales-Chávez, Soto-Mejía e Sarache (2016) desenvolveram um modelo de programação linear inteira mista para a colheita, carga e transporte de cana-de-açúcar em um estudo de caso no Peru. A otimização teve como função objetivo a minimização dos custos dos processos envolvidos. Foram utilizadas como restrições a quantidade de máquinas, de trabalhadores, bem como os requisitos do biocombustível. Segundo os autores, a implementação da otimização da empresa com os resultados da otimização, reduziria os custos em 11% comparado com a situação anterior.

Barbosa (2016) estudou um modelo matemático voltado à exportação de açúcar, onde açúcares com características diferentes eram combinados. A função objetivo utilizada minimizou o custo total da mistura e as restrições variavam de acordo com cada país importador. O problema obtido foi de natureza linear e o *software* GAMS foi utilizado para fazer as otimizações.

Pedulla, Soletti e Carvalho (2015) desenvolveram um modelo matemático em GAMS considerando um comportamento linear dos parâmetros de qualidade na mistura. As misturas eram compostas por álcoois advindos de diferentes unidades produtoras. O custo total da mistura foi a função objetivo a ser minimizada. A simulação atendia aos padrões de qualidade dos países importadores, que entravam no programa como restrições do problema de otimização. Para a resolução do problema, foi utilizado o solver CPLEX. Foram feitos estudos de caso considerando parâmetros de vinte e cinco unidades produtoras de álcool.

Florentino *et al.* (2013) propuseram um modelo para auxiliar planejamento de plantio e colheita de cana-de-açúcar utilizando dados de plantio, colheita, produtividade, teores de pol e fibras de diversas variedades de cana em uma programação não-linear inteira resolvida através da técnica de Algoritmo Genético. O algoritmo desenvolvido foi testado e validado para dados aleatórios nas dimensões dos dados reais para talhões de cultivo em diferentes instâncias.

Ravagnani, Thonern e Caballero (2007) desenvolveram um modelo de programação não linear para otimizar a mistura de álcoois provenientes de diferentes destilarias. O modelo levou em conta o custo da produção anual e especificações dos países importadores. Para a implementação do modelo foi utilizado o software GAMS com o solver BARON (*Branch-And-Reduce Optimization Navigator*). Os autores chegaram a um ótimo global considerando as condições utilizadas.

3.5.2 Problemas de mistura

Dentro dos problemas de otimização, estão os problemas de mistura, que consistem em achar a composição ideal de componentes em uma mistura. Problemas de otimização de misturas aparecem frequentemente no setor sucroalcooleiro. A seguir, encontram-se alguns trabalhos envolvendo otimização de misturas nesse setor.

Aliyu *et al.* (2015) desenvolveram um modelo híbrido não-linear do método do recozimento simulado para otimizar misturas de gasolina usando o particionamento de restrições. Os autores realizaram um estudo de caso com dezoito variáveis independentes, com a função objetivo sendo o lucro. O problema foi abordado tanto como programação não-linear para maximizar o lucro, quanto com uma programação mista inteira linear para minimizar desvios para as variáveis de cada tanque. O método exibiu boa performance com pouco esforço computacional.

Paiva e Morabito (2014) realizaram o planejamento de produção para usinas de açúcar e álcool, propondo modelos lineares e de programação inteira mista para o problema em estudo. A função objetivo maximiza o lucro da produção de todos os produtos em todas as usinas e em

todos os períodos. Para a resolução dos modelos foi utilizado o software GAMS v.22.7 com o solver CPLEX 11.

Munhoz e Morabito (2014) otimizaram a produção de suco de laranja concentrado, modelada utilizando programação linear para ajudar nas decisões da produção em uma companhia de produtos cítricos. O modelo desenvolvido leva em conta as incertezas em alguns parâmetros do modelo usando uma abordagem robusta da otimização. Os modelos também estão inclusos no processo de mistura de diferentes tipos de suco, de modo a atingir especificações para o produto. Para a resolução dos modelos, foi utilizado o GAMS com o solver CPLEX e dados provenientes de um estudo de caso.

Lin, Gaustad e Trabold (2013) desenvolveram um modelo não-linear de otimização para analisar a mistura de biodiesel-etanol-diesel de modo a maximizar o lucro considerando custo de produção, demanda do mercado, e preço dos combustíveis atendendo às propriedades: viscosidade cinemática, densidade, ponto de nuvem, entre outras. O problema é resolvido através do programa LINGO 13.0. Utilizando biocombustíveis produzidos a partir de resto de matéria-prima nas misturas, objetivou-se reduzir o custo do produto, aumentando o lucro. O melhor resultado obtido foi um aumento de 5-8% no lucro usando etanol de restos de comida comparado ao etanol proveniente de matérias-primas comestíveis.

Kashinath *et al.* (2012) desenvolveram uma técnica para o projeto de uma mistura ótima para a formulação de um “diesel verde” a partir de etanol, butanol e butil-levulinato. As propriedades consideradas na modelagem foram densidade, viscosidade, temperatura de destilação, quantidade de CO₂ produzido, número de cetonas e a variável a ser otimizada foi o custo. Os dados foram obtidos da literatura e da base de dados ICAS (*Integrated Computer Aided System*). O problema foi desenvolvido em GAMS sendo um problema não linear. Dentre as misturas testadas, o melhor resultado foi para 82,4% de diesel, 16,6% de butanol e 1% butil-levulinato.

Soletti, Carvalho e Pedulla (2010) desenvolveram um modelo matemático que estabeleceu a quantidade de açúcar que cada usina, pertencente ao conjunto pré-determinado de unidades produtoras de açúcar, deveria disponibilizar de seu estoque para compor uma mistura que atendesse, simultaneamente, a demanda dos países importadores e suas respectivas normas de comercialização do produto. A função objetivo utilizada nesse trabalho visou à minimização do custo total considerando as especificações do padrão de qualidade exigidas pelos diferentes importadores. O modelo matemático formulado apresentou-se como um problema de programação não-linear resolvido com o solver CONOPT, disponível no GAMS.

Para avaliar o modelo foram utilizados dados reais de cor, cinzas, polarização, umidade, dextrana, amido e custo de produção de quatro unidades produtoras da região nordeste.

No Quadro 1 encontra-se um resumo das principais referências utilizadas nesse trabalho agrupadas nas subdivisões álcool e açúcar. Encontram-se também as principais características dos problemas de otimização abordados em cada um dos trabalhos: o tipo de programação, a função objetivo, as restrições do problema e o software juntamente com o solver utilizado.

Quadro 1– Resumo das principais referências utilizadas nesse trabalho

Tipo do problema	Referência	Características
Álcool	Pedulla, Soletti e Carvalho (2015)	· Programação: linear · Função objetivo: minimização de custo de misturas de álcool · Restrições: propriedades físicas e químicas dos álcoois para diferentes países importadores · Software: GAMS
	Aliyu et al. (2015)	· Programação: não-linear · Função objetivo: maximização do preço de vendas menos os custos da gasolina e de aditivos · Restrições: disponibilidade de gasolina e aditivos · Software: GAMS com solver CONOPT
	Lin, Gaustad e Trabold (2013)	· Programação: não-linear · Função objetivo: maximização de lucro de produtoras de combustível · Restrições: viscosidade cinemática, ponto de turbidez, sulfatos, calor de combustão, índice de cetano e densidade · Software: LINGO
	Kashinath et al. (2012)	· Programação: não-linear · Função objetivo: minimização do custo total · Restrições: densidade, temperatura de destilação, índice de cetano, viscosidade e emissão de CO ₂ · Software: GAMS
	Ravagnani, Thonern e Caballero (2007)	· Programação: não-linear · Função objetivo: minimização de custos de produção · Restrições: especificação de países importadores · Software: GAMS com solver BARON
Açúcar	Barbosa (2016)	· Programação: linear · Função objetivo: minimização do custo total da mistura · Restrições: cor, pol, umidade, dextrana, amido e cinzas condutimétricas · Software: GAMS com solver CONOPT
	Paiva e Morabito (2014)	· Programação: não-linear e inteira mista · Função objetivo: maximização da margem de contribuição ao lucro da produção de todos os produtos em todas as usinas e em todos os períodos · Restrições: balanceamento de estoque, produtos, capacidades de produção, uso de matéria-prima, entre outras · Software: GAMS com solver CPLEX
	Florentino et al. (2013)	· Programação: não-linear inteira · Função objetivo: maximizar a produtividade · Restrições: pol, demanda, períodos de plantio e corte, momento da colheita, etc. · Otimização com Algoritmo Genético
	Soletti, Carvalho e Pedulla (2010)	· Programação: não linear · Função objetivo: minimização do custo total · Restrições: cor, cinzas condutimétricas, pol, umidade, dextrana e amido · Software: GAMS com solver CONOPT

Fonte: O autor (2018)

3.5.3 Planejamento de misturas

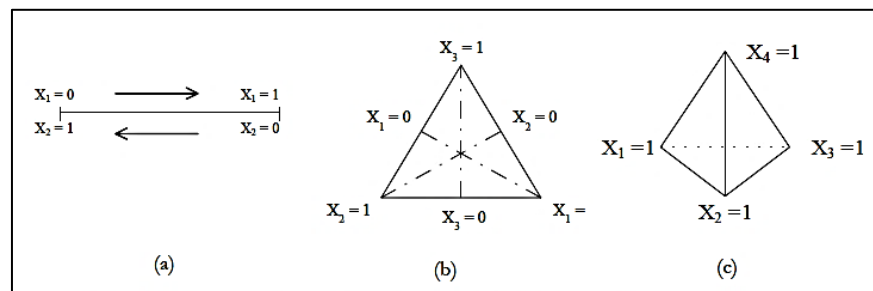
Problemas de mistura são problemas clássicos com restrições na região experimental. Eles são frequentemente encontrados nas áreas de química, engenharia química, engenharia de materiais entre outras. O problema consiste em analisar uma ou mais variáveis dependentes da formulação de um sistema com q constituintes, onde há $q-1$ variáveis independentes pois a composição de um dos componentes na mistura é determinada pelo somatório das composições que deve ser de 100% (SCHWAAB; PINTO, 2011). Assim, o espaço de experimentação de uma mistura com q componentes, na qual a fração do i -ésimo componente é representada por x_i , fica limitado pelas condições descritas pelas Equações 1 e 2.

$$x_i \geq 0, 1 \leq i \leq q \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2)$$

A região delimitada pelo espaço experimental varia de acordo com o número de componentes na mistura, tendo dimensão $(q-1)$. Para uma mistura de dois componentes, a região experimental é representada por uma reta; para uma mistura de três componentes, por um triângulo equilátero; para uma região de quatro componentes, por um tetraedro e assim por diante. Na Figura 5, podemos observar o espaço experimental para mistura de dois, três e quatro componentes

Figura 5 – Espaço experimental para misturas de (a) dois, (b) três e (c) quatro componentes



Fonte: NUNES (1998)

Para problemas de mistura com dois componentes, a superfície de resposta que relaciona a propriedade de mistura com as composições é representada por um gráfico bidimensional, onde a fração de um dos componentes fica no eixo das abscissas, enquanto que a propriedade da mistura fica no eixo das ordenadas. Para uma mistura de três componentes, pode-se observar geometricamente a superfície de resposta do modelo em gráfico tridimensional sobre um triângulo equilátero representando as composições. Para mistura com mais de três

componentes, não se pode observar geometricamente as superfícies devido à dimensão alta do sistema, a não ser que suponha constantes alguns dos componentes.

Quando uma mistura não apresenta restrições pré-definidas para a proporção de seus componentes, projetos *Simplex-lattice* podem ser utilizados. Estes foram introduzidos por Scheffé em 1958 e são compostos por pontos distribuídos simetricamente no espaço experimental (NUNES, 1998). Esses pontos são descritos pela Equação 3.

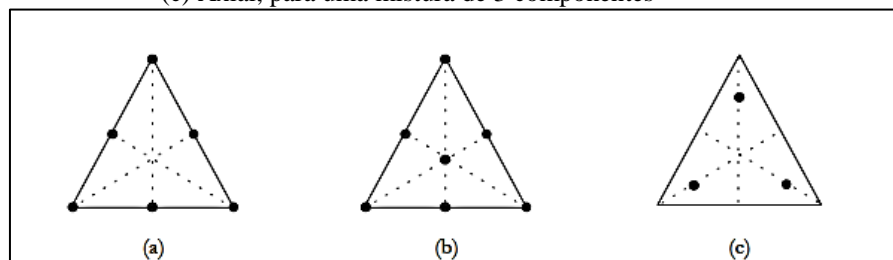
$$x_i = 0, 1/m, 2/m, \dots, 1 \quad (3)$$

onde $m=1, 2, \dots$ é o grau do polinômio a ser ajustado à resposta medida

A técnica de planejamento experimental de misturas consiste em postular um modelo para descrever como as propriedades de interesse variam em função da composição da mistura. Faz-se um planejamento experimental especificando as composições das misturas a serem estudadas. Finalmente, o modelo é ajustado aos resultados experimentais, avaliado e, se for o caso, comparado com modelos alternativos. O número de pontos experimentais a ser testados depende não só do número de componentes da mistura (q), mas também do grau do polinômio que se deseja ajustar à superfície de resposta (m). Para a combinação de número de fatores e grau do polinômio a ser ajustado, tem-se um projeto específico denominado $\{q,m\}$ - *Simplex-lattice* (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; NUNES, 1998).

Alternativamente, há também o projeto Simplex-centróide que considera além dos pontos nos vértices do espaço Simplex, os pontos centroides de menor dimensão contidos no mesmo (arestas, faces, etc.). Esses tipos de planejamento têm se popularizado, no entanto possuem a desvantagem de não permitirem o teste da falta de ajuste, pois o número de termos é igual ao número de pontos experimentais. Para contornar esse problema, podem ser feitas tanto réplicas dos pontos experimentais quanto adição de pontos extras no planejamento (NUNES, 1998). A Figura 6 ilustra exemplos de planejamentos com pontos centrais e axiais.

Figura 6 – Exemplos de projetos (a) $\{3,2\}$ - Simplex-centróide; (b) Simplex-centróide; e (c) Axial, para uma mistura de 3 componentes



Fonte: NUNES (1998)

Nas Equações 4, 5 e 6 encontram-se os modelos de mistura para os modelos linear, quadrático e cúbico especial, respectivamente. Nessas equações, q é o número de componentes,

\hat{y} é a variável dependente (propriedade da mistura), b_i são os parâmetros do modelo e x_i são as variáveis independentes que são as frações da mistura (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i \quad (4)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q b_{ij}^* x_i x_j \quad (5)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q b_{ij}^* x_i x_j + \sum_{i<j}^q \sum_{j<k}^q \sum_k^q b_{ijk}^* x_i x_j x_k \quad (6)$$

Quando o termo de interação entre componentes é positivo ($b_{ij} > 0$ ou $b_{ijk} > 0$), a previsão do modelo é maior que o valor experimental encontrado, pode-se dizer então que o modelo apresenta um efeito sinérgico. Por outro lado, quando a interação entre componentes é negativa ($b_{ij} < 0$ ou $b_{ijk} < 0$), a previsão do modelo é inferior a encontrada pelo modelo, pode-se dizer então que o modelo é antagônico (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Na literatura, pode ser observado o uso do planejamento experimental de modo a otimizar diferentes misturas, como pode ser observado nos trabalhos a seguir.

Agubata, Okeh e Nzekwe (2016) otimizaram a formulação de comprimidos de diclofenaco variando a concentração de celulose microcristalina, grãos de lactose e amido de milho. Para isso utilizaram um planejamento *Simple-Laticce* centróide para três variáveis que foi implementado no software *Design Expert 9*. As misturas foram avaliadas quanto a densidade, quociente de Hausner, tempo de desintegração e taxa de dissolução. Foram obtidos modelos quadráticos e cúbicos especiais para prever a liberação de diclofenaco e o tempo de desintegração.

Orives *et al.* (2014) formularam uma mistura para produção de biodiesel B100 usando um planejamento de misturas centroide-simplex onde custo, rendimento, período de indução e ponto de entupimento de filtro a frio. Os experimentos foram realizados com misturas de óleo de soja, gordura suína e sebo bovino. A formulação ótima obtida foi de 50% de soja, 20% de sebo bovino e 30% de gordura suína, obtendo ponto de entupimento de filtro a frio de 1,92°C, custo de matéria-prima 903,87U\$/ton, ponto de indução de 8,28h e rendimento de 95,68%.

Zhao *et al.* (2014) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para otimizar a dextranase para hidrolisar a dextrana no caldo de cana. Um planejamento Box-Behnken fatorial com quatro fatores e três níveis incluindo cinco réplicas no ponto central. As variáveis

independentes foram concentração da enzima, pH, temperatura e tempo de reação. Obtiveram-se como condições operacionais ideais concentração de enzima (5-10mg/kg), pH de 5-6, temperatura de 45-55°C e tempo de reação de 5 a 10min.

O planejamento de misturas é utilizado nesse trabalho para modelar a relação das propriedades da mistura com a composição. Essa informação é importante pois deve ser fornecida no código computacional desenvolvido para a otimização de misturas. A escolha entre diferentes modelos para o ajuste dos dados experimentais pode ser feita utilizando a análise de variância.

3.5.4 Análise de Variância (ANOVA)

Para que se possa verificar a qualidade do ajuste de um modelo pode ser feita a análise dos resíduos do mesmo. Em um bom modelo, não há resíduos consideráveis. O modelo perfeito seria aquele em que todas as previsões são as mesmas encontradas experimentalmente, não havendo, portanto, nenhum resíduo. A qualidade de um ajuste pode ser então avaliada numericamente através desta técnica (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

Para fazer a análise da variância de um modelo, começa-se com uma decomposição algébrica dos desvios das respostas observadas em relação à resposta média global. Essa decomposição pode ser observada na Equação 7, onde \hat{y}_i é a previsão feita pelo modelo, \bar{y} é a média global das observações e y_i é o valor observado da variável.

$$\sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (7)$$

As somas do quadrado de desvios são as somas quadráticas (SQ). A Equação 7 pode ser reescrita como na Equação 8, onde o subscrito R significa a soma quadrática que é referente ao modelo, enquanto que o subscrito r é relacionado aos desvios. O modelo é melhor ajustado ao passo que a soma quadrática dos resíduos diminui. Ou seja, quando as previsões do modelo se aproximam dos pontos experimentais (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (8)$$

Assim, quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado através do coeficiente de determinação do modelo, descrito na Equação 9.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (9)$$

O coeficiente R^2 atinge seu valor máximo em 1, e isso só ocorre se não houver resíduo nenhum e, portanto, a variação em torno da média for explicada pela regressão. A proximidade de 1, indica que o ajuste do modelo corresponde às respostas observadas. Através da divisão das somas quadráticas pelo grau de liberdade das mesmas encontram-se as chamadas médias quadráticas (MQ). Utilizam-se as MQs para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa.

Além de se estudar o ajuste do modelo, deve-se estudar também os resíduos do mesmo. Assim como na Equação 8, a soma quadrática residual, pode ser decomposta em duas partes: uma causada pelos erros aleatórios e outra devido à falta de ajuste do modelo. Essa relação encontra-se na Equação 10.

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (10)$$

Da mesma forma também são obtidas as médias quadráticas para o erro puro e para a falta de ajuste, dividindo as mesmas pelo grau de liberdade delas. No Quadro 2 encontra-se o resumo das equações descritas anteriormente, também conhecida como tabela ANOVA.

Quadro 2 - Resumo das Equações utilizadas em uma Análise de Variância

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^r \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^r \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^r \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	r-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{r-p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^r \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-r	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-r}$
Total	$SQ_T = \sum_i^r \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	
% de variação explicada: $\frac{SQ_R}{SQ_T}$			
% máxima de variação explicável: $\frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T}$			

Fonte: Barros Neto, Scarminio e Bruns (2001)

Para avaliar os modelos quanto à regressão e à falta de ajuste podem ser utilizados os chamados testes F. O primeiro teste F compara a razão entre as médias quadráticas da regressão e o erro com um valor tabelado. Caso o valor for maior que o tabelado, o modelo é considerado significativo e será tão mais significativo quando maior for essa razão. Há também o segundo teste F que avalia a falta de Ajuste. Nesse segundo teste calcula-se a razão entre as médias quadráticas da falta de ajuste e do erro puro. Caso esse valor seja menor que o valor tabelado para os graus de liberdade correspondentes, o modelo é considerado bem ajustado. Os valores para F tabelados para o intervalo de confiança de 95% encontram-se no Anexo A.

Às vezes após se aplicar o planejamento experimental de misturas, pode-se encontrar mais de um modelo estatisticamente significativo. Nesses casos, deve-se comparar esses modelos para avaliar qual o mais indicado. Comparando dois modelos quaisquer, I e II, onde o segundo tem d parâmetros a mais que o primeiro, pode-se calcular o parâmetro F, descrito na Equação 11 (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

$$F_{I,II} = \frac{(SQ_{r,I} - SQ_{r,II})/d}{MQ_{r,II}} \quad (11)$$

Fazendo a comparação desse parâmetro com o valor tabelado para os graus de liberdade dos resíduos dos modelos I e II pode-se concluir qual dos dois modelos significativos é o mais adequado. Além disso, pode-se também comparar o resultado para misturas que não foram utilizadas na modelagem com os valores previstos pelo modelo. Similarmente ao teste para a regressão, pode-se também realizar a análise de variância com relação à falta de ajuste (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001).

3.5.5 O software Statistica

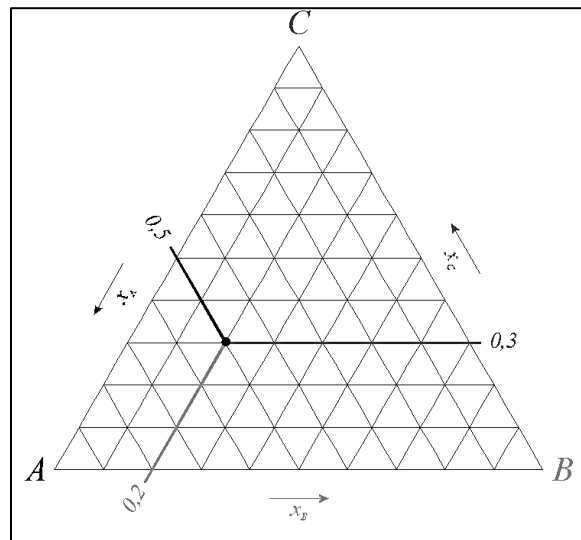
O software STATISTICA é utilizado principalmente para a análise estatística e bases de dados, do básico ao avançado, para as mais diversas áreas - Ciências Biomédicas, Biológicas, Engenharias, Ciências Sociais, Agrárias. Ele não inclui somente procedimentos estatísticos e gráficos gerais, mas, também módulos especializados como o Estatística Industrial e Six Sigma, Análise de Regressão, Análise de Variância, Técnicas Exploratórias de Dados entre outros módulos (OGLIARI; PACHECO, 2011).

Dentro da aba de Estatística Industrial e Six Sigma (*Industrial Statistic and Six Sigma*) existe a subdivisão de Planejamento e Análise de Experimentos (*Design & Analysis of Experiments*), onde se encontram os Planejamentos de Mistura e Superfícies Triangulares (*Mixture Design and Triangular Surfaces*). Nessa última, o usuário pode definir que tipo de

planejamento de mistura ele irá utilizar (simplex-lattice e simplex-centróide) e que modelo ele quer utilizar para ajustar os seus dados - linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo (STATISTICA, 2017).

Uma maneira comum na qual as proporções das misturas podem ser observadas é através de gráficos ternários. Por exemplo, suponha que se tenha uma mistura de três componentes: A, B e C. Qualquer mistura dos três componentes pode ser resumida em um ponto no sistema de coordenadas triangulares. A soma das composições da mistura é 1, então os valores para os componentes em cada mistura podem ser interpretados como proporções. Na Figura 7 tem-se a representação de um diagrama ternário.

Figura 7 – Diagrama ternária para uma mistura dos componentes A, B e C



Fonte: O autor (2018)

Nos vértices do triângulo ficam os componentes puros onde a composição de um componente é um e a dos outros dois é zero. Isso vale para os dois outros vértices do triângulo. Nos lados do triângulo ficam as misturas binárias e na região interna do triângulo ficam as misturas ternárias. No baricentro do triângulo ficam os pontos com composição (1/3,1/3,1/3). A superfície de resposta que é gerada pelos modelos é projetada sobre o triângulo onde os valores da propriedade ficam no eixo perpendicular ao triângulo (STATISTICA, 2017).

3.5.6 General Algebraic Modeling System (GAMS)

O GAMS é um dos principais provedores de ferramentas para otimização em indústria, com escritórios em Washington D.C. (EUA) assim como em Braunschweig e Frechen na Alemanha. Possuindo clientes em mais de cento e vinte países, o GAMS é utilizado por universidades, institutos de pesquisa e governamentais em diferentes áreas incluindo as

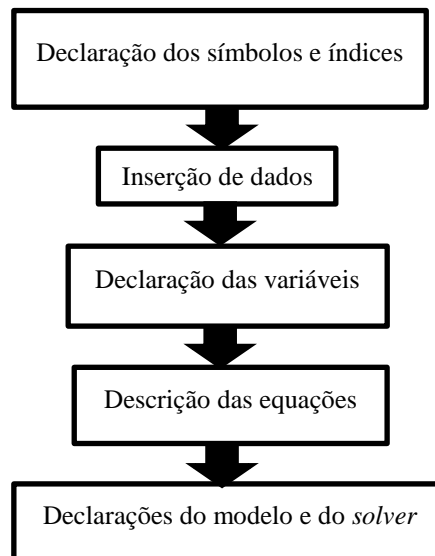
indústrias químicas e de energia para modelagem econômica, planejamento na agricultura e produção (GAMS, 2017).

O GAMS começou como um projeto no Banco Mundial com um grupo de modelagem econômica na década de 70. Ele foi o primeiro software a combinar a linguagem de álgebra matemática com os conceitos tradicionais de programação computacional para descrever e resolver eficientemente problemas de otimização. Ele se tornou um produto em 1987, quando o grupo *GAMS Development Corporation* foi fundado. Atualmente a modelagem algébrica é considerada ser o meio mais produtivo de implementar modelos de otimização e métodos de decomposição para problemas de otimização (GAMS, 2017).

Ele possui um sistema de modelagem de alto nível para programação matemática e otimização. Consiste de um compilador de linguagem e um solver estável de alta performance. Ele foi construído para modelagens complexas de grande porte e permite a construção de modelos que podem ser adaptados facilmente à novas situações (GAMS, 2017).

Cada modelo no GAMS segue uma estrutura básica que compreende a declaração dos símbolos e índices, a inserção de dados, a declaração de variáveis, descrição das equações e declaração dos modelos e *solvers* (ROSENTHAL, 2016). Na Figura 8, encontra-se um passo-a-passo da implementação de um modelo a ser otimizado no GAMS.

Figura 8 – Passo-a-passo da criação de um modelo de otimização no GAMS



Fonte: O autor (2018)

Há uma biblioteca de modelos dentro do software onde o usuário pode utilizá-los diretamente ou adaptá-los facilmente aos seus problemas de estudo. Esses modelos são divididos por número sequencial, nome, área de aplicação, tipo do problema de otimização, contribuinte e descrição do problema.

Uma das principais vantagens do GAMS é a variedade de *solvers* existentes para resolver os mais diversos tipos de problemas. Ele contém *solver* para problemas lineares, não lineares, inteiros, não-inteiros, mistos entre outros tipos de problema. No GAMS existem alguns solvers que não precisam de licença para serem utilizados. No entanto, para problemas mais complexos, ele oferece uma gama de solvers para os usuários que possuem sua licença.

Dentre os principais solvers que se encontram disponíveis no GAMS está o CONOPT, que é adequado para modelos com restrições não-lineares. O CONOPT possui um método rápido de encontrar uma primeira solução viável, que é particularmente adequada para modelos com poucos graus de liberdade. Se o modelo tem aproximadamente o mesmo número de restrições e variáveis, o CONOPT também é uma boa escolha (GAMS, 2017).

Na literatura, encontram-se diversos trabalhos utilizando o GAMS como plataforma para a modelagem, simulação e otimização de processos. A seguir encontram-se alguns autores que utilizaram o GAMS nos seus trabalhos.

Hellemo e Tomasgard (2016) formularam um *poolingproblem* genérico permitindo múltiplos níveis das ‘piscinas’ e alteração da composição dos fluxos nos nós. O modelo gerado no trabalho desses permitiu a inclusão de novas unidades de fornecimento e restrições na qualidade dos compostos que o tornaram não-linear. Foram comparadas formulações contínuas com duas reformulações discretizadas através de exemplos-teste da literatura. As formulações contínuas foram resolvidas no GAMS com o solver BARON e as não-contínuas inteiras foram resolvidas com o método CPLEX. As versões discretizadas apresentaram resultados melhores.

Joly et al. (2015) utilizaram um treinamento em pesquisa operacional para treinar os funcionários de uma empresa do ramo petrolífero onde foram abordados temas relacionados à otimização no seu trabalho diário. O público alvo foi composto de engenheiros químicos que trabalham na refinaria e o GAMS foi o software utilizado na implementação e simulação dos modelos. Esse treinamento permitiu que fossem criados melhores planos de operação através da implementação dos mesmos no software, melhorando as decisões de processos tomadas.

Júnior et al. (2013) utilizaram o GAMS para desenvolver um modelo envolvendo equações de balanço de massa para a produção de caldo misto na moenda. O modelo construído se constituiu de vinte e cinco restrições, vinte e uma variáveis e o objetivo foi maximizar a vazão de caldo clarificado. Foram utilizados dados de vazão, Brix e concentração de uma usina para as correntes utilizadas no modelo.

Méndez et al. (2006) apresentaram um método de programação linear inteira mista que envolve a otimização de misturas e programação de produção em refinarias. Os autores

propuseram uma abordagem para as não-linearidades do modelo, através de uma sequência de problemas usando programação linear inteira mista. O método utilizado é demonstrado com diversos problemas, exigindo pouco esforço computacional através do uso do GAMS com o método CPLEX. O objetivo foi maximizar o lucro considerando as restrições nas propriedades, balanço de massa e penalidades devido ao desvio dos padrões.

4. METODOLOGIA

De acordo com o problema de mistura estudado, foram realizados planejamentos, análises e estudos de casos diferentes. No entanto, a metodologia do trabalho seguiu basicamente quatro etapas: as análises físico-químicas, a obtenção dos modelos de mistura, a implementação dos modelos no GAMS e os estudos de caso.

Uma vez que a quantidade de amostra disponível foi pequena, foram realizados os planejamentos centróide-simplex nos dois problemas de mistura estudados, pois eles minimizam a quantidade de pontos experimentais necessários para a obtenção dos modelos. As propriedades foram escolhidas devido a sua importância no processo e medição rápida, visando a aplicabilidade nos setores de exportação de álcool e planejamento de produção em usinas.

Os pontos foram ajustados através dos modelos lineares e quadráticos. O planejamento centróide-simplex também gera um modelo cúbico especial, mas devido aos poucos pontos utilizados, não foi possível fazer a análise de variância completa dos dados. Assim, optou-se por trabalhar apenas com os modelos lineares e quadráticos. Foram escolhidos os modelos mais significativos de acordo com os dois testes F para um nível de significância de 95%. Os parâmetros dos modelos considerados não-significativos foram desconsiderados.

Os modelos de mistura obtidos na etapa anterior foram inseridos em um código computacional no GAMS, juntamente com as restrições do modelo e função objetivo. As restrições do modelo foram obtidas na literatura e para a função objetivo considerou-se para o primeiro caso uma média ponderada dos preços de venda de cada álcool e para o segundo o custo da cana.

De modo a avaliar a aplicação desse trabalho, foram realizados estudos de caso. Para o problema de mistura de álcoois foram realizados dois estudos: o primeiro com relação a exportação de álcoois utilizando o padrão de qualidade brasileiro e o segundo sobre a maximização ou minimização dos álcoois utilizados na mistura. Para o problema de mistura de caldos também foram realizados dois estudos de caso: o primeiro para a obtenção do açúcar VHP em diversas colorações com o menor custo e o segundo com relação a minimização ou maximização do uso de cada variedade.

A seguir encontram-se mais detalhes das metodologias adotadas nesse trabalho.

4.1 Misturas de álcoois

4.1.1 Obtenção das propriedades dos álcoois e de suas misturas

Nesse estudo foram avaliadas as seguintes propriedades dos álcoois: pH, densidade, acidez e grau INPM. Essas propriedades foram escolhidas devido sua importância para o processo e uso na literatura (PEDULLA; SOLETTI; CARVALHO, 2015). Foram analisadas misturas de álcool hidratado (1) e anidro (2) provenientes de uma usina localizada no estado de Alagoas, juntamente com um álcool comercial 99,3°INPM (3). Os álcoois foram misturados nas proporções dispostas na Quadro 3.

Quadro 3 – Proporções das misturas realizadas

Mistura	Volumes de álcool utilizados
Mistura 1-2	20mL do álcool 1 + 20mL do álcool 2
Mistura 1-3	20mL do álcool 1 + 20mL do álcool 3
Mistura 2-3	20mL do álcool 2 + 20mL do álcool 3
Mistura 1-2-3	15mL do álcool 1 + 15mL álcool 2 + 15mL do álcool 3

Fonte: O autor (2018)

As análises foram realizadas no Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP) na Universidade Federal de Alagoas primeiramente para as amostras puras e logo após para as misturas dos álcoois. O volume das amostras foi aferido com proveta volumétrica de 100ml. Em seguida, as amostras foram transferidas para frascos fechados, evitando assim a evaporação das mesmas. Foram realizadas então as análises de pH, densidade e acidez. O grau INPM foi determinado através da densidade e da temperatura através de tabelas de conversão encontradas no trabalho de Santos (2013).

Com relação ao pH, as medidas foram feitas através do pHmetro de bancada PA 200, fabricante Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda. O cálculo da acidez em ácido acético (HAc) foi feito por estequiometria considerando a reação química da Equação 12, medido em (mg HAc/L).



A acidez total de cada álcool foi determinada por titulação com uma bureta de 25ml. Foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,025 mol/L para titular uma amostra de 25mL de cada álcool, na presença do indicador fenolftaleína. A Equação 13 foi utilizada para converter os volumes gastos na titulação em mgHAc/L através do peso molecular do ácido acético (60,05g/mol).

$$Acidez \left(\frac{mgHAc}{L} \right) = \frac{1000mL}{L} \cdot \frac{0,025mol}{L} \cdot \frac{V_{NaOH}(mL)}{25mL} \cdot 60,05 \left(\frac{g}{mol} \right) \quad (13)$$

Para aferição da massa específica dos álcoois e das suas misturas utilizou-se o densímetro digital DMA 35N Petrol, da Anton Paer, o qual fornece a densidade, em unidades de g/cm^3 , e a temperatura da solução. As medidas de densidade foram convertidas para a temperatura de 20°C utilizando uma tabela de conversão para diferentes densidades e temperaturas para álcool (SANTOS, 2013).

4.1.2 Modelagem das misturas

Pedulla, Soletti e Carvalho (2015) utilizaram a regra de mistura baseada na média ponderada para modelar as propriedades dos álcoois nas misturas. Essa formulação traz a característica linear para o problema. A média ponderada é dada pela Equação 14:

$$P_M = \sum_{i=1}^N x_i P_i \quad (14)$$

Onde P é a propriedade de um único tipo de álcool, x_i é a porcentagem volumétrica do álcool i e P_M é o valor da propriedade da mistura dos álcoois.

Apesar de ser mais simples e útil para boa parte das propriedades, a abordagem linear possui limitações dependendo da propriedade avaliada. Pedulla, Soletti e Carvalho (2015) avaliaram em seu trabalho as seguintes propriedades: densidade (g/cm^3) a 20°C, pH a 25°C, condutividade ($\mu s/cm$) a 25 °C, acidez total (mg/L) e teor de etanol (°INPM). Eles observaram que as variáveis pH e acidez não foram bem previstas com a utilização da regra de mistura linear. Assim, uma técnica que traga uma abordagem não-linear ao problema se faz necessária.

Nesse trabalho, os dados dos parâmetros de qualidade obtidos experimentalmente foram colocados no software *Statistica* v. 12.0 através de um planejamento centroide-simplex em duplicata. Foram testados os modelos linear e quadrático. O melhor modelo foi então escolhido para ser inserido num código computacional desenvolvido no GAMS.

4.1.3 Implementação dos modelos no GAMS

Foram inseridos no GAMS a função objetivo juntamente com preços estimados para os álcoois, as restrições do modelo de mistura, as restrições dos padrões de qualidade, o tipo de problema a ser resolvido e o solver a ser utilizado. O modelo matemático proposto tem por objetivo realizar misturas de álcoois diferentes, provenientes ou não de diferentes usinas,

possuindo diferentes propriedades. Nesse estudo foram utilizados somente três álcoois, mas a solução do problema poderia ser estendida para uma quantidade maior de álcoois.

4.1.4 Estudos de caso

Para os estudos de caso das misturas de álcoois para exportação foram realizados dois estudos de caso. No primeiro, estudou-se a mistura de álcoois seguindo os padrões da ANP. Nesse mesmo estudo foram comparadas as previsões utilizando um modelo linear e um quadrático. No segundo estudo, foram realizadas a maximização e minimização de cada uma das variáveis do problema para observar o comportamento, visando o uso dessa ferramenta em um planejamento de logística para se obter o lucro máximo na venda.

4.2 Misturas de caldos

Observou-se que há nas usinas o problema de se obter cores abaixo de 1000 U.I. no açúcar VHP. As variedades de cana-de-açúcar mais utilizadas na produção tem o seu desenvolvimento favorecido, mas deixam o caldo mais escuro, o que faz com que seja dificultada a produção de açúcar com cor baixa (PAIVA; ROBERTO, 2013). Nesse trabalho foi desenvolvida uma metodologia para a obtenção de açúcares mais claros através da mistura de caldos, caso haja a disponibilidade de diferentes variedades de cana, que é uma situação comum nas usinas de álcool e açúcar.

4.2.1 Obtenção das propriedades dos caldos e de suas misturas

Para a mistura dos caldos foi realizado um planejamento centroide-simplex em duplicata com triplicata nos pontos centrais das misturas binárias. Os dados foram inseridos no *software* Statistica, onde os dados puderam ser ajustados por modelo linear e quadrático. O modelo que melhor se ajustou foi escolhido para a realização das simulações nos estudos de caso. Foram levados em consideração para a escolha do modelo a qualidade do ajuste através do R^2 e a significância do modelo através dos dois testes F.

Para o estudo da otimização do caldo que vai para a produção foram utilizadas as variedades SP813250 (1), SP791011 (2) e RB863129 (3). As análises foram feitas no laboratório de uma usina de álcool e açúcar do estado de Alagoas. Foram realizadas as extrações do caldo para cada uma das amostras através do método da prensa hidráulica com uma pressão mínima e constante de 250kgf/cm² durante um minuto, conforme consta no manual de

instruções do Conselho dos Produtores de Cana-de-Açúcar, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo (2006). Foram então realizadas as seguintes análises do caldo: cor ICUMSA, brix e pH.

A análise de cor ICUMSA foi feita pelo método GS2/3-9 de 2005 da ICUMSA *Methods Book* descrito por Corrêa (2016). Para cada ensaio foi feita primeiramente a leitura do brix do caldo de cada variedade em um refratômetro Schmidt Haensch ($Brix_{amostra}$). Em seguida, usando as leituras do brix do caldo, foi feito o cálculo do volume da amostra necessário para se obter um brix do caldo de 1,25% ($Brix_{final}$), após diluição até um volume final de 50mL (V_{final}). A Equação 15 foi utilizada para o cálculo do volume de caldo necessário para ser diluído.

$$V_{amostra} = \frac{(V_{final} \cdot Brix_{final})}{Brix_{amostra}} = \frac{(50mL \cdot 1,25\%)}{Brix_{amostra}} = \frac{62,5\%}{Brix_{amostra}} mL \quad (15)$$

As amostras diluídas tiveram seus pH's corrigidos para $7,0 \pm 0,05$ no pHmetro Mettler Toledo, utilizando NaOH 0,05N. Foi medido o brix da amostra diluída com o pH já ajustado. Logo após as amostras foram filtradas a vácuo com pré-filtros AP25 47mm de microfibras de vidro e membranas de nitrato de celulose com o tamanho do poro de $0,45\mu m$. As amostras com pH ajustado e filtradas foram analisadas em um espectrofotômetro Micronal 8582 à 420nm com cubeta de quartzo de 1cm onde foi feita a leitura da transmitância (T) das amostras.

As análises foram feitas todas em duplicata, mas em triplicata no ponto central das misturas de dois caldos, resultando em dezessete análises para cada parâmetro estudado. O índice de cor ICUMSA das amostras foi calculado através da Equação 16.

$$CorICUMSA(420nm) = \left[\frac{ABS \cdot 1000}{densidade \cdot \frac{Brix}{100}} \right] \quad (16)$$

Na Equação 16:

Brix é o percentual de sólidos solúveis totais da amostra diluída

ABS é a absorvância da amostra lida a 420nm, que é função da transmitância através da Equação 17.

$$ABS = 2 - \log_{10} \%T \quad (17)$$

A densidade foi calculada através da Equação 18 (CORRÊA, 2016).

$$densidade = 1 + \left(\left(Brix0 \cdot \frac{200+BrixC}{5400} \right) \cdot \left(\frac{BrixC}{Brix0} \right) \right) \quad (18)$$

Brix0 é a leitura de sólidos solúveis na amostra original;

BrixC é a leitura de sólidos solúveis na amostra diluída com pH já ajustado

A cor ICUMSA, o pH e o brix foram determinados para cada caldo individualmente e logo após foram feitas misturas de cada caldo em proporções definidas para se estudar o comportamento das propriedades na mistura. As amostras foram agitadas vigorosamente durante 30s de modo a ficarem completamente misturadas. Foram feitas misturas dos caldos tal como na Quadro 4.

Quadro 4 – Misturas de caldos provenientes de diferentes variedades de cana

Mistura	Volumes de Caldo Utilizados
Mistura 1-2	10mL do caldo 1 + 10mL do caldo 2
Mistura 1-3	10mL do caldo 1 + 10mL do caldo 3
Mistura 2-3	10mL do caldo 2 + 10mL do caldo 3
Mistura 1-2-3	10mL do caldo 1 + 10mL caldo 2 + 10mL do caldo 3

Fonte: O autor (2018)

4.2.2 Modelagem das misturas

Os dados obtidos foram inseridos no *software* Statistica v. 12.0. Foi utilizado o planejamento simplex-centróide pois esse planejamento permite a obtenção de modelos lineares, quadráticos e cúbicos especiais, assim como no caso do planejamento de mistura dos álcoois. Dessa forma, pôde-se estudar a mistura através das abordagens linear e não-linear.

No entanto, devido ao pouco número de pontos experimentais que puderam ser obtidos por conta da quantidade de amostra, não foi possível a análise de variância completa do modelo cúbico. Assim, escolheu-se trabalhar somente com os modelos linear e quadrático. Foram selecionadas as variáveis dependentes (pH, °Brix do caldo e Cor ICUMSA) e independentes (x_1 , x_2 e x_3), onde os valores de x_1 , x_2 e x_3 são as frações volumétricas do caldo de cada variedade na mistura.

4.2.3 Implementação dos modelos no GAMS

O modelo matemático proposto tem por objetivo realizar misturas de diferentes variedades de cana antes do processamento, fazendo com que se possa controlar principalmente a cor do açúcar final através da otimização dessas misturas. Na função objetivo, foi utilizado o preço de cada variedade, que é definido de acordo com a quantidade de açúcar total recuperável (ATR). As restrições de pH, brix e cor ICUMSA foram pesquisadas na literatura, bem como o melhor solver a ser utilizado.

Para o cálculo do preço de cada variedade foram utilizados dados médios do ATR na safra 2016/2017 da usina onde as análises foram realizadas até a data das análises. Foram

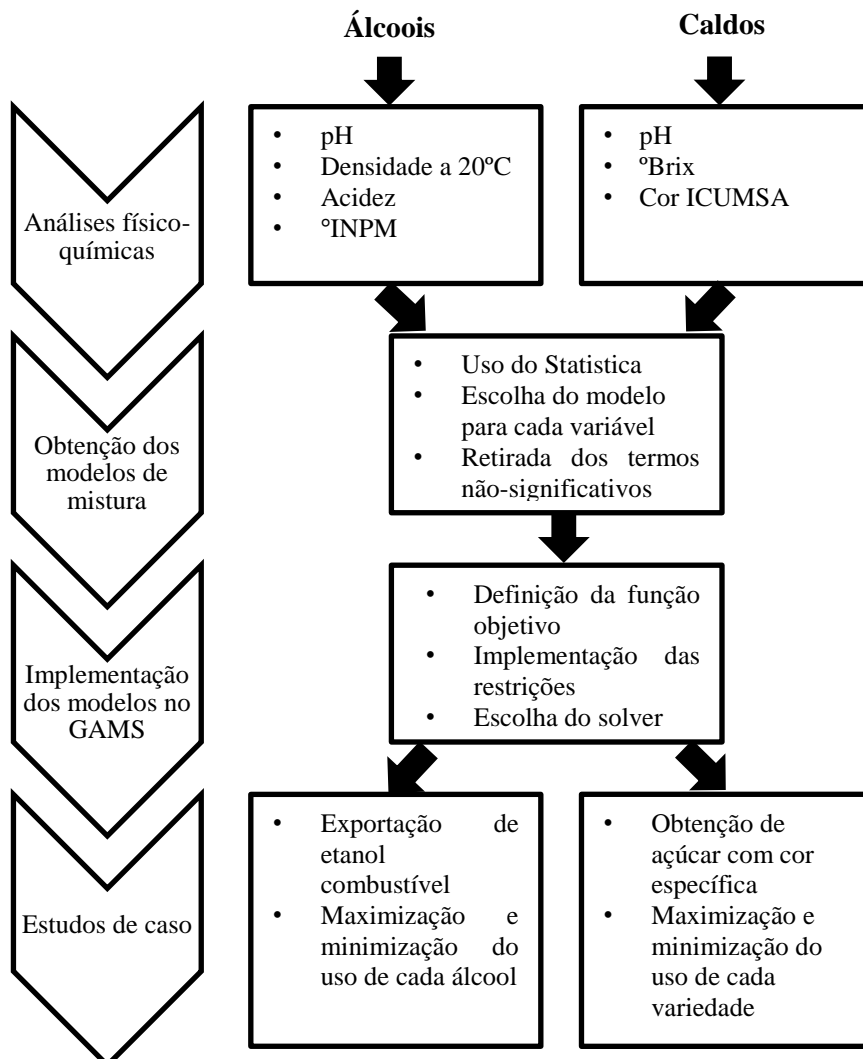
utilizados dados da literatura para a remoção de cor durante o processo. Finalmente, foi feita uma análise das frações dos caldos de cana-de-açúcar que deveriam ser utilizadas para obter uma série de cores de açúcar. As informações obtidas e pesquisadas foram inseridas no Software GAMS, onde foram realizados estudos de caso.

4.2.5 Estudos de caso

Foram realizados dois estudos de caso para o problema de mistura de caldos. O primeiro envolveu a minimização da função custo utilizando os padrões de brix e pH oriundos da literatura para diferentes cores do açúcar final. No segundo, foram maximizadas e minimizadas a fração volumétrica de cada variedade, bem como o custo. Dessa forma, foi possível observar o comportamento do modelo nessas situações diversas.

Na Figura 9 encontra-se um resumo da metodologia adotada nesse trabalho.

Figura 9 – Fluxograma resumido da metodologia adotada no trabalho



5. RESULTADOS

5.1 Mistura de álcoois

5.1.1 Obtenção das propriedades dos álcoois e de suas misturas

A Tabela 2 resume os dados obtidos para as misturas de álcoois. Na identificação da amostra (ID), o primeiro número indica o álcool utilizado (1- hidratado, 2- anidro e 3-comercial 99,3°INPM) e o segundo número é a identificação da réplica. A letra grega ρ é a densidade do álcool medida na temperatura Θ . Os valores das densidades foram padronizados para a temperatura de 20°C através de tabelas de conversão para que pudessem ser uniformizadas na mesma temperatura. A acidez foi calculada através da Equação 13.

Tabela 2 – Dados obtidos para as amostras individuais de álcool

ID	pH	ρ (g/cm ³)	Θ (°C)	ρ a 20°C (g/cm ³)	V _{NaOH} (ml)	°INPM	Acidez (mg HAc/L)
1_1	6,34	0,809	24,1	0,812	0,50	92,2	30,0
1_2	6,53	0,809	23,9	0,812	0,50	92,2	30,0
2_1	4,85	0,791	24,6	0,795	0,60	98,2	36,0
2_2	4,77	0,791	24,5	0,795	0,5	98,2	30,0
3_1	4,60	0,787	24,9	0,791	1,00	99,5	60,1
3_2	4,50	0,787	24,8	0,791	0,90	99,5	54,0

Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Tabela 2 menores valores de pH para o álcool comercial, condizentes com os maiores valores de acidez obtidos. Nota-se uma boa repetitividade nos valores encontrados para a densidade das amostras, demonstrando uma boa precisão do equipamento utilizado. Os valores encontrados condizem com resultados obtidos no trabalho de Pedulla, Soletti e Carvalho (2015).

Após serem feitas as leituras para as amostras individuais, foram feitas as misturas binárias 50%(v/v) – 50%(v/v) e ternárias (1/3)%(v/v) - (1/3)%(v/v) - (1/3)%(v/v) com os álcoois utilizados anteriormente. Os primeiros números do ID indicam os álcoois utilizados e o último número indica a réplica. Os resultados encontram-se na Tabela 3. Observa-se na Tabela 3 que a maior parte das propriedades das misturas foram obtidas no intervalo entre as propriedades das amostras puras. Observa-se uma boa repetitividade nas réplicas, principalmente para a densidade, °INPM e acidez.

Tabela 3 – Dados obtidos para as misturas binárias dos álcoois

ID	pH	ρ (g/cm ³)	Θ (°C)	ρ a 20°C	VNaOH (ml)	°INPM	Acidez (mg HAc/L)
1-2_1	5,48	0,800	26,4	0,805	0,40	94,7	24,0
1-2_2	5,41	0,798	26,4	0,803	0,40	95,4	24,0
1-3_1	5,38	0,797	26,4	0,802	0,60	95,8	36,0
1-3_2	5,50	0,797	26,5	0,802	0,60	95,8	36,0
2-3_1	6,23	0,789	24,4	0,793	0,70	98,9	42,0
2-3_2	6,49	0,790	24,3	0,794	0,60	98,5	36,0
1-2-3_1	5,88	0,794	26,8	0,800	0,60	96,4	36,0
1-2-3_2	5,72	0,794	26,1	0,799	0,50	96,8	30,0

Fonte: O autor (2018)

5.1.2 Modelagem das Misturas

Os dados obtidos foram inseridos no *software* Statistica v.12.0. Foi utilizado o planejamento simplex-centróide pois esse planejamento permite a obtenção de modelos lineares, quadráticos e cúbicos especiais. Assim, pôde-se estudar a mistura através das abordagens linear e não-linear. No entanto, devido ao pouco número de pontos experimentais que puderam ser obtidos, não foi possível a análise de variância completa do modelo cúbico. Assim, escolheu-se trabalhar somente com os modelos linear e quadrático. Foram selecionadas as variáveis dependentes (pH, ρ , °INPM e acidez) e independentes (x1, x2 e x3), onde os valores de x1, x2 e x3 são as frações volumétricas de cada componente na mistura. Foi obtida a matriz de planejamento da Tabela 4.

Tabela 4 – Matriz de planejamento para os experimentos com os álcoois

pH	ρ a 20°C(g/cm ³)	°INPM	Acidez (mg/L)	x1	x2	x3
6,34	0,812	92,2	30,0	1	0	0
6,53	0,812	92,2	30,0	1	0	0
4,85	0,795	98,2	36,0	0	1	0
4,77	0,795	98,2	30,0	0	1	0
4,60	0,791	99,5	60,1	0	0	1
4,50	0,791	99,5	54,0	0	0	1
5,48	0,805	94,7	24,0	0,5	0,5	0
5,41	0,803	95,4	24,0	0,5	0,5	0
5,38	0,802	95,8	36,0	0,5	0	0,5
5,50	0,802	95,8	36,0	0,5	0	0,5
6,23	0,793	98,9	42,0	0	0,5	0,5
6,49	0,794	98,5	36,0	0	0,5	0,5
5,88	0,800	96,4	36,0	0,333	0,333	0,333
5,72	0,799	96,8	30,0	0,333	0,333	0,333

Fonte: O autor (2018)

Os dados para cada variável foram ajustados pelos modelos linear e quadrático. Foram escolhidos os modelos mais representativos e com menor falta de ajuste de acordo com os critérios dos testes F. Nas equações dos modelos, os coeficientes que não foram significativos não foram utilizados. Os coeficientes do modelo de mistura obtidos pelo software Statistica 12.0 para um intervalo de confiança de 95% estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Coeficientes dos modelos de mistura para um intervalo de confiança de 95%

	Interação	1	2	3	12	13	23	R²
pH	b	6,442	4,817	4,557	-0,859	-0,359	6,571	0,984
	p-value	0,000	0,000	0,000	0,043	0,344	0,000	
ρ a 20°C	b	0,812	0,795	0,791	-	-	-	0,994
	p-value	0,000	0,000	0,000	-	-	-	
INPM	b	92,159	98,119	99,459	-	-	-	0,994
	p-value	0,000	0,000	0,000	-	-	-	
Acidez	b	29,866	32,868	56,888	-26,841	-26,841	-20,836	0,942
	p-value	0,000	0,000	0,000	0,030	0,030	0,075	

Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Tabela 5 que os coeficientes da interação 13 para o modelo quadrático do pH e o coeficiente da interação 23 do modelo quadrático para a acidez apresentam o p-value maior que 0,05. Esses termos foram retirados dos modelos de mistura por não serem estatisticamente significativos. As Equações 19, 20, 21 e 22 foram as obtidas para modelar as propriedades das misturas. Os valores entre parênteses abaixo de cada termo são os desvios padrões para cada coeficiente.

$$pH_m = 6.442 x_1 + 4.817 x_2 + 4.557 x_3 - 0.859 x_1x_2 + 6.571 x_2x_3 \quad (19)$$

(0.078) (0.078) (0.078) (0.357) (0.357)

$$Dens_m = 0.812 x_1 + 0.795 x_2 + 0.791 x_3 \quad (20)$$

(0.0003) (0.0003) (0.0003)

$$INPM_m = 92.159 x_1 + 98.119 x_2 + 99.459 x_3 \quad (21)$$

(0.119) (0.119) (0.119)

$$Acidez_m = 29.866 x_1 + 32.868 x_2 + 56.888 x_3 - 26.841 x_1x_2 - 26.841 x_1x_3 \quad (22)$$

(2.211) (2.211) (2.211) (10.163) (10.163)

Na Tabela 6, encontram-se os valores obtidos no primeiro teste F, graus de liberdade do ajuste (ν_R), grau de liberdade dos resíduos (ν_r), F tabelado para cada caso e coeficiente de correlação R^2 .

Tabela 6 – Primeiro teste F para os modelos linear e quadrático

		$F_1=MQ_R/MQ_F$	v_R	v_r	$F_{R,r} (95\%)$	R^2
pH	Linear	2,32	2	11	3,98	0,297
	Quadrático	100,91	5	8	3,69	0,984
Densidade	Linear	954,80	2	11	3,98	0,994
	Quadrático	312,85	5	8	3,69	0,995
INPM	Linear	907,58	2	11	3,98	0,994
	Quadrático	285,51	5	8	3,69	0,994
Acidez	Linear	25,54	2	11	3,98	0,823
	Quadrático	26,22	5	8	3,69	0,942

Fonte: O autor (2018)

Pode-se observar na Tabela 6 que o modelo linear é estatisticamente significativo ($F_1 > F_{R,r}$) para todas as propriedades exceto para o pH. Já para o modelo quadrático, todos os modelos se apresentaram significativos de acordo com o primeiro teste F no nível de 95% de confiança. Observa-se uma baixa correlação para o modelo linear tanto para o pH quanto para a acidez que pode ser notada devido aos baixos valores de R^2 . Na Tabela 7 observa-se os valores obtidos para o segundo teste F.

Tabela 7 – Segundo teste F para os modelos linear e quadrático

		$F_2=MQ_{faj}/MQ_{ep}$	v_{faj}	v_{ep}	$F_{faj,ep} (95\%)$	R^2
pH	Linear	91,16	4	7	4,12	0,297
	Quadrático	1,25	1	7	5,59	0,984
Densidade	Linear	0,36	4	7	4,12	0,994
	Quadrático	0,48	1	7	5,59	0,995
INPM	Linear	0,23	4	7	4,12	0,994
	Quadrático	0,32	1	7	5,59	0,994
Acidez	Linear	4,14	4	7	4,12	0,823
	Quadrático	0,65	1	7	5,59	0,942

Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Tabela 7 que o modelo linear para o pH e para a acidez apresentam falta de ajuste ($F_2 > F_{faj,ep}$). Sendo assim, de acordo com os dois testes F, os melhores modelos são o modelo linear para a densidade e para o grau INPM e o modelo quadrático para pH e acidez. Além da análise de variância através dos dois testes F, calcularam-se os valores das propriedades de acordo com os modelos estudados para os pontos experimentais afim de se observar o quão bem os modelos predizem os dados experimentais.

As Tabelas 8, 9, 10 e 11 mostram a média dos valores experimentais, os valores obtidos pelo modelo linear, os valores obtidos pelos modelos quadráticos bem como os erros percentuais em comparação com os dados experimentais.

Tabela 8 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para o pH

	Experimental	Linear	Erro % - Linear	Quadrático	Erro % - Quadrático
Mistura 12	5,45	5,77	-6,04	5,42	0,55
Mistura 13	5,44	5,67	-4,21	5,41	0,55
Mistura 23	6,36	5,20	18,19	6,33	0,47
Mistura 123	5,80	5,55	4,33	5,87	-1,16

Fonte: O autor (2018)

Tabela 9 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para a densidade a 20°C

	Experimental	Linear	Erro % - Linear	Quadrático	Erro % - Quadrático
Mistura 12	0,8040	0,80	0,03	0,804	0,01
Mistura 13	0,8020	0,80	0,03	0,802	0,01
Mistura 23	0,7933	0,79	0,01	0,793	0,01
Mistura 123	0,7995	0,80	-0,01	0,800	-0,03

Fonte: O autor (2018)

Tabela 10 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para o INPM

	Experimental	Linear	Erro % - Linear	Quadrático	Erro % - Quadrático
Mistura 12	95,05	95,14	-0,09	95,08	-0,04
Mistura 13	95,80	95,81	-0,01	95,83	-0,03
Mistura 23	98,70	98,79	-0,09	98,73	-0,03
Mistura 123	96,60	96,58	0,02	96,53	0,08

Fonte: O autor (2018)

Tabela 11 – Comparação entre os modelos linear e quadrático para a Acidez

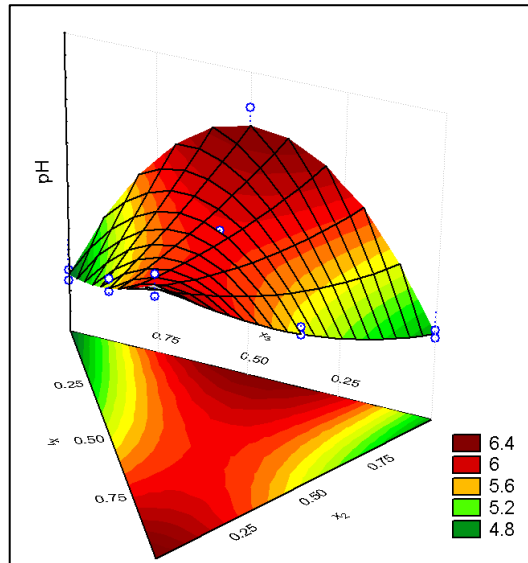
	Experimental	Linear	Erro % - Linear	Quadrático	Erro % - Quadrático
Mistura 12	24,02	27,42	-14,17	24,66	-2,65
Mistura 13	36,03	39,43	-9,44	36,67	-1,77
Mistura 23	39,03	41,23	-5,64	39,67	-1,63
Mistura 123	33,03	36,03	-9,09	31,59	4,34

Fonte: O autor (2018)

Quando os erros das Tabelas 8, 9, 10 e 11 são comparados com os de Pedulla, Soletti e Carvalho (2015), observa-se que com a utilização do modelo quadrático, os erros são menores que 5% em módulo, muito menores do que os obtidos com a utilização do modelo linear no trabalho citado. Modelos não-lineares forneceram nesse caso valores mais próximos dos reais, sendo assim uma alternativa aos modelos lineares para a modelagem de misturas.

As superfícies de resposta dos modelos representados pelas Equações 19, 20, 21 e 22 estão representadas nas Figuras 10, 11, 12 e 13. Na Figura 10 tem-se a superfície de resposta para o pH das misturas. Observa-se na Figura 10 que os menores valores de pH são obtidos próximos aos vértices 2 e 3, o que já esperado devido aos álcoois 2 e 3 terem os menores valores de pH. Por outro lado, nota-se que os maiores valores de pH são obtidos no vértice correspondente ao álcool 1. Nota-se também uma redução no pH para as misturas ternárias.

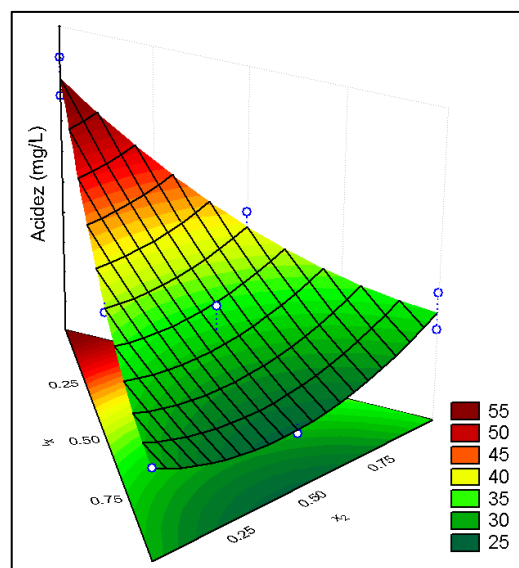
Figura 10 – Superfície de resposta do modelo quadrático para o pH da mistura



Fonte: O autor (2018)

Na Figura 11, observa-se a superfície de resposta para a acidez das misturas. Observam-se os maiores valores de acidez para misturas contendo altas quantidades do álcool comercial. Em contrapartida, as misturas contendo maiores proporções de álcool hidratado e comercial possuem acidez menor. Pode-se observar também que as curvas de nível da superfície de resposta vão aumentando gradativamente do lado correspondente à mistura 1-2 em direção ao vértice correspondente ao álcool 3.

Figura 11 – Superfície de resposta do modelo quadrático para a acidez da mistura (mg HAc/L)

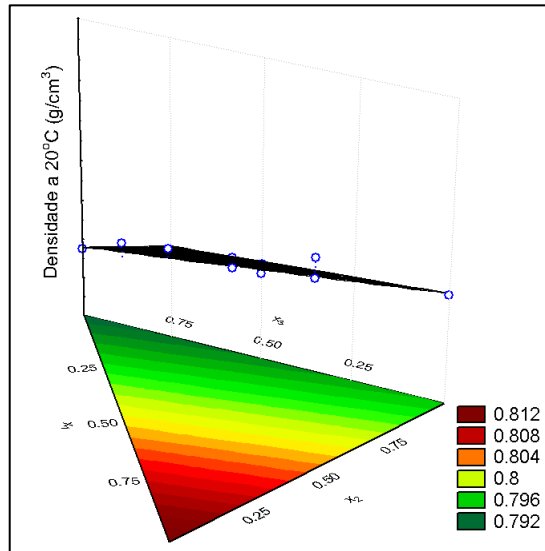


Fonte: O autor (2018)

Na Figura 12, pode-se observar a superfície de resposta para a densidade a 20°C das misturas de álcoois. Observa-se um comportamento claramente linear e o modelo bem ajustado

aos pontos experimentais. As maiores densidades são observadas próximas ao vértice referente ao álcool hidratado enquanto que as menores ficam próximas aos outros dois vértices.

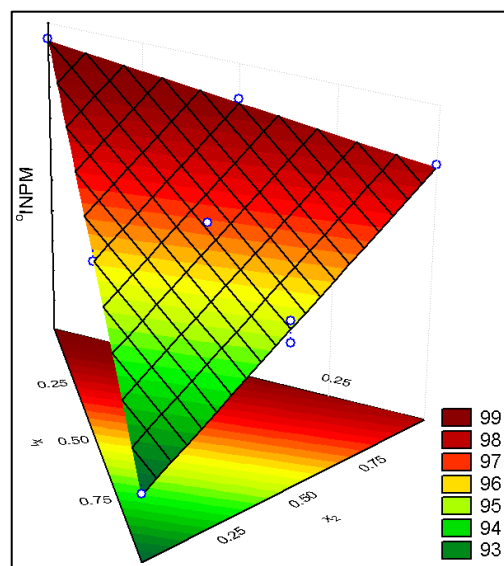
Figura 12 – Superfície de resposta do modelo linear para a densidade da mistura a 20°C em g/cm³



Fonte: O autor (2018)

Na Figura 13, pode-se observar a superfície de resposta para o grau INPM das misturas de álcoois. Observa-se um comportamento linear e o modelo bem ajustado aos pontos experimentais assim como no caso da densidade. Observa-se também o comportamento inverso comparado com a superfícies da densidade, o que já era esperado, pois quanto maior o grau INPM, mais puro o álcool e menor a quantidade de água que ele contém, logo menor é a densidade.

Figura 13 – Superfície de resposta do modelo linear para o °INPM da mistura



Fonte: O autor (2018)

Os modelos aqui obtidos foram inseridos no software GAMS para se ter uma relação entre a propriedade das misturas e a composição dos seus componentes. Essa relação foi necessária para se otimizar as misturas, sendo as restrições com relação à qualidade aplicadas às propriedades de mistura e os limites das composições aplicados para x_1 , x_2 e x_3 .

5.1.3 Implementação dos modelos no GAMS

Foram definidas no GAMS as variáveis a serem otimizadas (x_1 , x_2 e x_3) e foram utilizados os modelos encontrados na seção anterior para modelar as misturas. Além disso, foram inseridas a relação da soma das composições e as restrições para o problema estudado. Essas equações compuseram o modelo de otimização do GAMS. Foram inseridos o tipo de problema de otimização (não-linear) e o solver para a resolução do problema (CONOPT). Foram então realizadas as simulações em estudos de caso. Um modelo básico para o código utilizado nesse trabalho encontra-se no Apêndice A.

Um resumo do problema de otimização estudado, encontra-se a seguir:

Função Objetivo: Maximizar $preço_f$

Restrições:

$$6 \leq 6,442x_1 + 4,817x_2 + 4,557x_3 - 0,859x_1x_2 + 6,571x_2x_3 \leq 8$$

$$0,8076 \leq 0,812x_1 + 0,795x_2 + 0,791x_3 \leq 0,811$$

$$92,159x_1 + 98,119x_2 + 99,459x_3 \geq 94,5$$

$$29,866x_1 + 32,868x_2 + 56,888x_3 - 26,841x_1x_2 - 26,841x_1x_3 \leq 30$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

5.1.4 Estudos de caso

Foram realizados dois estudos de caso com relação ao problema de mistura de álcoois. No primeiro, foram utilizadas restrições da ANP maximizando o preço de venda da mistura dos álcoois. Nesse estudo foram comparadas as previsões utilizando funções quadráticas e lineares para pH e acidez, bem como foram calculados os volumes necessários para se produzir a mistura. No segundo estudo de caso, foram utilizadas as mesmas restrições do Estudo de caso 1, mas buscou-se observar os resultados da simulação do modelo para maximização e minimização de cada uma das frações volumétricas e do preço.

- Estudo de caso 1 – Venda de Etanol Hidratado Combustível

Nesse primeiro estudo de caso, foram estimados os volumes ótimos de participação dos três álcoois estudados que seriam necessários para formar uma mistura para exportação que atendesse aos parâmetros da Tabela 12 para um volume total de comercialização de 1,727833

bilhões de litros, que corresponde ao total de etanol exportado pelo estado de São Paulo no ano de 2016.

Tabela 12 – Condições utilizadas na simulação

Propriedade	Intervalo
Densidade (Kg/m ³)	807,6-811,0
Acidez total max (mg/L)	30,0
pH	6,0-8,0
°INPM	92,5 – 93,8
Volume exportado (L)	1.727.833.000
Preço do álcool 1 (USD/L)	0,5164
Preço do álcool 2 (USD/L)	0,5356
Preço do álcool 3 (USD/L)	0,4938

Fonte: ANP (2011); CEPEA ESALQ USP (2017); UNICA (2018)

As equações obtidas anteriormente foram implementadas no software GAMS 22.2 juntamente com a função objetivo que calcula o preço de venda estimado para a mistura a partir do preço individual de cada um dos álcoois. A função objetivo que foi maximizada está representada na Equação 23.

$$preço_f = \sum_{i=1}^3 preço_i x_i \quad (23)$$

Onde $preço_i$ é o preço estimado para cada álcool em USD/L, $preço_f$ é o preço final para se produzir a mistura, x_i é a fração volumétrica de cada álcool na mistura e i é o índice referente à cada álcool.

Além das restrições utilizadas aqui, há outros requerimentos que devem ser atendidos pela ANP para a comercialização do etanol hidratado que não foram considerados nesse estudo de caso, como pôde ser observado na Tabela 1. No entanto, essa metodologia continua sendo aplicável considerando que os outros parâmetros já se encontrem nas faixas ideais.

Uma vez que o problema se apresentou como um problema de otimização não-linear, utilizou-se o solver CONOPT, que é indicado como uma primeira tentativa de solver para esse tipo de problema e também foi utilizado em trabalhos anteriores com sucesso (BARBOSA, 2016; SOLETTI; CARVALHO; PEDULLA, 2010). Como estimativa do preço de cada álcool foi utilizada uma média do índice divulgado pelo Centro de Estudos Avançados em Economia (CEPEA ESALQ USP, 2018) durante o ano de 2016 para o estado de São Paulo. Foram escolhidos o estado de São Paulo e o ano de 2016 pois haviam dados mensais para todo o ano no estado de São Paulo.

Utilizando os dados da Tabela 12, encontrou-se após a simulação as frações volumétricas $x_1=0,809$, $x_2=0,191$ e $x_3=0$. Encontrou-se também o preço da mistura de USD 0,520/L. Essas frações volumétricas correspondem nesse estudo de caso aos volumes de $1,398 \cdot 10^9$ L de álcool hidratado e $3,300 \cdot 10^8$ L de álcool anidro. Com essa composição, o preço de venda simulado para a quantidade total de álcool foi de USD $8,985 \cdot 10^{11}$.

Realizaram-se simulações para avaliar a diferença em termos econômicos e de composição entre o uso de modelos lineares e modelo quadrático para acidez e pH. Foram utilizados modelo linear para a densidade e °INPM em ambas as simulações. Na Tabela 13, observam-se os valores para as simulações nos dois casos: 1- modelo linear para acidez e pH e 2- modelo quadrático para acidez e pH.

Tabela 13 – Modelo linear versus modelo quadrático

	Hidratado (L)	Anidro (L)	Comercial (L)	Custo da mistura (USD)
Linear	$1,284 \cdot 10^9$	$4,441 \cdot 10^8$	0	$9,002 \cdot 10^{11}$
Quadrático	$1,398 \cdot 10^9$	$3,300 \cdot 10^8$	0	$8,985 \cdot 10^{11}$
Diferença	$1,140 \cdot 10^8$	$-1,140 \cdot 10^8$	0	$-1,728 \cdot 10^9$

Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Tabela 13 que com a utilização do modelo quadrático há um aumento da quantidade de álcool hidratado que deve ser utilizado de $1,140 \cdot 10^8$ L e uma diminuição da quantidade de álcool anidro que deve ser utilizado de $1,140 \cdot 10^8$ L. Observa-se também uma diminuição no preço de venda com a utilização do modelo quadrático de USD $1,728 \cdot 10^9$. Em termos econômicos o uso do modelo quadrático diminui o preço de venda. No entanto, há um controle de qualidade maior na obtenção das misturas uma vez que o modelo quadrático é estatisticamente significativo, ao contrário do modelo linear.

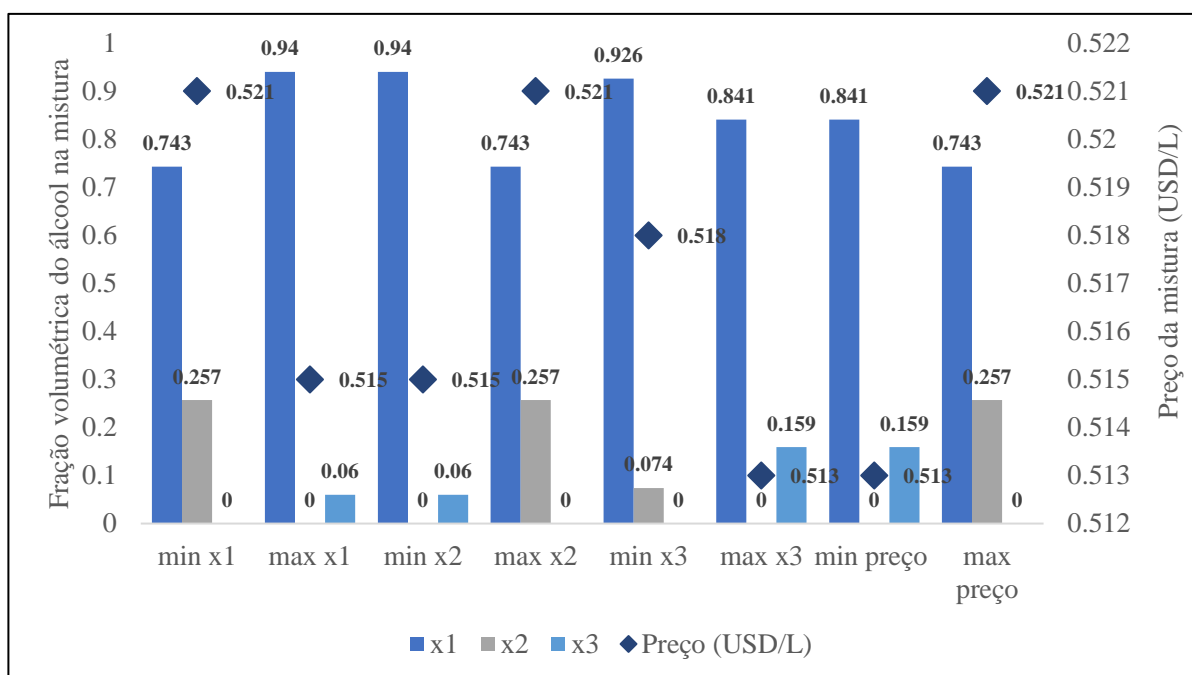
- Estudo de caso 2 – Maximização e Minimização de Álcoois em Mistura para Exportação de Etanol Combustível

Os álcoois provenientes de diferentes unidades industriais são unidos antes de serem exportados. Sabe-se que há a aplicação de multas e perda de credibilidade no mercado quando os padrões de qualidade do cliente não são atendidos. Nos portos para exportação pode haver muito álcool proveniente de uma unidade industrial com o mesmo padrão de qualidade, mas que não atenda aos critérios do cliente. Havendo outros álcoois disponíveis, através da metodologia utilizada nesse trabalho, pode-se utilizar álcoois com melhores padrões de qualidade para fazer com que a mistura final atenda às especificações dos clientes, evitando o pagamento de multas.

Nesse estudo de caso foram realizadas simulações de maximização e minimização do uso de cada um dos álcoois estudados na mistura bem como do preço do álcool para que se

pudesse avaliar o comportamento da composição e preço da mistura nessas situações. Como preço foram utilizadas médias do ano de 2016 encontrados no Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada (2018). Foram utilizados os dados de 2016 pois era os dados mais recentes e completos divulgados. Como restrições foram utilizados os parâmetros da Tabela 12. Nas simulações foi utilizado o solver CONOPT pelos mesmos motivos do estudo anterior. O resultado das simulações está resumido na Figura 14.

Figura 14 – Estudo da Maximização e Minimização das Variáveis na Padronização dos Álcoois



Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Figura 14 que a minimização da utilização do álcool 1 (min x1) resulta em valores de $x_1=0,743$, $x_2=0,257$ e $x_3=0$. Uma vez que os critérios de exportação são para etanol hidratado, já era de se esperar que a maior fração fosse do etanol hidratado (x_1), pois o mesmo se encontra em padrões próximos aos das restrições utilizadas. As correções das outras propriedades são feitas através da adição do álcool 2, que é o que apresenta o preço de venda mais alto e ajusta a densidade e o grau INPM do álcool 1 para atender às restrições.

Por outro lado, na maximização do uso do álcool 1 observa-se uma fração volumétrica muito maior do que a obtida na minimização do álcool 1. Para ajustar as variáveis às restrições do modelo foi utilizado nesse caso uma pequena fração do álcool três. Essa pequena fração se deve ao fato do álcool 3 ter as propriedades bem fora dos padrões utilizados nas simulações. A utilização do álcool 2 nesse caso foi nula. Como já esperado, o resultado para a simulação de minimização de x_2 foi igual a de maximização de x_1 , pois a fração volumétrica do álcool 2 atingiu o valor mínimo (zero).

Observou-se também que os resultados da simulação para a maximização do álcool 2 foram iguais aos resultados para minimização de x1 e maximização de preço. Uma vez que o álcool 2 é o mais caro, já era de se esperar que a mistura mais cara seria aquela que tivesse a maior fração volumétrica do álcool 2. Da mesma forma, já era esperado que o álcool mais caro tivesse a menor quantidade do álcool 3, que é o mais barato.

Observa-se na simulação para a minimização de x3, que a fração volumétrica do álcool 3 foi nula e que o preço de venda diminuiu com relação aos preços mais caros encontrados no estudo devido à redução na fração volumétrica do álcool 2. Já na maximização do álcool 3, observa-se que o maior valor de x3 é de 0,189, sendo a outra parte da mistura composta pelo álcool 1. O resultado dessa simulação coincide com o obtido para a simulação de minimização de preço. Isso pode ser explicado pelo fato do álcool mais barato do estudo estar sendo utilizado na fração volumétrica máxima e o álcool 2, que é o mais caro, estar sendo utilizado na menor fração volumétrica possível (zero).

5.2 Mistura de caldos

5.2.1 Obtenção das propriedades dos caldos e de suas misturas

Para a análise do comportamento das propriedades da mistura foi feito um planejamento de misturas centroide-simplex em duplicata com triplicata nas misturas binárias, totalizando dezessete ensaios. As propriedades analisadas foram: brix do caldo, pH do caldo e cor ICUMSA do caldo. Essas propriedades foram escolhidas por serem medidas rapidamente e por serem muito importantes na qualidade do caldo. Para a análise da cor ICUMSA, foram medidos o brix do caldo diluído, o brix do caldo diluído com pH ajustado e transmitância (T). Utilizando as Equações 15, 16, 17 e 18 pôde-se calcular a Cor ICUMSA das amostras do caldo de cana. Inicialmente foram coletados os dados da Tabela 14.

Tabela 14 – Dados para os caldos individualmente por variedade

Variedade	pH	Brix _{caldo} (%)	V _{amostra} (ml)	Brix _{diluição} (%)	Brix _{pH 7} (%)	% T	Cor ICUMSA (U.I.)
SP791011	4,90	23,52	2,66	1,23	1,21	78,00	9502
(1)	4,86	22,96	2,72	1,27	1,26	78,00	10003
RB863129	4,93	20,32	3,08	1,21	1,20	69,50	12905
(2)	4,90	19,81	3,15	1,22	1,21	72,60	13400
RB867515	4,75	22,16	2,82	1,28	1,25	72,00	10702
(3)	4,52	23,07	2,71	1,22	1,21	70,10	10154

Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Tabela 14 maiores valores de pH para a variedade 2 e os menores valores para a variedade 3, enquanto que são observados valores intermediários para a variedade 2. Com relação ao brix, observam-se os maiores valores para a variedade 1 e os menores para a variedade 2. Para a cor, observam-se os maiores valores para a variedade 2 e os menores para a variedade 1. Logo após as análises individuais, foram feitas misturas binárias dos caldos um a um com 10mL de cada. Os caldos foram agitados vigorosamente e foi seguido o mesmo procedimento da construção da Tabela 14. Os resultados obtidos para as misturas binárias constam na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados para misturas binárias (50% - 50%)

Misturas Binárias (1/2 -1/2)	pH	BrixCaldo(%)	V _{amostra} (ml)	Brixdil.(%)	Brix _{pH7} (%)	% T	Cor ICUMSA (U.I.)
SP791011	4,89	20,73	3,01	1,26	1,25	79,30	12071
+							
RB863129	4,92	20,77	3,01	1,26	1,24	79,60	11929
	4,81	20,66	3,03	1,23	1,19	72,60	12107
SP791011	4,77	22,21	2,81	1,24	1,23	80,40	10595
+							
RB867515	4,73	22,12	2,83	1,24	1,24	79,70	10776
	4,66	22,41	2,79	1,25	1,23	78,80	10378
RB863129	4,85	21,16	2,95	1,23	1,23	73,50	11910
+							
RB867515	4,86	20,96	2,98	1,26	1,23	74,00	11818
	4,79	21,12	2,96	1,24	1,21	72,30	11716

Fonte: O autor (2018)

Em seguida, foi feita a mistura ternária dos caldos com 10mL de cada um. Os caldos foram agitados vigorosamente e as análises foram realizadas novamente. Os dados obtidos para a mistura ternária encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Dados para a mistura ternária (1/3-1/3-1/3)

Mistura Ternária (1/3-1/3-1/3)	pH	% Brix do Caldo	V amostra (ml)	% Brix da Diluição	%Brix com pH 7	% T	Cor ICUMSA (U.I.)
SP791011 + RB863129 + RB867515	4,80	21,53	2,90	1,16	1,13	77,60	11174
	4,78	21,57	2,90	1,24	1,19	76,20	10973

Fonte: O autor (2018)

5.2.2 Modelagem das Misturas

Utilizando os dados obtidos na etapa de análises físico-químicas, foi obtida a matriz de planejamento da Tabela 17.

Tabela 17 – Matriz de planejamento para os experimentos com os álcoois

x1	x2	x3	Cor ICUMSA (U.I.)	°Brix	pH
1,000000	0,000000	0,000000	9502	23,52	4,9
0,000000	1,000000	0,000000	12905	20,32	4,93
0,000000	0,000000	1,000000	10702	22,16	4,75
0,500000	0,500000	0,000000	12071	20,73	4,89
0,500000	0,000000	0,500000	10595	22,21	4,77
0,000000	0,500000	0,500000	11910	21,16	4,85
0,333333	0,333333	0,333333	11174	21,53	4,8
1,000000	0,000000	0,000000	10003	22,96	4,86
0,000000	1,000000	0,000000	13400	19,81	4,9
0,000000	0,000000	1,000000	10154	23,07	4,52
0,500000	0,500000	0,000000	11929	20,77	4,92
0,500000	0,000000	0,500000	10776	22,12	4,73
0,000000	0,500000	0,500000	11818	20,96	4,86
0,333333	0,333333	0,333333	10973	21,57	4,78
0,500000	0,500000	0,000000	12107	20,66	4,81
0,500000	0,000000	0,500000	10378	22,41	4,66
0,000000	0,500000	0,500000	11716	21,12	4,79

Fonte: O autor (2018)

Utilizando a análise de variância e os dois testes F foram escolhidos os melhores modelos para utilização nas simulações. Na Tabela 18 encontra-se o primeiro teste F (MQ_R/MQ_r), o grau de liberdade do modelo (v_R), o grau de liberdade dos resíduos do modelo (v_r), o valor de F tabelado para o modelo num intervalo de confiança de 95% e o coeficiente de determinação (R^2).

Tabela 18 – Teste F para o modelo

Variável	Modelo	MQ_R/MQ_r	v_R	v_r	$F_{R,r} (95\%)$	R^2
Cor	Linear	74,40	2	14	3,74	0,914
	Quadrático	2,42	3	11	3,59	0,948
Brix	Linear	38,14	2	14	3,74	0,845
	Quadrático	6,10	3	11	3,59	0,942
pH	Linear	14,95	2	14	3,74	0,681
	Quadrático	1,00	3	11	3,59	0,749

Fonte: O autor (2018)

Observa-se nesse primeiro teste que o modelo linear é o único significativo para a cor e pH ($F > F_{\text{tabelado}}$), enquanto que para o brix ambos os modelos são significativos. Observa-se também coeficientes R^2 altos para os modelos de cor e brix e baixos para os modelos de pH. De modo a se escolher o melhor modelo, será utilizado também o segundo teste F, referente à falta de ajuste do modelo. Na Tabela 19, encontram-se os valores do segundo teste F para falta de ajuste.

Tabela 19 – Teste F para falta de ajuste

Variável	Modelo	MQ _{faj} /MQ _{ep}	v _{faj}	v _{ep}	F _{faj,ep} (95%)	R ²
Cor	Linear	4,65	4	10	3,48	0,914
	Quadrático	7,25	1	10	4,96	0,948
Brix	Linear	6,17	4	10	3,48	0,845
	Quadrático	3,02	1	10	4,96	0,942
pH	Linear	0,72	4	10	3,48	0,681
	Quadrático	0,11	1	10	4,96	0,749

Fonte: O autor (2018)

No segundo teste F, pode-se observar que ambos os modelos para a cor apresentam falta de ajuste ($F_2 > F_{faj,ep}$). Para o brix, o modelo quadrático se ajustou melhor e para o pH ambos os modelos se apresentaram bem ajustados. Assim, foi escolhido o modelo linear para o modelo de mistura para a Cor ICUMSA por ter um alto valor de F no primeiro teste, por ter o valor de F no segundo teste mais próximo do tabela e por ser mais simples.

Foi escolhido o modelo quadrático para o brix por apresentar valores significativos de F em ambos os testes. Similarmente, foi escolhido o modelo linear para representar o pH da mistura por apresentar valores de F significativos em ambos os testes. Os coeficientes dos modelos escolhidos juntamente com os seus p-values e coeficientes de determinação encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 – Coeficientes dos modelos escolhidos e de determinação dos modelos

Modelo			x ₁	x ₂	x ₃	x ₁ ·x ₂	x ₁ ·x ₃	x ₂ ·x ₃	R ²
Cor	ML	Coefficiente	10128,98	13273,45	10499,90	-	-	-	0,970
		P-value	0,00	0,00	0,00	-	-	-	
pH	ML	Coefficiente	4,84	4,93	4,64	-	-	-	0,681
		P-value	0,00	0,00	0,00	-	-	-	
Brix	MQ	Coefficiente	23,21	20,03	22,58	-3,26	-2,26	-0,57	0,940
		P-value	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,53	

Fonte: O autor (2018)

Observa-se na Tabela 4 que todos os coeficientes para os modelos de cor e pH foram significativos ($p\text{-value} < 0.05$). Para o modelo quadrático que representa o brix da mistura o coeficiente da interação entre os caldos 2 e 3 apresentou p-value igual 0.53, sendo então não-significativo ($p\text{-value} > 0.05$). Esse termo não significativo não foi considerado na Equação 23, utilizada para representar o brix da mistura. Os modelos para as misturas utilizados são descritos pelas Equações 24, 25 e 26.

$$Cor_m = 10128.98x_1 + 13273.45x_2 + 10499.9x_3 \quad (24)$$

(181.33) (181.33) (181.33)

$$pH_m = 4.84 x_1 + 4.93 x_2 + 4.64 x_3 \quad (25)$$

(0.035) (0.035) (0.035)

$$Brix_m = 23.21 x_1 + 20.03 x_2 + 22.58 x_3 - 3.26 x_1 x_2 - 2.26 x_1 x_3 \quad (26)$$

(0.21) (0.21) (0.21) (0.88) (0.88)

Na Tabela 21, encontram-se os valores médios obtidos experimentalmente juntamente com as estimativas utilizado os modelos lineares e modelos quadráticos. É mostrado também o erro percentual da previsão do modelo em comparação com os dados experimentais.

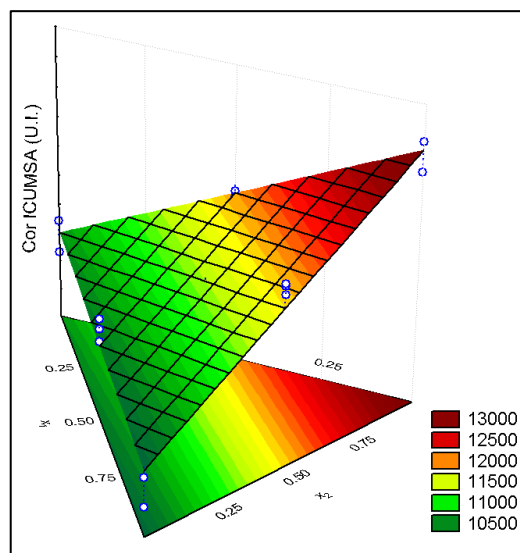
Tabela 21 – Média dos dados experimentais, previsão do modelo linear, previsão do modelo quadrático e erro relativo porcentual com relação ao dado experimental para cada caso

	EXP	ML	E %	EXP	ML	E %	EXP	MQ	E%
Mistura 12	12036	11701	2,78	4,87	4,89	-0,38	20,72	20,80	-0,41
Mistura 13	10583	10314	2,54	4,72	4,74	-0,52	22,25	22,33	-0,37
Mistura 23	11815	11887	-0,61	4,83	4,79	0,86	21,08	21,31	-1,08
Mistura 123	11074	11301	-2,05	4,79	4,81	-0,36	21,55	21,33	1,03

Fonte: O autor (2018)

Com os dados obtidos, pôde-se observar o comportamento das propriedades das misturas, obtendo uma função matemática que relaciona a propriedade da mistura com a composição. O software Statistica v. 12.0 foi utilizado para calcular os parâmetros do modelo com um nível de confiança de 95%. As Equações 24, 25 e 26 contêm os modelos obtidos e as Figuras 15, 16 e 17 contêm as superfícies de resposta para esses modelos.

Figura 15 – Superfície de resposta do modelo linear para a cor ICUMSA (UI)

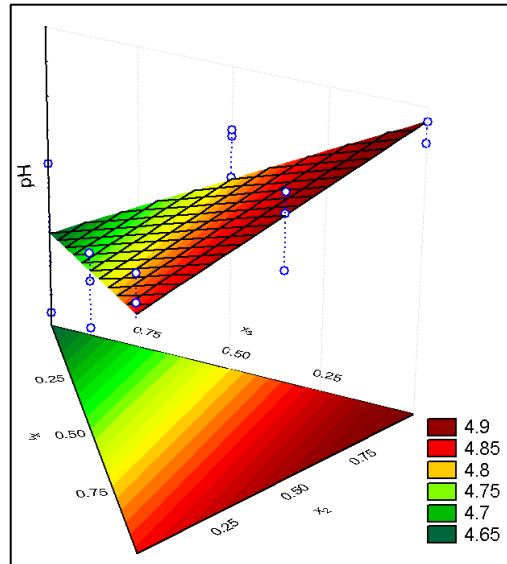


Fonte: O autor (2018)

Para o modelo do pH (Equação 25), observa-se que todos fatores do modelo linear foram significativos. Na Figura 16 pode ser observada a superfície de resposta do modelo linear.

Observa-se um ajuste fraco devido a distância dos pontos experimentais ao modelo e baixo valor do R^2 , apesar de ser o único modelo que foi significativo.

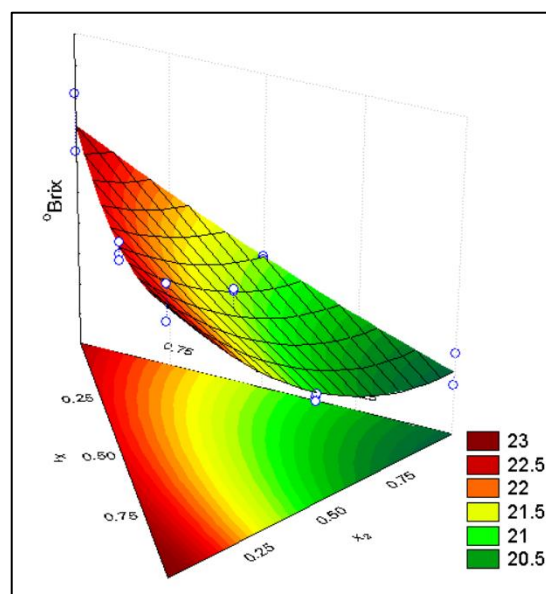
Figura 16 – Superfície de resposta do modelo linear para o pH (Explicar os limites)



Fonte: O autor (2018)

Para o modelo do brix (Equação 26), observa-se o modelo quadrático foi o escolhido, sendo todos os fatores e seus efeitos significativos com exceção da interação entre os caldos 2 e 3. Pode-se observar também o efeito negativo das interações de dois fatores. Na Figura 17 pode ser observado um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo quadrático, o que pode ser observado também pelo alto valor do R^2 .

Figura 17 – Superfície de resposta do modelo quadrático para o brix



Fonte: O autor (2018)

5.2.3 Implementação dos modelos no GAMS

Para a formulação do problema de otimização foi necessária a determinação das restrições do modelo, o comportamento das propriedades nas misturas em função da composição e a função objetivo. As restrições do modelo utilizadas nesse caso foram encontradas na literatura para valores considerados como padrões para pH e Brix. Considerou-se que o pH pode variar de 4,8 a 5,2 (SRICHAYET; LIMSANGOUAN; PUNTAPURT, 2018) e o °Brix de 14 a 22 (SANTOS SOBRINHO; SILVA; CEREDA, 2011).

A função objetivo utilizada foi a média ponderada do custo para o uso de cada uma das três variedades de cana na composição da mistura dos caldos dada pela Equação 27.

$$custo_f = \sum_{j=1}^3 custo_j x_j \quad (27)$$

onde $custo_f$ é o custo final da cana utilizada para produzir a mistura, j é o índice referente a variedade de cana-de-açúcar utilizada, $custo_j$ é o custo da cana-de-açúcar para cada variedade na mistura e x_j é a porcentagem de cada variedade na mistura.

Para calcular o custo de cada variedade, foram obtidos dados da indústria. O preço da cana no Brasil é calculado baseado na quantidade de açúcares totais recuperáveis (ATR) presentes na amostra. Os valores de ATR médio para as variedades utilizadas no estudo no período da safra 2016/2017 até o final de janeiro de 2017 para a indústria onde o estudo foi realizado foram: SP791011 - 134.57Kg/ton, RB863129 - 130.99Kg/ton e RB867515 - 133.63Kg/ton. Utilizou-se o indicador fornecido pelo Sindicato da Indústria do Açúcar e do Alcool no Estado de Alagoas (Sindaçúcar-AL) para calcular o preço médio no mesmo período, que foi de 0.74395 R\$/Kg. O preço médio para cada variedade foi calculado através do produto dos valores mencionados anteriormente, onde os seguintes valores foram obtidos R\$ 100.1133/ton, R\$ 97.4500/ton e R\$ 99.4140/ton, respectivamente. A seguir encontra-se um resumo do problema de otimização estudado.

Função objetivo: Minimizar $custo_f$

Restrições:

$$10128,98x_1 + 13273,45x_2 + 10499,9x_3 \leq 10640$$

$$4,8 \leq 4,84x_1 + 4,93x_2 + 4,64x_3 \leq 5,2$$

$$14 \leq 23,21x_1 + 20,03x_2 + 22,58x_3 - 3,26x_1x_2 - 2,26x_1x_3 \leq 22$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

5.2.4 Estudos de caso

Utilizando os modelos de mistura obtidos anteriormente e as restrições encontradas na literatura, desenvolveu-se um programa em GAMS para se obter os percentuais de caldo que devem ser misturados para se obter açúcar VHP de diversas cores. Industrialmente foi observado que 92,5% da cor do caldo da cana de açúcar é removida em média durante a produção de açúcar VHP (LOPES, 2016). Uma série de simulações foram realizadas de modo a se observar a composição da mistura de caldos e o custo associados para obtenção de diferentes colorações de açúcar no fim do processo. A Tabela 22 mostra o resultado de simulações para diferentes composições e coloração de caldo que seriam necessárias para produzir açúcares com determinadas colorações.

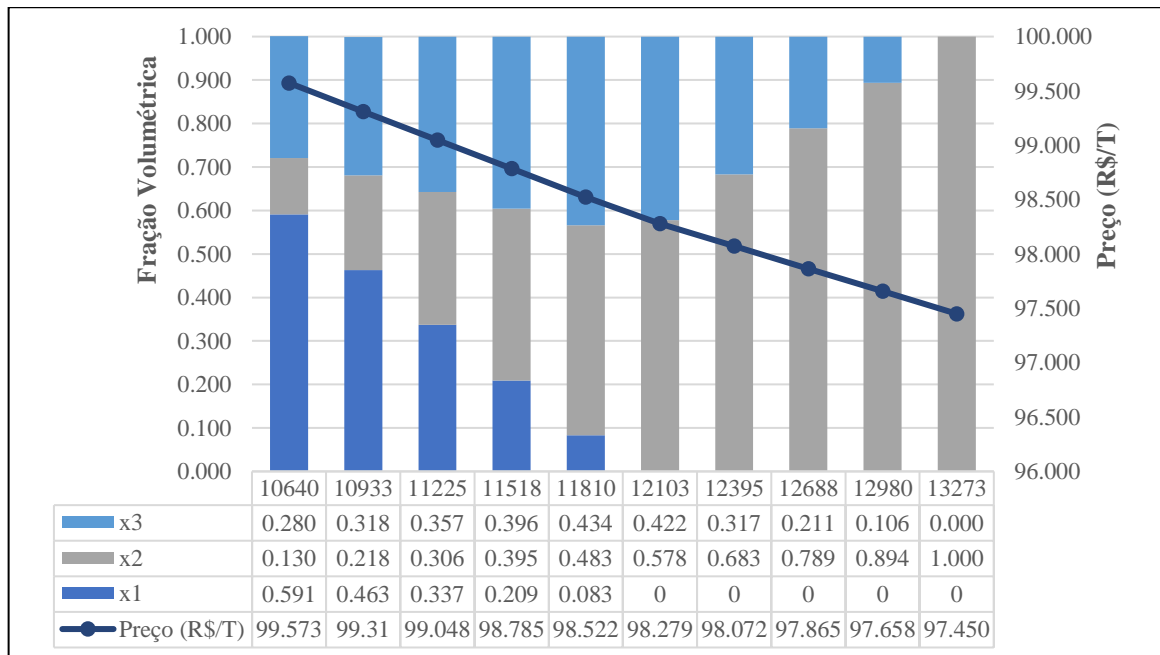
Tabela 22 – Composições para a variação da cor do caldo com a respectiva estimativa para a cor do açúcar e do custo com as diferentes variedades cana-de-açúcar para compor a mistura

x1	x2	x3	Cor do Caldo (U.I.)	Cor Açúcar (U.I.)	Custo (R\$/T)
0,591	0,130	0,280	10640	798,00	99,573
0,463	0,218	0,318	10933	819,94	99,31
0,337	0,306	0,357	11225	841,88	99,048
0,209	0,395	0,396	11518	863,82	98,785
0,083	0,483	0,434	11810	885,76	98,522
0	0,578	0,422	12103	907,71	98,279
0	0,683	0,317	12395	929,65	98,072
0	0,789	0,211	12688	951,59	97,865
0	0,894	0,106	12980	973,53	97,658
0	1,000	0,000	13273	995,47	97,450

Fonte: O autor (2018)

Com os dados da Tabela 22 foi obtida a Figura 18. Nessa figura pode ser observado o aumento progressivo da fração volumétrica do caldo 2 na mistura com o aumento da cor final do açúcar, o que já era esperado pois o mesmo é o caldo com a cor ICUMSA mais alta. Pode ser observado que o caldo 1 é utilizado para a obtenção de açúcares com uma menor cor, o que também já era esperado por ele ser o que possui a menor cor ICUMSA. Observa-se também que o caldo 3 é o segundo mais barato, assim sua utilização é aumentada quando a utilização majoritária do caldo 2 já não é suficiente para obter caldos com cores mais baixas e atendendo aos padrões de pH e brix. Para obtenção de caldos com cores baixas a utilização do caldo 3 é aumentada devido a sua contribuição para a diminuição do aumento de pH provocada pelos outros caldos.

Figura 18 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando o custo



Fonte: O autor (2018)

- Estudo de caso 2 – Maximização e Minimização do uso de diferentes Caldos para a produção de açúcar

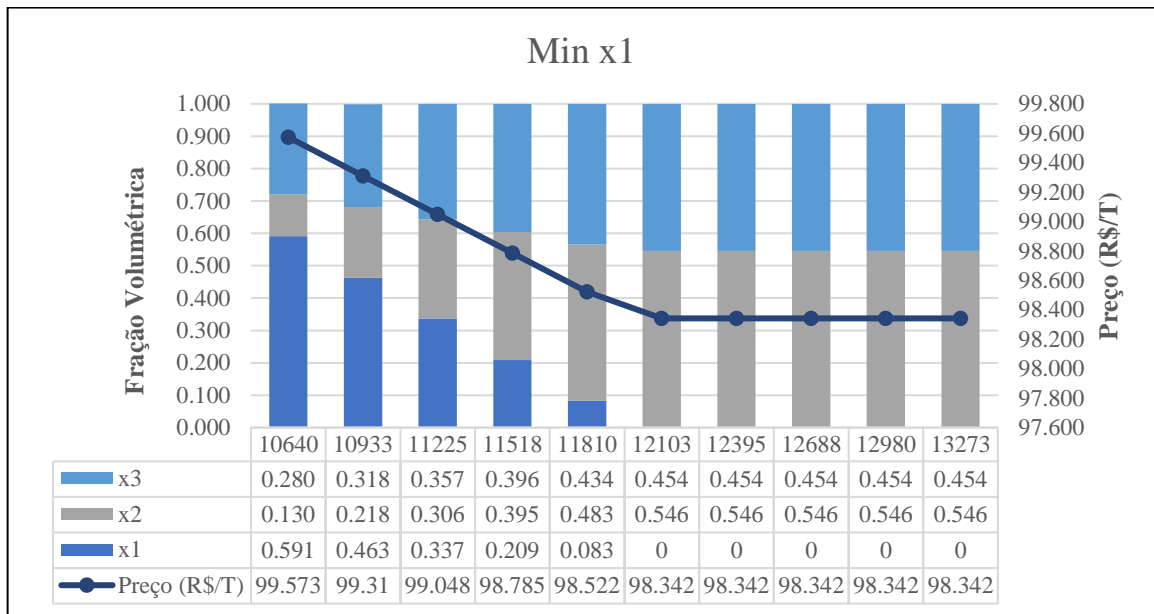
Pensando em um planejamento de produção, é interessante saber até que ponto pode-se utilizar ou deixar de se utilizar uma determinada variedade no processo de fabricação de açúcar, especialmente quando há atrasos no processo e há diversas variedades à disposição para serem utilizadas. A decisão da ordem e da quantidade na qual essas variedades são utilizadas pode ser auxiliada através da metodologia utilizada nesse trabalho. Foram realizadas algumas simulações maximizando e minimizando as variáveis envolvidas no processo para avaliar o comportamento do modelo estudado.

Primeiramente foram realizadas simulações para avaliar o intervalo de cor de caldo da mistura que poderiam ser alcançadas nas simulações utilizando as equações de modelo de mistura e as restrições que foram descritas anteriormente. Observou-se que só poderiam ser obtidos resultados para as simulações no intervalo de 10640 U.I. a 13273 U.I. para a cor do caldo da mistura. De modo a avaliar cada uma das situações de maximização e minimização das variáveis em função da cor do caldo, foram realizadas simulações para oito valores de cor dentro desse intervalo igualmente espaçados entre si.

A primeira situação foi a minimização da utilização do caldo 1 (min x1). Os resultados para as simulações encontram-se resumidos na Figura 19. Nessa figura pode-se observar que para cores mais baixas, o caldo 1 é predominante e que sua utilização vai diminuindo a medida

que se aumenta o limite de cor da mistura. Isso ocorre porque o caldo um é o mais caro, logo sua utilização tende a diminuir como o aumento da cor do caldo. Além disso, esse estudo de caso envolve a sua minimização. Enquanto isso a quantidade do caldo 2 é aumentada, pois ele é o mais barato. Para corrigir o pH da mistura e o brix notou-se que sempre é utilizada uma fração do caldo 3. Foi observado que a partir do limite de cor de 12014U.I. as frações de mistura obtidas nas simulações ficaram não sofriam mais alterações

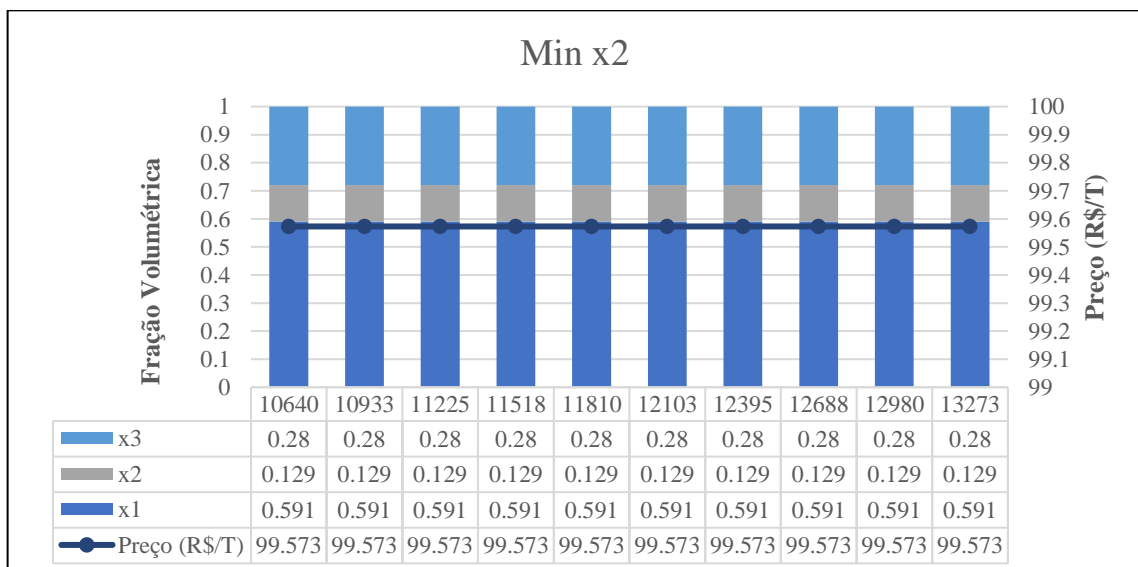
Figura 19 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando x1



Fonte: O autor (2018)

A segunda situação foi a minimização da utilização do caldo 2 (min x2). Os resultados para as simulações encontram-se resumidos na Figura 20.

Figura 20 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando x2

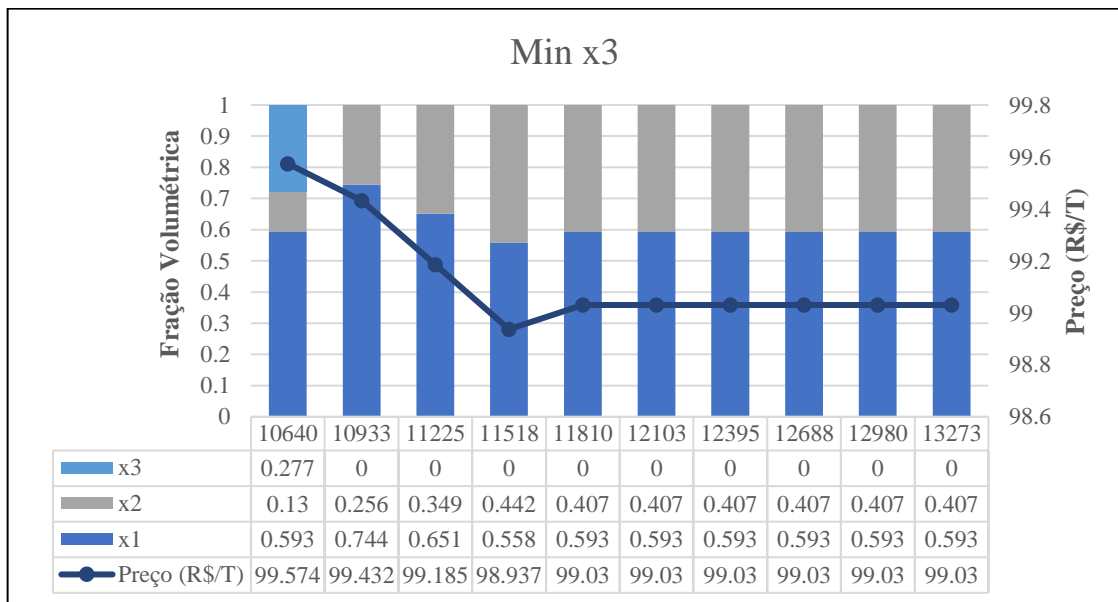


Fonte: O autor (2018)

Nessa figura pode-se observar que independentemente do limite de cor, a composição da mistura e os preços não variaram. Assim, pode-se dizer que a quantidade mínima do caldo 2 para a obtenção das diferentes misturas é fixa. Isso se deve ao fato do caldo 2 ter o menor brix, sendo necessário para atingir as restrições para o brix do problema.

Na minimização da utilização do caldo 3, observa-se que somente para cores muito baixas é necessária a utilização do caldo 3. Isso se deve ao fato do caldo 2, apesar de estar dentro dos padrões de brix e pH, possuir cor alta. Assim, para cores mais baixas o caldo 3 tem que ser utilizado. A utilização do caldo 3 diminui até o limite de cor de 10790U.I. A partir desse limite, os caldos são compostos somente pelos caldos 1 e 2. A fração do caldo 1 vai diminuindo e a fração do caldo 2 vai aumentando até que é atingida a cor de 11525U.I. Após isso, a composição e o preço ficam fixos. Isso pode ser observado na Figura 21.

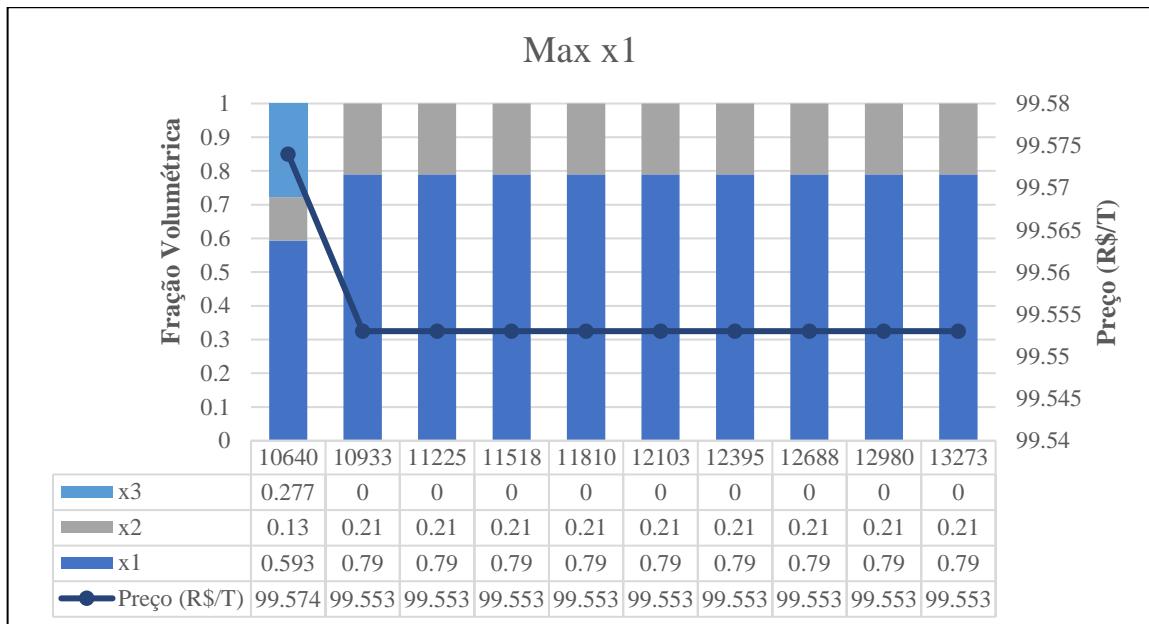
Figura 21 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar minimizando x3



Fonte: O autor (2018)

Na maximização do uso do caldo 1, observa-se que para cores mais baixas há a presença dos três caldos, até que para a cor de 10791U.I. as composições ficam estáveis e não há mais presença do caldo 3. Uma vez que o caldo 1 é o mais caro, tem-se os maiores preços na maximização do caldo 1. Esses resultados constam na Figura 22.

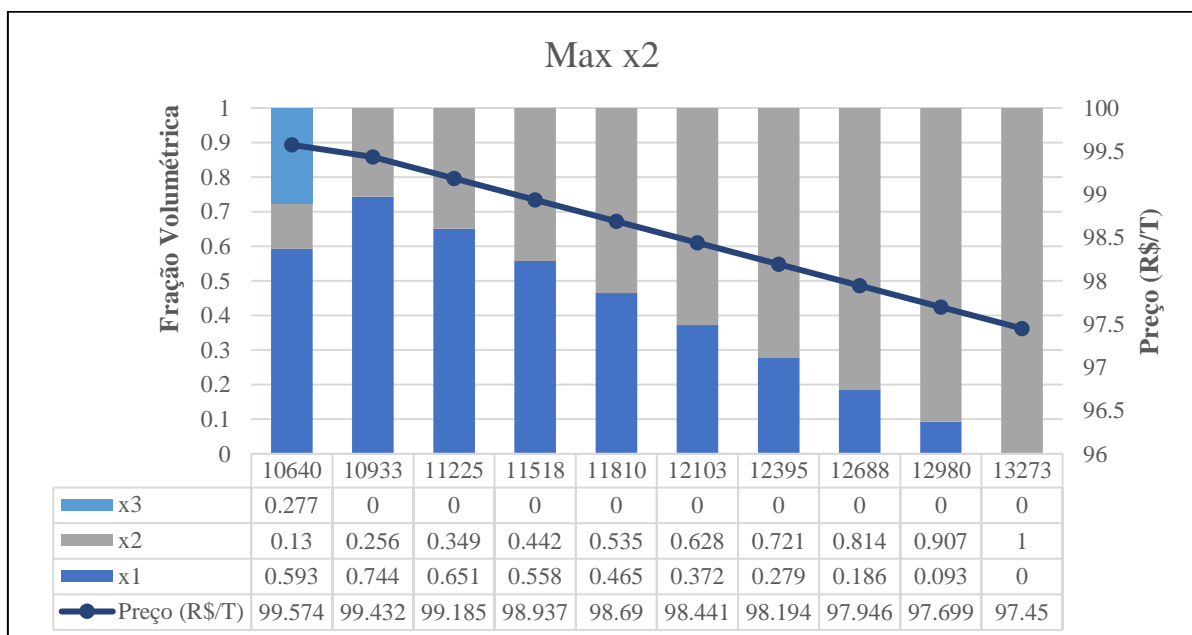
Figura 22 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando x1



Fonte: O autor (2018)

Uma vez que o caldo 2 atende às restrições de brix e pH, sua utilização é maximizada ao passo que o limite de cor do caldo aumenta. Observa-se na Figura 23 que para a maior cor possível do caldo, a fração volumétrica do caldo 2 é igual a um, isso já era esperado pois ele é o caldo com a maior cor. Observa-se um comportamento linear entre a fração as frações dos caldos 1 e 2 com o aumento da cor.

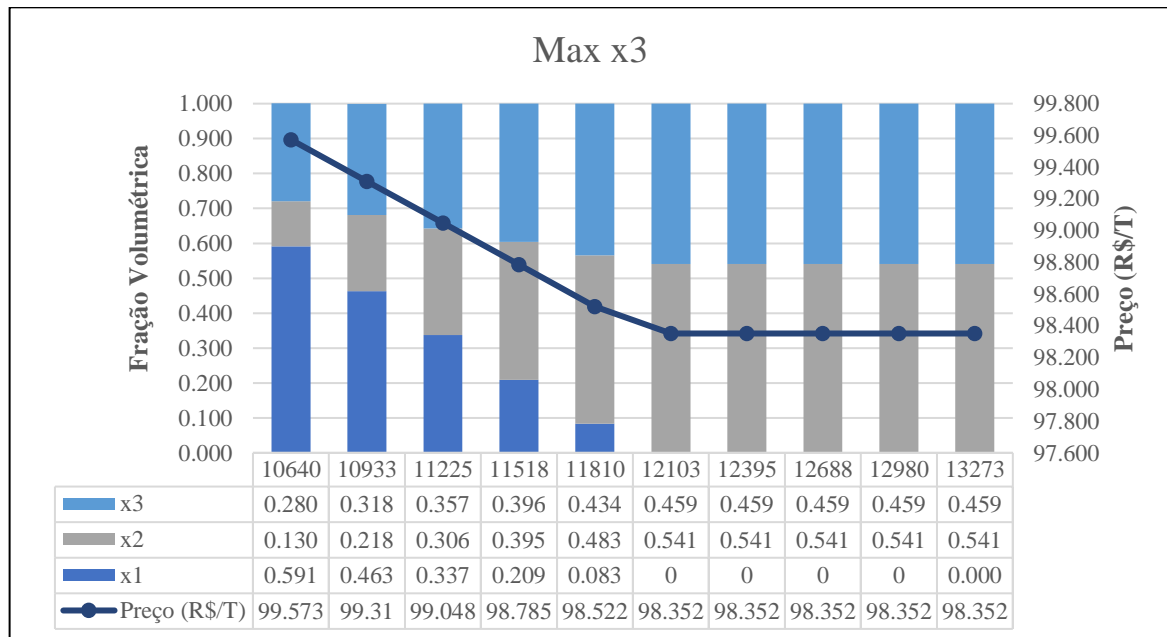
Figura 23 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando x2



Fonte: O autor (2018)

Na Figura 24 tem-se a maximização do uso do caldo 3. Pode-se observar o aumento da utilização dos caldos 2 e 3 com o aumento do limite de cor. A composição do caldo 1 vai diminuindo com o aumento do limite de cor, o que já era esperado, pois ele é o caldo de menor cor. O caldo 3 tem o brix e o pH fora do padrão, assim ele tem que ser misturado com os outros dois em toda a faixa de cores. A composição se estabiliza a partir de 12000U.I..

Figura 24 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando x3

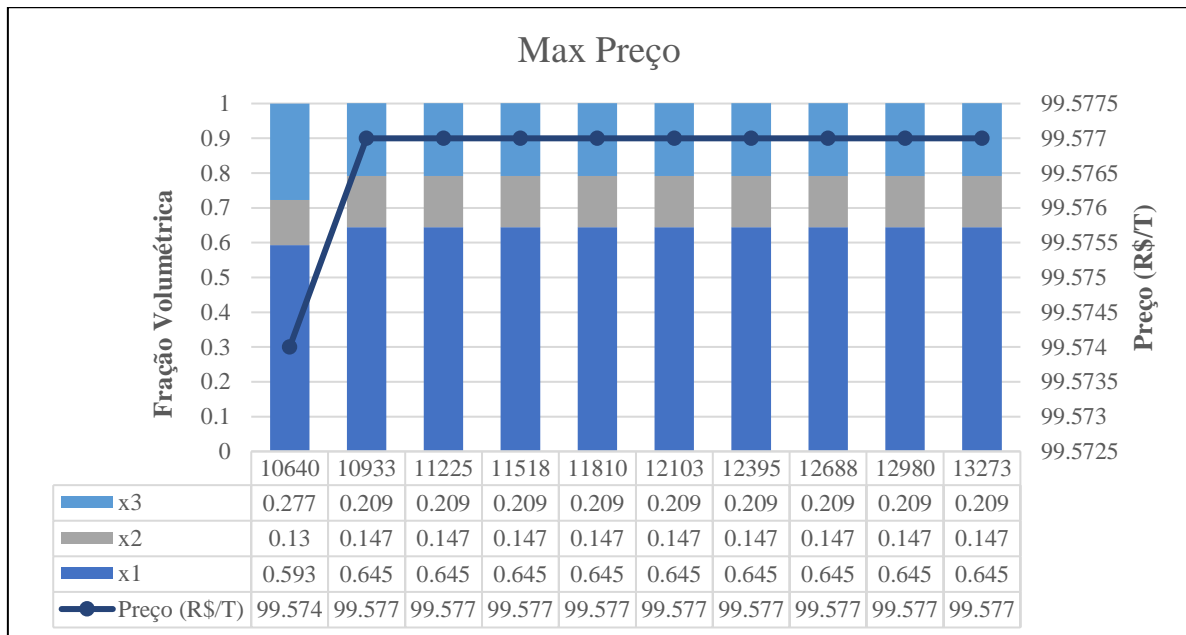


Fonte: O autor (2018)

Na Figura 25, tem-se as variáveis que maximizam o preço do caldo. Observa-se que para as cores iniciais a composição é um pouco diferente da composição que maximiza a cor, mas que rapidamente ela é atingida. A partir da cor de 10668U.I. a composição e o preço já se estabilizam. Apesar da maximização dos custos ser a situação oposta ao que se deseja para as usinas, é interessante analisar as composições que devem ser evitadas para que medidas de controle possam ser tomadas.

Sendo o caldo 1 proveniente da variedade mais cara, já era de se esperar que a fração volumétrica dessa variedade fosse a maior. Da mesma forma, já era de se esperar que o caldo mais barato (o caldo 2) tivesse a menor proporção na mistura e que o caldo da variedade com custo intermediário, tivesse uma proporção intermediária com relação aos outros dois. Essas proporções só seriam diferentes caso as restrições do modelo não permitissem.

Figura 25 – Composição da mistura dos caldos e custo em função da cor final do açúcar maximizando o preço



Fonte: O autor (2018)

Tendo em mãos os resultados dessas simulações, um gestor industrial poderia ter uma ferramenta a mais para tomar a decisão de quais canas processar e em quais proporções mixá-las. O planejamento experimental auxilia na obtenção de um número mínimo e significativo de pontos para a obtenção de modelos para as propriedades das misturas em função da sua composição. Nesse trabalho foram estudados os problemas de padronização de álcool e mistura de caldos, no entanto, essa metodologia poderia ser estendida para qualquer problema que envolvesse misturas e padrões de qualidade.

6. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram estudados dois problemas de mistura da indústria sucroalcooleira. Desenvolveu-se uma metodologia juntando o planejamento experimental de misturas e a otimização das misturas no GAMS. Foram observados o comportamento das propriedades e da composição dessas misturas em diversas situações através dos estudos de caso.

Na modelagem de misturas para o problema dos álcoois, obtiveram-se modelos lineares para a densidade e grau INPM, enquanto que foram obtidos modelos quadráticos para pH e acidez. Pôde-se observar também o impacto da utilização dos modelos quadráticos com relação aos modelos lineares. Foram observados erros percentuais bem baixos para a predição do modelo para os dados experimentais utilizados.

Nos estudos de caso para o problema de mistura dos álcoois puderam ser observados o comportamento dos modelos tanto para maximizar o preço de venda como para avaliar as mudanças no sistema maximizando ou minimizando as variáveis envolvidas. Esses estudos são importantes na prática para garantir que se obtenha as melhores condições de logística e comercialização desses álcoois.

O uso do planejamento de misturas juntamente com o GAMS se mostrou como uma alternativa interessante para a otimização da mistura de caldos provenientes de diferentes variedades de cana-de-açúcar. Através dos dois testes F, observou-se um comportamento linear do pH e cor ICUMSA. Para o brix observou-se um comportamento quadrático. Sabendo-se o quanto em média é removido da cor ICUMSA do caldo até a produção do açúcar e o preço de cada variedade é possível prever as composições ótimas que podem ser utilizadas para a produção do açúcar de uma determinada cor.

As técnicas utilizadas nesse trabalho podem ser tão amplas e minuciosas quanto se deseje. O uso dos modelos com mais restrições, com mais termos nas funções objetivo e com outros *solvers* deve ser encorajado. Esse estudo trouxe à tona a união do planejamento de experimentos com a otimização clássica, fazendo que as vantagens de cada uma dessas técnicas sejam utilizadas em prol do setor industrial, mas especificamente o setor sucroalcooleiro.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma a continuar a pesquisa com relação ao uso combinado do planejamento experimental de mistura com a otimização no GAMS, sugerem-se os seguintes estudos:

- Criação de um aplicativo para a utilização dessa metodologia de forma mais automatizada e com uma interface mais amigável;
- Utilização dessa metodologia para outros problemas de mistura, tal como a mistura de diferentes açúcares para atender os padrões de qualidade do mercado;
- Estudo mais robusto com mais análises e pontos experimentais para avaliar a extensão dessa metodologia para parâmetros mais complexos;
- Aplicação da metodologia para outros problemas da indústria para no intuito de auxiliar o planejamento da produção;
- Estudo de unidades piloto para realizar as misturas da maneira mais econômica e eficaz possível;
- Estudo considerando a mudança das variáveis com o tempo.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP n. 7 de 08/02/2011. 2011.
- AGUBATA, C. O.; OKEH, C. N.; NZEKWE, I. T. Optimization of directly compressible mixtures of microcrystalline cellulose and lactose granules for tablet formulation using a simplex lattice model. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 8, n. 2, p. 7–17, 2016.
- ALIYU, A. et al. Global Optimisation of Gasoline Pool Blending Using Constraint Partitioning. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 10, n. 1, p. 1–15, 2015.
- ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. Programa do proálcool e o etanol no brasil. **Engevista**, v. 11, n. 2, p. 127–136, 2009.
- ANFAVEA. **Licenciamento total de automóveis e comerciais leves por combustível**. Disponível em: <<http://www.anfavea.com.br/estatisticas.html>>. Acesso em: 7 jun. 2017.
- BARBOSA, D. P. O. **Um modelo matemático de otimização da mistura de diferentes variedades de açúcar para atender ao padrão de qualidade de países importadores**. 2016. Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional do Conhecimento): Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.
- BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A. The Brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 4, p. 1091–1102, 2016.
- BNDES; CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. 1. ed. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.
- CANA ONLINE. **O mercado quer açúcar**. Disponível em: <www.canaonline.com.br/conteudo/o-mercado-quer-acucar-branco-091154.html>. Acesso em: 8 mar. 2017.
- CASTRO, H. F. DE. **Processos Químicos Industriais II- Apostila 1 - Indústria Açúcareira**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2013.
- CEPEA ESALQ USP. **INDICADOR SEMANAL DO ETANOL**. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/indicador/etanol.aspx>>. Acesso em: 13 fev. 2018.
- CHIEPPE JÚNIOR, J. B. **Tecnologia e Fabricação do Alcool**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia. Campus Inhumas, Goiás, 2012.
- CONAB. Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar. v. 3, n. 2, 2016.
- CONSECANA-SP. Manual de Instruções. **Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental**, v. 2006, n. 5, 2006.

CORRÊA, N. T. **Cinética da redução de cor ICUMSA em caldo de cana-de-açúcar por ozonização em reator RPA/CSTR para produção sulfur-free de açúcar branco**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências): Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

DE SOUZA, J. L. U.; MONTEIRO, R. A. . Fatores Interferentes Na Fermentação Alcoólica Para Produção De Etanol. **Revista Uberaba**, v. 8, p. 100–107, 2011.

DONGARE, M. L. et al. Mathematical modeling and simulation of refractive index based Brix measurement system. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 125, n. 3, p. 946–949, 2014.

FEROLDI, M. et al. Gestão e Controle de Qualidade da Produção de Bioetanol. **Revista Monografias Ambientais**, v. 14, n. 3, p. 3377–3387, 2014.

FLORENTINO, H. O. et al. **Modelo Matemático para plantio e colheita da cana-de-açúcar**. 2013. Artigo publicado nos Anais do Congresso de Matemática Aplicada e Computacional (CMAC) Sudeste 2013: Bauru, SP, 2013.

GAMS. **GAMS Homepage**. Disponível em: <<http://www.gams.com>>. Acesso em: 24 jun. 2016.

GOES, T. et al. Sugarcane in Brazil: current technologic stage and perspectives. **Revista de Política Agrícola**, v. 1, p. 52–65, 2011.

HAMERSKI, F. **Estudo de variáveis no processo de carbonatação do caldo de cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos): Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

HELLEMO, L.; TOMASGARD, A. A generalized global optimization formulation of the pooling problem with processing facilities and composite quality constraints. **Top**, v. 24, n. 2, p. 409–444, 2016.

INMETRO. **Informação ao Consumidor**. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/acucar.asp>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

JANSEN, T. M. Raw sugar quality from a refiner's perspective. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists**, v. 31, p. 512–520, 2009.

JOLY, M. et al. The strategic importance of teaching Operations Research for achieving high performance in the petroleum refining business. **Education for Chemical Engineers**, v. 10, p. 1–19, 2015.

JÚNIOR, A. C. G. F. et al. Otimização de produção do caldo clarificado em uma usina de produção de etanol. **Scientia Plena**, v. 9, p. 1–10, 2013.

KASHINATH, S. A. A. et al. Design of green diesel from biofuels using computer aided technique. **Computers and Chemical Engineering**, v. 41, p. 88–92, 2012.

LAZZARINI, C. M. C. **Modelagem e otimização da produção em usinas de açúcar e álcool**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica): Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

LIMA, R. B. **Processo de clarificação de caldo de cana-de-açúcar aplicando elétrons acelerados**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciências): Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2012.

LIN, J.; GAUSTAD, G.; TRABOLD, T. A. Profit and policy implications of producing biodiesel-ethanol-diesel fuel blends to specification. **Applied Energy**, v. 104, p. 936–944, 2013.

LOPES, A. B. O. **Desenvolvimento de estratégias no monitoramento da cor do açúcar utilizando máquinas de aprendizado baseadas em ferramentas de sistemas inteligentes e estatística**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química): Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2016.

MACEDO, M. A. **Potencial do mercado doméstico para o açúcar VHP**. 2015. Monografia (Pós-graduação em Gestão do Setor Sucroenergético): Universidade Federal de São Carlos, Catanduva, 2015.

MACHADO, S. S. **Tecnologia da Fabricação do Açúcar**. 2012. Apostila da Disciplina: Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

MANOCHIO, C. **Produção de bioetanol de cana-de-açúcar, milho e beterraba: Uma comparação dos indicadores tecnológicos, ambientais e econômicos**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química): Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

MÉNDEZ, C. A. et al. A simultaneous optimization approach for off-line blending and scheduling of oil-refinery operations. **Computers and Chemical Engineering**, v. 30, n. 4, p. 614–634, 2006.

MIGUEL, J. V. P. **Produção integrada de bioetanol de cana-de-açúcar de primeira e segunda geração: análises energética, ambiental e econômica**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Produção Mecânica): Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Produção Brasileira de Cana-de-açúcar, Açúcar e Etanol**. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/07_producaoalcooleiraBR.pdf>. Acesso em: 3 fev. 2017a.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Exportações brasileiras anuais de etanol**, 2017b.

MORALES-CHÁVEZ, M. M.; SOTO-MEJÍA, J. A.; SARACHE, W. A. A mixed-integer linear programming model for harvesting, loading and transporting sugarcane. A case study in Peru. **Dyna**, v. 83, n. 195, p. 173–179, 2016.

MUNHOZ, J. R.; MORABITO, R. Optimization approaches to support decision making in the production planning of a citrus company: A Brazilian case study. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 107, p. 45–57, 2014.

NOVA CANA. **Controle de qualidade: especificações do etanol**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/controle-qualidade/>>. Acesso em: 1 jan. 2017.

NUNES, D. B. **Rotinas para a otimização experimental de misturas**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção): Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.

OGLIARI, P. J.; PACHECO, J. A. **ANÁLISE ESTATÍSTICA USANDO O STATISTICA 6.0**. 2011. Apostila: Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

ORIVES, J. R. et al. Multiresponse optimisation on biodiesel obtained through a ternary mixture of vegetable oil and animal fat: Simplex-centroid mixture design application. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 398–404, 2014.

PAIVA, L.; ROBERTO, C. **Tecnologia consagrada no Nordeste conquista usinas do Centro-Sul**. Disponível em: <<http://revistacanaiveiros.com.br/conteudo/tecnologia-consagrada-no-nordeste-conquista-usinas-do-centro-sul>>. Acesso em: 21 mar. 2017.

PAIVA, R. P. O. DE; MORABITO, R. Planejamento hierárquico da produção em usinas de açúcar e álcool: modelagem de otimização robusta. **Production**, v. 24, n. 3, p. 644–663, 2014.

PAYNE, J. H. **Operações Unitárias na Produção de Açúcar de Cana**. 1. ed. São Paulo: Editora Nobel, 1989.

PEDULLA, M. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. Mixture optimization and analysis of the chemical behavior of different types of ethanol for export. In: **Engineering Optimization IV**. London: CRC Press/Balkema, 2015. p. 645–649.

PELLEGRINI, L. F. **Análise e otimização termo-econômica-ambiental aplicada à produção combinada de açúcar, álcool e eletricidade**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), 2009.

RAMOS, R. P. **Modelo matemático para custo e energia na produção de açúcar e álcool**. 2010. Dissertação (Mestrado em Agronomia), 2010.

RAVAGNANI, M. A. S. S.; THONERN, W. I.; CABALLERO, J. A. A mathematical model for the composition of Brazilian ethanol shares for exportation to be blended to gasoline. **Energy Policy**, v. 35, n. 10, p. 5060–5063, 2007.

RIBEIRO, C. A. F.; BLUMER, S. A. G.; HORI, J. **Fundamentos de tecnologia sucroalcooleira: tecnologia do açúcar**. Piracicaba, 1999.

ROSENTHAL, R. E. GAMS Tutorial. p. 1–26, 2016.

SANTOS, A. L. DA S.; PEREIRA, E. C. G.; ANDRADE, L. DE H. C. A expansão da cana-de-açúcar no espaço alagoano e suas conseqüências sobre o meio ambiente e a identidade cultural. **Revista de Geografia Agrária**, v. 2, n. 4, p. 19–37, 2007.

SANTOS, K. L. **Avaliação de diferentes contaminantes na especificação do álcool etílico**. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química), 2013.

SANTOS SOBRINHO, V.; SILVA, V. C. F.; CEREDA, M. P. Fermentation of sugar cane juice (*Sacharum officinarum*) cultivar RB 7515 by wild yeasts resistant to UVC. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 2, p. 13–21, 2011.

SCHLUMBACH, K.; PAUTOV, A.; FLOTTER, E. Crystallization and analysis of beet and cane sugar blends. **Journal of Food Engineering**, v. 196, p. 159–169, 2017.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais, volume II: planejamento de experimento**. 2. ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2011.

SERAFIM, L. G. F. et al. Influência do Plantio Mecanizado no Índice de Brotação da Cana de Açúcar. **STAB**, v. 31, p. 22–25, 2013.

SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V.; PEDULLA, M. C. O. Desenvolvimento de um modelo matemático que visa atender o padrão de qualidade dos países importadores de açúcar. **Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2010.

SRICHAYET, P.; LIMSANGOUAN, N.; PUNTAPURT, K. **The composition of sugarcane juice and production of granulated sugar**. Disponível em: <<http://www.panelamonitor.org/media/docrepo/document/files/the-composition-of-sugarcane-juice-and-production-of-granulated-sugar.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2018.

STATISTICA. **Statistica Eletronic Manual**, 2017.

STEINLE, L. A. **Fatores que interferem na fermentação alcoólica**. 2013. Monografia (Pós-graduação em Gestão do Setor Sucroenergético), 2013.

STRADIOTTO, N. R. et al. Fuel ethanol quality: methods of analysis and reference materials. In: São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014. p. 813–828.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Alternative Fuels Data Center**. Disponível em: <<http://www.afdc.energy.gov/data/>>. Acesso em: 17 mar. 2017.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR (UNICA). **Exportação anual de etanol por estado brasileiro (em mil litros)**. Disponível em: < <http://www.unicadata.com.br/>>. Acesso em: 7 jan. 2018.

VIAN, C. E. F. **Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Qualidade de matéria - prima Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Qualidade de matéria - prima**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_138_22122006154842.html>. Acesso em: 1 jan. 2017.

VILELA, F. S. V. **Avaliação do ciclo de vida da produção industrial de etanol e açúcar**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas): Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

ZHAO, Z. G. et al. Optimizing conditions for dextranase application of sugarcane mixed juice using response surface methodology. **International Sugar Journal**, v. 116, n. 1381, p. 36–41, 2014.

ANEXO A – Valores F para o intervalo de confiança de 95%

Figura 26 – Valores de F tabelados para um nível de significância de 95%

$v_1 \backslash v_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

APÊNDICE A – Modelos implementados no GAMS

Figura 27 - Código computacional para otimização de misturas de álcoois

```

*Problema de mistura de álcoois*
*Artigo*

*Definição das variáveis*

*x - fração volumétrica do álcool na mistura*
*1 - Hidratado, 2 - Anidro e 3 - Comercial*

Variables lucro, x1, x2, x3;

*Definição das Equações para as Propriedades*

Equation e1, e2, e3, e4, e5, e6, e7, e8, e9;

    e1.. lucro=e=0.5164*x1+0.5356*x2+0.4938*x3;
*Soma das composições*
    e2.. x1+x2+x3=e=1;
*Limites do pH*
    e3.. 6.442462*x1+4.817462*x2+4.557462*x3-0.859242*x1*x2+6.570758*x2*x3=1=
    e4.. 6.442462*x1+4.817462*x2+4.557462*x3-0.859242*x1*x2+6.570758*x2*x3=g=
*Limites da densidade*
    e5.. 0.812263*x1+0.795183*x2+0.791183*x3=g=0.8076;
    e6.. 0.812263*x1+0.795183*x2+0.791183*x3=1=0.811;
*Limite máximo da acidez*
    e7.. 29.8658*x1+32.8683*x2+56.8883*x3-26.8405*x1*x2-26.8405*x1*x3=1=30;
*Limites do grau INEM*
    e8.. 92.15857*x1+98.11857*x2+99.45857*x3=g=92.5;
*Função objetivo*
    e9.. 92.15857*x1+98.11857*x2+99.45857*x3=1=93.8;

Model dissertacao /all/;

*Limites superior e inferior das composições*
x1.lo=0; x2.lo=0; x3.lo=0;x1.up=1; x2.up=1; x3.up=1;

*Uso do solver CONOPT*
option nlp=conopt

*Comando final*

Solve dissertacao using nlp maximizing lucro;

```

Fonte: O autor (2018)

Figura 28 - Código Computacional utilizado no Problema de Mistura de Caldos

```

*Problema de mistura de caldos*
*Estudo de caso*
*Variedade 1 - SF79-1011, Variedade 2 - RB863129 e Variedade 3 - RB867515*

*Definição dos parâmetros*
*Cálculo com média de preço out-jan*
parameter cost1 custo da variedade por tonelada /100.1133515/;
parameter cost2 custo da variedade por tonelada /97.4500105/;
parameter cost3 custo da variedade por tonelada /99.4140385/;

*Definição das variáveis*

Variable costf, x1,x2,x3;
*Positive Variables x1,x2,x3;

*Definição das Equações*

Equation e1, e2, e3, e4, e5, e6, e7;
*Função objetivo*
e1.. costf =e=cost1*x1+cost2*x2+cost3*x3;
*Soma das composições*
e2.. x1+x2+x3=e=1;
*Equações para o brix*
e3.. 23.21*x1+20.03*x2+22.58*x3-3.26*x1*x2-2.26*x1*x3=1=22;
e4.. 23.21*x1+20.03*x2+22.58*x3-3.26*x1*x2-2.26*x1*x3=g=14;
*Equações para o pH*
e5.. 4.84*x1+4.93*x2+4.64*x3=1=5.2;
e6.. 4.844635*x1+4.931907*x2+4.644635*x3=g=4.8;
*Equação para a cor*
e7.. 10128.98*x1+13273.45*x2+10499.9*x3=1=10790;

Model caldo /all/;

*Limites superior e inferior das composições*
x1.lo=0; x2.lo=0; x3.lo=0;x1.up=1; x2.up=1; x3.up=1;

option nlp=conopt

```

Fonte: O autor (2018)