

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

LAÍS FERREIRA DE MELO ROCHA

**MODELO MATEMÁTICO DE OTIMIZAÇÃO PARA O PROBLEMA DE
ROTEIRIZAÇÃO ASSOCIADO À DEGRADABILIDADE DO HIPOCLORITO DE
SÓDIO**

Maceió
2019

LAÍS FERREIRA DE MELO ROCHA

**MODELO MATEMÁTICO DE OTIMIZAÇÃO PARA O PROBLEMA DE
ROTEIRIZAÇÃO ASSOCIADO À DEGRADABILIDADE DO HIPOCLORITO DE
SÓDIO**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

Co-orientador: Prof. Dr. Júlio Inácio Holanda Tavares Neto

Maceió

2019

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

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

R672m Rocha, Laís Ferreira de Melo.

Modelo matemático de otimização para o problema de roteirização associado à degradabilidade do hipoclorito de sódio / Laís Ferreira de Melo Rocha. – 2020.
81 f. : il. color.

Orientador: João Inácio Soletti.

Co-orientador: Júlio Inácio Holanda Tavares Neto.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas.
Centro de Tecnologia. Maceió, 2019.

Bibliografia: f. 67-73.

Apêndices: f. 74-79.

Anexo: f. 80-81.

1. Otimização combinatória. 2. Roteirização (Organização do tráfego). 3.
Hipoclorito de sódio - Degradação - Logística. I. Título.

CDU: 66.011

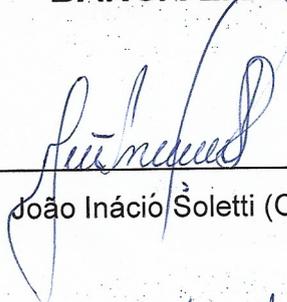
Laís Ferreira de Melo Rocha

“Modelo matemático de otimização para o problema de roteirização associado à degradabilidade do hipoclorito de sódio ”

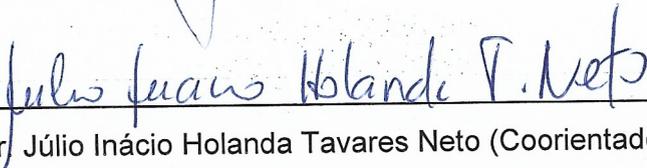
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 28 de Fevereiro de 2019.

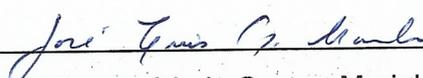
BANCA EXAMINADORA



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



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



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



Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique (UFU)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Lucimar Pereira Rocha Melo e João Luiz Ferreira de Melo, meus pilares e meu porto seguro durante toda a minha jornada de estudos. Por me ensinarem, acima de tudo, a traçar meu caminho individual e a superar meus próprios obstáculos com independência.

À minha irmã Larissa pela disposição de estar ao meu lado, com seu cuidado incondicional, e a minha amada sobrinha Laura pelos sorrisos que sopram vida.

Ao meu tio e padrinho, Valdomiro Pereira de Melo Júnior, por ter sido em vida meu segundo pai e suporte, e agora, um protetor que zela por mim.

Ao meu então companheiro, José Mendes Freire Neto, por ter sido meu melhor amigo, meu lugar de retiro e com quem eu dividi os bons e maus momentos dessa caminhada.

Ao meu orientador João Inácio Soletti, por sua energia viva, vibrante e alegre que torna a relação entre orientador e orientando leve e ao mesmo tempo de muita confiança. Agradeço também ao meu co-orientador, Júlio Inácio Holanda Tavares Neto, pela paciência, confiança e auxílio nas dúvidas sanadas para realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ao Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos pelo acolhimento, com menção à Professora Sandra Helena Viera de Carvalho, que prontamente me recebeu, um membro externo ao então convívio do laboratório, com muita seriedade e carinho.

Aos meus colegas de mestrado, com quem pude dividir conhecimentos, momentos de agonia e momentos de risadas.

E, por fim, agradeço imensamente a todos aqueles que fizeram parte deste ótimo processo, tanto como trabalho, como quanto aprendizado de vida.

“I am never so happy as when I am really engaged in good earnest, and it makes me must wonderfully cheerful and merry at other times, which is curious and very satisfactory”.

Ada Lovelace

RESUMO

Este trabalho estuda o problema de roteirização de veículos na distribuição de hipoclorito de sódio, dificultada pela degradabilidade característica do produto químico. O objetivo consiste em desenvolver e propor uma abordagem de otimização baseada em um modelo de programação combinatória. O problema de roteirização de veículos com cargas perecíveis presente na literatura é uma especialização do problema tradicional de roteirização, apresentando restrições quanto à janela de tempo da viagem, sendo diretamente relacionada às características do produto. Dois modelos matemáticos são propostos: um que acompanha a tendência da literatura no que diz respeito à roteirização com restrições associadas ao tempo de transporte e, um segundo modelo que, diferentemente de outros trabalhos encontrados, agrega como restrição a própria cinética de degradação do produto. O modelo é do tipo origem-destino e a decisão do modelo refere-se à alocação de carros-tanques para as diferentes cidades, de modo a compor o fluxo de transporte e fornecer as concentrações finais com as quais o produto chega aos seus clientes. O modelo foi implementado em linguagem de modelagem em conjunto com o *software* de otimização GAMS. Os experimentos computacionais com o modelo apresentam-se em consonância com o conjunto de dados e resultados esperados, fornecendo assim uma ferramenta analítica e consistente de análise para tomada de decisões.

Palavras-chave: Otimização. Problema de Roteirização de Veículos. Degradabilidade. Hipoclorito de Sódio. Logística.

ABSTRACT

This work studies the problem of vehicle routing in the distribution of sodium hypochlorite, made difficult by the characteristic degradability of the chemical. The objective is to develop and propose an optimization approach based on a combinatorial programming model. The problem of routing of vehicles with perishable load in the literature is a specialization of the traditional routing problem, presenting constraints on the travel time window, being directly related to the characteristics of the product. Two mathematical models are proposed: one that accompanies the tendency of the literature regarding routing with constraints associated with transport time, and a second model that, unlike other works found, aggregates as a restriction the kinetics of product degradation. The model is of the origin-destination type and the decision of the model refers to the allocation of tank cars to the different cities in order to compose the transport flow and provide the final concentrations with which the product reaches its customers. The model was implemented in modeling language in conjunction with the GAMS optimization software. The computational experiments with the model are in accordance with the set of data and expected results, thus providing an analytical and consistent analytical tool for decision-making.

Keywords: Optimization. Vehicle Routing Problem. Degradability. Sodium hypochlorite. Logistics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cadeia produtiva das indústrias cloro-soda.....	22
Figura 2 - (a) Exemplo de grafo rotulado(b) Exemplo de grafo ponderado.....	27
Figura 3 - Exemplo de grafo direcionado.....	27
Figura 4 - Representação típica de uma rede.....	28
Figura 5 - Exemplo de grafo bipartido.....	29
Figura 6 - Processo de construção de modelos.....	45
Figura 7 – Resultado gráfico do exemplo 1.....	48
Figura 8 - Resultado gráfico do exemplo 2.....	49
Figura 9 - Resultado gráfico do exemplo 3.....	49
Figura 10 - Representação esquemática do problema.....	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Levantamento de trabalhos de revisão de literatura e de solução exata para o Problema do Caixeiro Viajante	31
Quadro 2 - Resumo dos principais trabalhos de otimização para transporte de produtos degradáveis.....	38
Quadro 3 - Característica físico-químicas do hipoclorito de sódio.....	40
Quadro 4 - Resumo dos trabalhos de modelos cinéticos para a degradação do NaClO obtido industrialmente.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Setor cloro-soda e a capacidade instalada de cloro em dezembro de 2014.....	23
Tabela 2 - Segmentação do consumo da produção do hipoclorito de sódio segundo dados dos Relatórios Estatísticos da ABICLOR da última década	24
Tabela 3 - Principais características dos casos de implementação dos toy models.....	48
Tabela 4 - Matriz de distâncias médias, em quilômetros, entre as cidades.....	57
Tabela 5 - Características da frota heterogenia quanto a sua capacidade.....	57
Tabela 6 - Matriz de tempo, em dias, de viagem entre as cidades.....	58
Tabela 7 - Resultado da distribuição de hipoclorito de sódio para a programação com janela de tempo.....	59
Tabela 8 - Resultados para o modelo matemático com janelas de tempo para avaliação da resposta do modelo quanto ao tipo da frota.....	59
Tabela 9 - Resultados para o modelo matemático com cinética de degradação do hipoclorito de sódio com avaliação da resposta do modelo para concentração final.....	60
Tabela 10 - Resultados para o modelo matemático com cinética de degradação do hipoclorito de sódio com avaliação do modelo para o preço de venda do produto.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ABICLOR	Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados
ABIPLA	Associação Brasileira das Indústrias de Produtos de Limpeza e Afins
CSCMP	<i>Council of Supply Chain Management Professionals</i> (Conselho de Profissionais de Gestão da Cadeia de Suprimentos)
GAMS	<i>General Algebraic Modeling System</i> (Software Sistema Geral de Modelagem Algébrica)
HFVRP	<i>Heterogeneous Fleet Vehicle Routing Problem</i> (Problema de Roteamento de Veículos com Frota Heterogênea)
HFVRPTW	<i>Heterogeneous Fleet Vehicle Routing Problem Time Windows</i> (Problema de Roteamento de Veículos com Frota Heterogênea e Janela de Tempo)
LMs	Linguagens de modelagem
PI	Programação de inteiros
PLIM	Programação linear inteira mista
PNL	Programação não-linear
PNLIM	Programação não-linear inteira mista
TSP	<i>Traveling Salesman Problem</i> (Problema do Caixeiro Viajante)
VRP	<i>Vehicle Routing Problem</i> (Problema de Roteirização de Veículos)
VRPTW	<i>Vehicle Routing Problem with Time Windows</i> (Problema de Roteirização de Veículos com Janela de Tempo)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 O HIPOCLORITO DE SÓDIO	17
3.1.1 Degradação do Hipoclorito de Sódio	18
3.1.2 Mercado do Hipoclorito de Sódio	21
3.2 OS PROBLEMAS DE ROTEIRIZAÇÃO	25
3.2.1 Conceitos e definições básicas em grafos	26
3.2.2 Problema do Caixeiro Viajante (<i>Traveling Salesman Problem</i>).....	30
3.2.3 Problema de Roteirização de Veículos (<i>Vehicle Routing Problem</i>)	32
3.3 MODELOS DE OTIMIZAÇÃO APLICADOS AO TRANSPORTE DE PRODUTOS DEGRADÁVEIS.....	36
4 METODOLOGIA.....	41
4.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	41
4.1.1 Produto	41
4.1.2 Frota	42
4.1.3 Demanda.....	42
4.1.4 Modelos cinéticos de degradação para o produto	42
4.1.5 Principais dados de entrada	45
4.2 MÉTODO DE SOLUÇÃO	45
4.2.1 General Algebraic Modeling System - GAMS.....	47
4.3 TOY MODELS	48
5 MODELO MATEMÁTICO	53
5.1 MODELO MATEMÁTICO COM JANELA DE TEMPO	54
5.1.1 Conjuntos	54

5.1.2 Parâmetros	55
5.1.3 Variáveis.....	55
5.2 MODELO MATEMÁTICO COM EQUAÇÃO CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO	57
5.2.1 Conjuntos	57
5.2.2 Parâmetros	57
5.2.3 Variáveis.....	57
5.2.4 Função objetivo	58
5.2.5 Restrições	58
6 RESULTADOS	59
7 CONCLUSÃO.....	64
8 REFERÊNCIAS	66
APÊNDICE A – CÓDIGO PARA O PROBLEMA DE TRANSPORTE EM ROTINA DO GAMS	73
APÊNDICE B – CÓDIGO PARA O PROBLEMA DO CAIXEIRO VIAJANTE EM ROTINA DO GAMS	74
APÊNDICE C – CÓDIGO PARA O PROBLEMA GERAL DE ROTEIRIZAÇÃO DE VEÍCULOS EM ROTINA DO GAMS	76
APÊNDICE D – OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE ORDEM ZERO	78
ANEXO A – DADOS EMPÍRICOS DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO EM CONCENTRAÇÕES INDUSTRIAIS	79

1 INTRODUÇÃO

Com a globalização da economia, o transporte de produtos passou a ser um tema de bastante relevância dentro dos mais diversos ramos da indústria e, estudos relacionados à logística são atualmente imprescindíveis no que envolve a tomada de decisões para uma comercialização de produtos eficiente (RODRIGUES, 2014).

Definida por Araneles et al. (2007): “a pesquisa operacional, em particular a programação matemática, trata de problemas de decisão e faz uso de modelos matemáticos que procuram representar o problema real”. Silva (2016), apresenta a programação matemática como fonte de inspiração e conhecimento para que as organizações em geral sobrevivam e lucrem.

Possuir um sistema logístico que potencialize e permita a distribuição de produtos para um maior número de mercados consumidores de forma otimizada e que leve em consideração as particularidades do produto transportado é de comum interesse entre a indústria que oferta o produto e a região que demanda do mesmo. A empresa ganha por reduzir seus custos e aumentar seus negócios e o cliente por ser atendido plenamente pelo que foi contratado. As técnicas baseadas em Pesquisa Operacional, aplicadas de forma eficiente numa situação real, permitem então uma considerável minimização de custos ou maximização de lucros, viabilizando a ampliação do mercado para a atuação de um produto.

O hipoclorito de sódio é um dos produtos das indústrias de cloro-soda, sendo processado durante a obtenção do cloro. O transporte do hipoclorito de sódio apresenta-se como problemático no que diz respeito a ampliação de sua região de distribuição, visto que o NaClO é um produto químico degradável. Há, portanto, a necessidade da implementação de uma ferramenta que permita analisar a ampliação de mercados com base na disponibilização e transporte deste produto, de acordo com parâmetros técnicos, econômicos e logísticos, buscando viabilizar economicamente o transporte para locais remotos a um custo competitivo e com especificação adequada.

Segundo Goldabarg e Luna (2005), um sistema de roteamento pode ser considerado como um conjunto organizado de meios que objetivam o atendimento de demandas localizados nos arcos ou nos vértices de alguma rede de transporte. A importância e a influência do modo de formular um problema de otimização, especialmente em áreas complexas como as de roteamento, deve ser bem entendida, tendo a formulação impacto direto no desempenho dos algoritmos de solução. Com o desenvolvimento computacional e com o surgimento de novos

modelos e abordagens, nos últimos 15 (quinze) anos os problemas de roteamento puderam ser solucionados, por algoritmos exatos, para instâncias de 30 (trinta) pontos de demanda.

Na modelagem matemática e resolução deste tipo de problema, a complexidade advém da grande quantidade de parâmetros que podem causar influência no cenário e que a adequada classificação do problema de roteamento permite melhor compreensão dos aspectos mais relevantes, sendo então de fundamental importância a visão sistêmica do processo para a tomada de decisão de qualidade (BREJON; BELFIORE 2006).

Os problemas de roteirização de produtos degradáveis, perecíveis ou com curto tempo de meia vida têm sido estudados e resultados relevantes obtidos principalmente na última década, com grande concentração na indústria alimentícia. Produtos químicos aparecem principalmente em pesquisas que avaliam e incluem no modelo de programação matemática a periculosidade do transporte, sem incluir possível degradabilidade do produto ou tempo de transporte.

Considerando os estudos recentes desenvolvidos na área e a aplicabilidade prática da solução, o presente trabalho busca contribuir com o estudo específico de um modelo matemático de otimização que atenda às necessidades e as particularidades relacionadas ao transporte do hipoclorito de sódio e possibilite a análise da expansão da distribuição deste. Além das restrições gerais do problema de roteamento, bem como suas especificidades advindas da sua classificação como problema de otimização, há também a particularidade das restrições associadas ao produto químico em questão.

Portanto, é pretendido o desenvolvimento e aplicação de modelos de programação matemática que representem e se adaptem à natureza do problema de roteirização, de maneira alinhada aos requisitos do negócio e especificidades do produto. Para resolver o modelo, é necessário um sistema ágil e notoriamente reconhecido por sua capacidade de suportar a tomada de decisão, sendo então escolhido o uso do *software* de otimização GAMS®.

Este trabalho está organizado em sete capítulos, além das referências bibliográficas e apêndices. O presente capítulo, Introdução, apresenta os argumentos que justificam a importância da execução do trabalho e o problema de pesquisa.

Os objetivos gerais e específicos do trabalho são abordados no Capítulo 2.

A revisão da literatura é apresentada no Capítulo 3, de tal forma a apresentar as principais considerações acerca do hipoclorito de sódio, abordando trabalhos sobre sua degradação e informações sobre seu mercado. Neste capítulo são tratados também modelos de roteirização e trabalhos que utilizam estes modelos no transporte de produtos com degradabilidade, perecibilidade ou curto tempo de meia vida.

No Capítulo 4, Metodologia, é delimitado o cenário, as características do problema e o método de solução.

O modelo matemático proposto, juntamente com seu detalhamento, função objetivo e restrições é apresentado no Capítulo 5.

Os resultados obtidos através da simulação numérica estão presentes no Capítulo 6, onde algumas condições foram simuladas, com dados reais e diferentes cenários, de modo a avaliar o comportamento e as respostas do modelo matemático proposto para o problema.

Por fim, o Capítulo 7, Conclusões, apresenta as principais considerações acerca do trabalho e da sua relevância.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Propor e solucionar um modelo matemático de suporte à decisão, instrumentada pelo uso de técnicas de otimização, que contemple as restrições e necessidades do problema de roteamento associado as características limitantes do transporte do hipoclorito de sódio.

2.2 Objetivos específicos

- a) pesquisar abordagens existentes para os problemas de transporte e roteamento no que diz respeito a otimização combinatória e ao transporte de produtos degradáveis;
- b) caracterizar o estado da arte do hipoclorito de sódio, principalmente quanto a sua degradação e apresentar as projeções de demanda em regiões distantes da empresa que será abordada neste trabalho;
- c) definir cenários (modelo e estratégia) de distribuição do hipoclorito de sódio;
- d) identificar, modelar e classificar corretamente o problema quanto as suas variáveis e restrições;
- e) aplicar o modelo matemático resultante em situações reais de tomada de decisão para avaliar o desempenho computacional e a qualidade da solução fornecida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, com base em referências da literatura, são discutidos conceitos pertinentes ao hipoclorito de sódio, sua degradação e seu mercado consumidor. São abordados também os problemas de roteirização clássicos e suas especificidades, incluindo o transporte de produtos degradáveis.

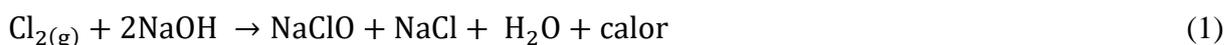
3.1 O HIPOCLORITO DE SÓDIO

De uso bastante difundido, o hipoclorito de sódio (NaClO) é um oxidante obtido industrialmente de forma predominante pela absorção, a frio, de cloro (Cl_2) numa solução de hidróxido de sódio (NaOH). O produto apresenta-se comumente como solução aquosa alcalina, o que permite aumentar a sua conservação contra a decomposição e o conseqüente desprendimento do cloro. De cor amarelada e odor próprio, é industrialmente comercializado a granel, contendo geralmente 13% de cloro ativo e transportado em carros-tanque. O hipoclorito de sódio possui propriedades oxidantes, alvejantes e desinfetantes, servindo para inúmeras aplicações, tais como branqueamento da polpa de celulose e têxteis, desinfecção de água potável, tratamento de efluentes industriais, tratamento de piscinas, desinfecção hospitalar, produção de água sanitária, lavagem de frutas e legumes, além de participar como intermediário na produção de diversos produtos químicos. (FERNANDES et al., 2009).

Karl Wilhelm Scheele (1742-1786), um químico sueco, é considerado o descobridor do gás cloro, em 1774, ao notar, durante suas experiências, que soluções aquosas de cloro possuíam um elevado poder branqueador. Tentativas comerciais de aproveitamento dessas soluções não foram, no entanto, bem-sucedidas por causa da ação prejudicial dos ácidos clorídrico e hipocloroso, que se formavam quando o cloro era dissolvido em água. O ácido hipocloroso era o responsável pelas propriedades branqueadoras da solução. Em 1789, o químico francês Claude Berthollet (1748-1822) conseguiu clorar uma solução de potassa cáustica (hidróxido de potássio), formando uma solução de hipoclorito de potássio. Apesar de essa solução, pela ausência de ácido clorídrico livre, ser um branqueador melhor para tecidos, não teve maior sucesso graças ao preço da potassa cáustica. Em 1798, o escocês Charles Tennant (1768-1838), na Inglaterra, preparou uma solução de hipoclorito de cálcio, adicionando gás cloro a uma suspensão de cal em água. No ano seguinte, ele patenteou um processo para a fabricação de cal clorada, em que o gás cloro era absorvido em cal hidratada seca. Na França, em 1820, Antoine Germain Labarraque (1777-1850) preparou o hipoclorito de sódio, adicionando cloro a uma solução de soda cáustica. Um método de produção mais eficaz foi criado nos anos de 1990 por

E.S. Smith, envolvendo a eletrólise de solução de sal para produzir NaOH e gás Cl_2 , que depois eram misturados para formar o NaClO (SHREVE, 1980; MORTIMER; MACHADO, 2013).

Hoje em dia, o método industrial de larga escala para a produção de NaClO é chamado de processo Hooker, versão melhorada do processo de eletrólise de Smith. Neste, o gás Cl_2 passa por uma solução fria de NaOH diluído, formando o NaClO, com NaCl como subproduto principal (OXYCHEM, 2014). A reação onde é obtido o hipoclorito de sódio é dado conforme a Equação 1.



Na literatura, pesquisas associadas ao hipoclorito de sódio são encontrados com vasta aplicabilidade nas ciências agrárias, com estudos do uso do hipoclorito para desinfecção de culturas (RESENDE et al., 2000; SALAS et al., 2004; PARDO et al., 2006; BEVILACQUA et al., 2011; SHINDE et al., 2017) e principalmente nas ciências odontológicas, onde encontra-se o maior número de estudos e desenvolvimento associados ao uso do hipoclorito de sódio e seu impacto nas polpas dentárias, devido as suas propriedades altamente desejáveis como bactericida, desodorizante e de dissolução tecidual (ROSEN et al., 1971; HAND et al., 1978; BYSTROM e SUNDQVIST, 1985; JEANSONNE e WHITE, 1994; SIQUEIRA et al., 2000; SIRTES et al., 2005; BASRANI et al., 2007; MOURA et al., 2010; TIRALI et al., 2013; HASHIZUME et al., 2015; GUALABIVALA et al., 2017; YUANITA, 2017).

Estudos mais recentes avaliam o impacto do hipoclorito de sódio em membranas ultrafiltrantes de tratamento de água (WANG et al., 2016, 2018; CHEN et al., 2017; LOULERG et al., 2017).

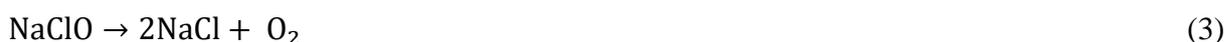
O hipoclorito de sódio é um composto altamente instável e suscetível às condições do meio envolvente, por isso, torna-se importante conhecer quais as decomposições possíveis deste produto, bem como quais os fatores externos que o afetam, pois devido à sua instabilidade e reatividade, este perde facilmente as suas propriedades desinfetantes e branqueadoras, perdendo assim a sua principal função e dificultando sua comercialização (LOPES, 2006; ANDRADE, 2013; PINTO, 2014).

3.1.1 Degradação do Hipoclorito de Sódio

A degradação de cloro ativo presente no hipoclorito de sódio é um grande problema para a logística deste produto, limitando a sua comercialização e o atendimento de mercados consumidores em regiões com relativa distância do centro produtor. Sabe-se que o

conhecimento da cinética de degradação do hipoclorito de sódio é de fundamental importância não só para assegurar padrões de qualidade e especificações mínimas de compradores e consumidores, mas também é ponto crucial para a determinação de uma logística eficiente e análises de estratégias que visem um atendimento de um maior número de clientes.

Por ser um composto químico instável, sua degradação pode ser expressa de duas maneiras: pela reação dada pela Equação 2 ou, conforme a reação da Equação 3.



A primeira, que ocorre em maior escala, com formação de clorato de sódio, ocorre por efeito da resistência inicial, do pH, do armazenamento, da luminosidade, da temperatura e de contaminantes. Já a segunda forma, ocorre quando a reação é sujeita à catálise metálica. Se metais como ferro, níquel e cobre, não são removidos após a produção, a via de oxigênio existirá em quantidades relativamente elevadas. Aumento da força iônica, aumento da temperatura, a diminuição do pH e a exposição à luz em combinação com os metais pesados aumentará a taxa de formação de oxigênio e isto aumentará a perda de hipoclorito de sódio (POWELL, 2002).

Ao longo das décadas, diversos estudos abordaram a temática da degradação do hipoclorito de sódio, avaliando seu comportamento cinético sob a influência dos principais fatores que afetam esse processo.

Underwood e Mack (1931), realizaram um estudo para investigar o mecanismo de decomposição do hipoclorito de sódio sem a presença de contaminantes metálicos, usando a concentração de 1 M e na temperatura de 45° C na presença de diversos sais, como o cloreto de cálcio, o cloreto de sódio, o sulfato de sódio e o fosfato dissódico. O objetivo da análise era verificar a aceleração da decomposição não catalisada do hipoclorito de sódio na presença de sais neutros. O estudo concluiu que a reação é cineticamente bimolecular em soluções salinas fortes.

Lister (1956) avaliou a decomposição não catalisada do hipoclorito de sódio. Foram utilizadas as temperaturas de 40, 50 e 60° C. Os experimentos validaram o mecanismo de decomposição proposto por Foerster (1917), onde foi estudado a conversão do hipoclorito em cloreto em uma solução alcalina, sendo necessário experimentalmente o monitoramento do íon ClO^- e ClO_2^- e o conhecimento da taxa de oxigênio desprendido. Concluiu também que a taxa de reação é fortemente influenciada pela força iônica e que a adição de hidróxido de sódio, altera a taxa, alterando a força iônica, mas, além disto, não exerce efeito catalítico específico.

Piskin e Tükun (1995) estudaram a estabilidade química do hipoclorito de sódio a 5% frente a diferentes fatores. As três marcas: Hypo, Domex e Clorox foram diluídas até 0,5%. Avaliou-se em todas as soluções estocadas em vidro âmbar e a duas diferentes temperaturas 4° C e 24° C o teor de cloro ativo presente em diferentes períodos de tempo de 0 a 200 dias. Todas as marcas apresentaram diminuição do teor de cloro ativo com a passagem do tempo, o que aconteceu de forma lenta exceto para os grupos de hipoclorito de sódio a 5% que foram estocados a 24° C. As soluções de hipoclorito de sódio a 0,5% estocadas a 4° C ou a 24° C e a 5% estocada a 4° C, mostraram estabilidade química até 200 dias.

Gordon e Adam (1999) estudaram a cinética de decomposição do íon hipoclorito sob os efeitos de temperatura, força iônica e íon cloreto, na região de pH 9-14 e em concentrações de 0,7 M a 3 M com temperaturas variando de 15 a 55° C. Como resultado obtiveram um equacionamento para o mecanismo levando em consideração o efeito da temperatura e da força iônica. O trabalho sugere a decomposição catalisada por íons cloreto do íon de hipoclorito na região do pH 9-10, indo além da contribuição do íon de cloreto para a força iônica.

Sizeneva et al. (2005) analisou a decomposição espontânea de soluções de hipoclorito industrialmente fabricadas de uma empresa que produz hipoclorito de sódio com concentrações de 180-200 gl^{-1} em termos de cloro ativo e pH de 13,5. Para os experimentos, foram utilizadas concentrações de 2,1 e 5,2 M em duas diferentes temperaturas: 25° C e 35° C. Com relação a estabilidade das soluções, concluíram que soluções mais diluídas de hipoclorito de sódio são as mais estáveis com temperatura de armazenamento não superiores a 25° C e que as preparações com água destilada são mais estáveis que as soluções fabricadas industrialmente. Foi também demonstrado que a decomposição espontânea de soluções industriais de hipoclorito de sódio em uma ampla gama de valores de pH (4,8 – 13,5) é uma reação de segunda ordem. As constantes de velocidade do processo de decomposição, calculadas a diferentes valores de pH, confirmaram o tipo de dependência da taxa de decomposição no valor de pH. Concluíram por fim que o padrão de decomposição de soluções de hipoclorito diluídas também é válido para soluções concentradas.

Nicoletti et al. (2009) aplicou a equação de Arrhenius em teste acelerado de estabilidade para análise de uma solução de hipoclorito de sódio. Verificou em testes de prateleira que a solução de hipoclorito de sódio a 2,5% tem tempo de meia-vida de 166 dias se mantida a 20° C e estocada em embalagem âmbar, considerando como limite inferior a concentração de 20mg/ml de cloro residual livre. O estudo foi feito a partir dos dados obtidos decorrentes das amostras submetidas às temperaturas de 50° C e 70° C e com o emprego da equação de Arrhenius.

Andrade (2013) analisou o efeito dos contaminantes ferro e níquel no processo de degradação do hipoclorito de sódio nas temperaturas de 20° C e 30° C, em uma concentração de 110 gl^{-1} em termos de cloro ativo. O objetivo do estudo foi avaliar as variáveis que afetam a degradação cinética do hipoclorito de sódio de modo a controlar a armazenagem e o transporte, dando maior vida útil ao produto. Como resultados, percebeu-se que com relação a contaminação com ferro, quanto maior for a quantidade adicionada, mais rápida será a degradação do hipoclorito de sódio. Quando adicionado à solução a mesma quantidade de níquel, aumenta pelo menos 11 vezes a velocidade de degradação se comparado ao ferro. Para concentrações altas de ferro, a adição de níquel associado ao aumento da temperatura é considerada irrelevante, o efeito da adição de ferro quando associado a adição de níquel tem efeito muito pequeno, já a adição de níquel associado ao aumento da temperatura, com ferro a baixa concentração, tem efeito significativo, aumentando a degradação do hipoclorito de sódio a medida em que se aumenta a temperatura e a concentração de níquel.

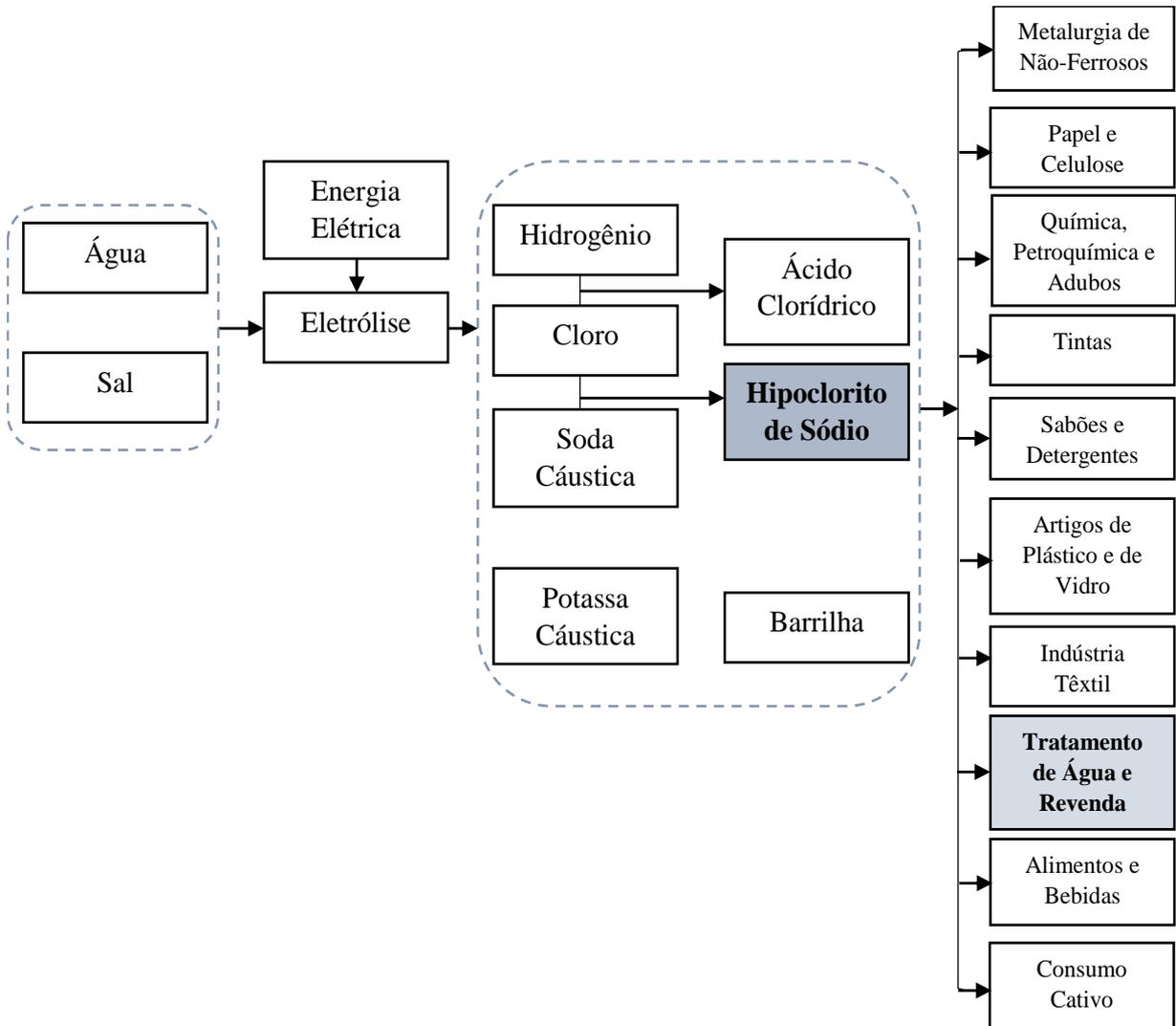
Pinto (2014) avaliou a degradação do hipoclorito de sódio em cloro ativo sob as seguintes condições: influência do hidróxido de sódio, exposição solar, influência da temperatura (temperatura ambiente e ambiente refrigerado), armazenagem em embalagem transparente, armazenagem em embalagem opaca, presença de metais e influência de diferentes concentrações iniciais (13% e 15% de cloro ativo). O trabalho teve como objetivo analisar os fatores que influenciam nos parâmetros de qualidade do hipoclorito de sódio produzido industrialmente e em como estes afetam a sua vida útil e sua comercialização. Como resultados, a pesquisa concluiu que a perda de cloro ativo é mais acentuada quando este é sujeito à exposição solar sob altas temperaturas e que o tipo de embalagem usada acentua a degradação natural do produto. O trabalho avaliou que, com relação ao álcali-livre, o aumento do teor, em estabilizante, só é benéfico para hipoclorito de sódio 15%, com valores de concentração de álcali-livre acima de 7,7 gl^{-1} .

É possível observar, por meio da literatura disponível que aborda a degradação do hipoclorito de sódio, que os mais recentes trabalhos têm como objetivo comum estudar a cinética de degradação do produto como meio de garantir e atender ao padrão de qualidade que atribui ao produto seu valor e importância comercial.

3.1.2 Mercado do Hipoclorito de Sódio

O hipoclorito de sódio é um dos produtos da indústria cloro-soda, portanto, as tendências do mercado do hipoclorito estão intimamente ligadas com a tendência deste setor. A cadeia produtiva de cloro e soda é mostrada no fluxograma da Figura 1.

Figura 1 – Cadeia produtiva das indústrias cloro-soda



Fonte: Adaptado de Fernandes et al. (2009)

A produção inicia-se com a eletrólise da salmoura de cloreto de sódio. Nesta operação, a soda é coproduzida com o cloro em uma proporção fixa de 1 tonelada de cloro para 1,12 toneladas de soda cáustica. No processo, são produzidos além de cloro e soda cáustica (hidróxido de sódio), o hidrogênio, o ácido clorídrico e o hipoclorito de sódio (ABICLOR, 2015).

A indústria de cloro-soda comporta-se de forma cíclica, caracterizada por grandes saltos no incremento de capacidade para o atendimento da demanda. Como o cloro e a soda são produzidos em uma proporção fixa, o suprimento de um pode ser delimitado pela demanda do outro e vice-versa. Os preços do cloro e da soda estão fortemente ligados às variações da oferta e da demanda (FERNANDES et al., 2009).

Como apresentação geral do setor cloro-soda, três processos de eletrólise são utilizados industrialmente: o de mercúrio (Hg), o de diafragma (D) e o de membrana (M). A tecnologia mais utilizada, segundo o Relatório Anual da ABICLOR (2015), pelo setor em 2014 foi a de diafragma (62% da capacidade instalada, sendo 9% diafragma sem asbestos e 53% com crisólita), seguida pela tecnologia de membrana (24% da capacidade instalada) e mercúrio (14% da capacidade instalada). Os dados da tecnologia utilizada e capacidade instalada pelas empresas do setor no Brasil no ano de 2014 são apresentados na Tabela 1. A média histórica de utilização da capacidade instalada do setor é de 87%.

Tabela 1 - Setor cloro-soda e a capacidade instalada de cloro em dezembro de 2014

Empresa	Fábrica	Tecnologia	Capacidade (t)
Cloro – capacidade instalada 2014			1.564.795
Braskem	AL	D	409.400
Dow Brasil	BA	D	415.000
Unipar Carbocloro	SP	D	147.900
Canexus	ES	M	47.753
CMPC Celulose Riograndense	RS	M	21.000
Katrium	RJ	M	26.000
Produquímica Igarassu	PE	M	16.242
Solvay Indupa do Brasil	SP	M	160.200
Unipar Carbocloro	SP	M	100.000
Braskem	BA	Hg	70.310
Katrium	RJ	Hg	14.000
Produquímica Igarassu	PE	Hg	29.890
Unipar Carbocloro	SP	Hg	107.100

Fonte: Adaptado de ABICLOR (2015)

De acordo com dados de FERNANDES et al. (2009) o mercado brasileiro de cloro é suprido, principalmente, por três grandes produtores que perfazem 84% da oferta total: Braskem, Dow Brasil e Unipar Carbocloro. Tendo em vista as dificuldades logísticas de transporte, o mercado é altamente segmentado por região.

Os Relatórios Estatísticos da última década da Associação Brasileira das Indústrias de Álcalis, Cloro e Derivados (ABICLOR) indicam valores percentuais do cloro produzido destinado à obtenção do hipoclorito de sódio iguais a 5% de 2007 a 2010 e de 6% de 2011 a

2017. O produto hipoclorito, tem a sua fração em vendas conforme dados da Tabela 2 para os anos de 2007 a 2017. Quanto à revenda, a maior parte é para produção de água sanitária.

Tabela 2 – Segmentação do consumo da produção do hipoclorito de sódio segundo dados dos Relatórios Estatísticos da ABICLOR da última década

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Metalurgia	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,7	1,0	0,9	0,7	0,8
Papel e Celulose	3,1	2,6	2,3	2,8	2,6	2,7	3,3	4,0	3,4	3,5
Química e Petroquímica	15,2	17,5	18,8	17,2	19,4	20,3	22,0	21,3	20,3	20,7
Sabões e Detergentes	2,5	4,3	5,0	6,7	6,9	8,7	8,8	9,4	10,2	9,7
Têxtil	0,8	0,6	0,6	0,4	0,6	0,5	0,6	0,7	0,3	0,3
Alimentos	0,2	0,8	1,1	1,4	1,4	1,7	1,6	1,5	1,5	1,3
Tratamento de Água	1,9	2,1	2,5	3,0	2,7	3,5	5,0	5,0	4,6	4,9
Distribuição	35,0	33,5	33,2	33,1	34,8	34,1	31,6	27,3	28,0	28,0
Outros	0,7	0,9	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,6	0,7	0,9
Total	60,9	62,9	64,5	65,6	69,4	72,5	74,0	70,7	69,7	70,1

Fonte: ABICLOR (2017)

Nota: Os volumes apresentados em toneladas estão expressos em cloro contido a 100%. Os valores são dados em unidade de 10³t.

Em valor mensal, no Brasil é produzido cerca de 6 mil toneladas de hipoclorito de sódio por mês e com vendas segmentadas na mesma proporção que é apresentado na Tabela 2, segundo Relatório Estatístico de Janeiro de 2017 da ABICLOR.

Nesse contexto, sendo o hipoclorito de sódio revendido principalmente para obtenção de água sanitária (soluções com 2 – 3% de cloro ativo), é de fundamental importância apresentar as tendências recentes das indústrias de produtos de limpeza.

A Indústria Brasileira de Higiene e Produtos de Limpeza Doméstica e Profissional é destacada como assertiva, criadora e difusora, mesmo em período de crise. Uma pesquisa da Nielsen mostrou que entre 2008 e 2015 o setor evoluiu como um todo. No valor de vendas, a água sanitária obteve alta de 113,1% (11,4% ao ano). Já a Kantar Worldpanel sinalizou que o

consumo de produtos de limpeza manteve o maior crescimento em volume dentre as compras de bens não duráveis do consumidor brasileiro em 2016 (ABIPLA, 2017).

Entre os anos de 1994 e 2003, o segmento de água sanitária cresceu em 63% nacionalmente e, na região norte-nordeste, neste mesmo período, o crescimento foi maior que o do segmento em geral, com uma taxa de 67%. Em 2016, a região norte-nordeste representou a região com a maior demanda de produtos de limpeza, ocupando uma fração de 28% (H&C, 2007; ABIPLA, 2017).

Conforme citado anteriormente, dadas as dificuldades logísticas de transporte associadas a degradabilidade do hipoclorito de sódio, o mercado é altamente restrito à região produtora, sendo então o Norte do Brasil um mercado em potencial que ainda não consegue ser plenamente atendido (H&C, 2007; ABIPLA, 2017). Com base na demanda norte-nordeste e dado que, na região Norte há carência de produtores de hipoclorito de sódio, a escolha por analisar macrorregiões como Manaus, São Luis e Belém deu-se com a proposta de enviar o produto para grandes centros de distribuição, ou seja, cidades capazes de ser pontos centrais para uma posterior e nova distribuição para demais locais da região. Deste modo, o produto seria enviado de um grande centro produtor para os pontos de oferta citados, onde seria vendido para grandes distribuidores que se incumbiriam da distribuição para demais locais e cidades da região.

3.2 OS PROBLEMAS DE ROTEIRIZAÇÃO

Definida como o processo de planejar, implementar e controlar de maneira eficiente e eficaz o fluxo e a armazenagem de produtos, bem como os serviços e informações associados, cobrindo desde o ponto de origem até o ponto de consumo, a logística tem como objetivo geral fazer chegar provisões e/ou serviços a pontos de consumo, a partir de pontos de suprimento (CSCMP, 2015; BODIN, 1983). Estudos de Vasconcelos (2016), mostram que com a mudança do comportamento do mercado consumidor, a logística tornou-se fundamental no que diz respeito a competitividade e lucratividade, visto que era necessário ter uma estrutura de processos que garantisse o atendimento das necessidades do cliente não somente pela entrega do produto, mas também por fatores determinantes como tempo, qualidade, local e informação.

Dado a sua importância, o gerenciamento da distribuição física de produtos se dá em três níveis: estratégico, tático e operacional. Com base nisto, os problemas de roteirização e programação surgem como um conjunto organizado de meios que objetivam o atendimento de demandas localizadas nos arcos ou nos vértices de alguma rede de transporte, tratados na fase operacional do sistema de distribuição. As decisões a nível estratégico são relacionadas ao

mercado de atuação, dimensões da qualidade, localização de fábricas e depósitos, tipos de veículos e restrições legais. Já as decisões táticas englobam o número de rotas, número de veículos, contratação de mão de obra, regime de trabalho, localização das garagens e nível de estoque. Assim, para que a otimização dos roteiros dê resultados satisfatórios é preciso que o sistema tenha sido bem planejado e bem dimensionado também nos níveis estratégicos e táticos (BALLOU, 2001; GOLDABARG; LUNA, 2005).

Neste tópico será abordado primeiramente, de forma a introduzir o entendimento matemático dos problemas de roteirização, uma visão geral sobre os conceitos e definições em grafos. Posteriormente, os problemas serão brevemente descritos em ordem crescente de generalização e complexidade, sendo abordado o modelo conhecido como Problema do Caixeiro Viajante ou TSP (*Traveling Salesman Problem*) e o Problema de Roteirização de Veículos ou VRP (*Vehicle Routing Problem*), contemplando também, neste caso, abordagens adicionais para especificidades do modelo.

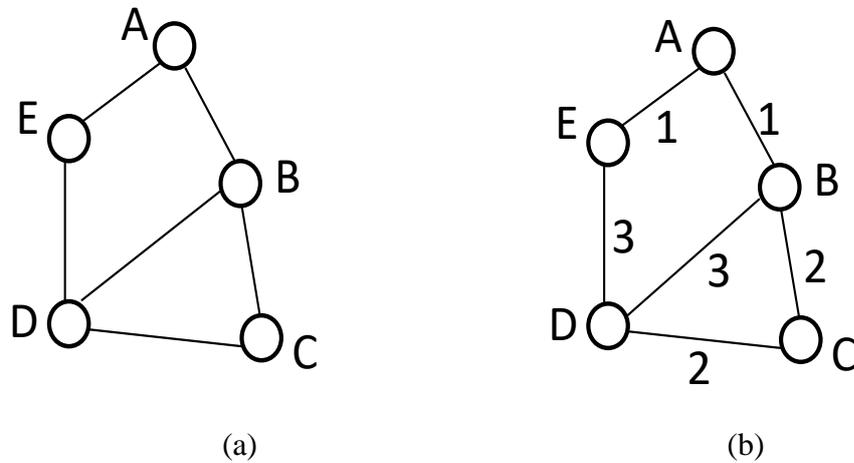
3.2.1 Conceitos e definições básicas em grafos

As definições adotadas neste item são todas baseadas nos conceitos descritos por Ahuja e Orlin (1993) e Goldberg e Luna (2005), preservando também as notações utilizadas nestas obras. Os autores trazem conceitos fundamentais em teoria dos grafos no contexto da otimização combinatória, sendo necessários para modelar problemas de conexão, problemas de fluxo em redes e logística de distribuição e conseqüentemente problemas de roteirização.

Inicialmente, o grafo é considerado como uma representação gráfica de interdependência entre elementos que são representados por nós. Elementos que atendem à relação imaginada são simbolicamente unidos através de um traço denominado aresta. Desta forma, como definição formal, um grafo é uma estrutura de abstração que representa um conjunto de elementos denominados nós e suas relação de interdependência ou arestas. Matematicamente, num grafo $G = (N, A)$ é denominado por N o conjunto de vértices da estrutura e por A o conjunto das arestas ou ligações entre os vértices.

Um grafo $G = (N, A)$ é dito ponderado se existem valores numéricos associados a suas arestas ou nós. Um grafo $G = (N, A)$ é dito rotulado se existem atribuições associadas a seus nós, sejam elas numéricas ou alfabéticas. A Figura 2 apresenta exemplos de grafo ponderado e rotulado.

Figura 2 – (a) Exemplo de grafo rotulado. (b) Exemplo de grafo ponderado

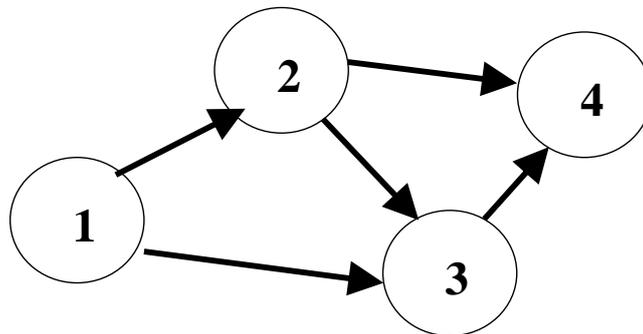


Fonte: Autor (2019)

Certas peculiaridades nas estruturas dos grafos podem ser bastante úteis na representação de situações reais ou na utilização de algoritmos de solução para os problemas em grafos. Algumas dessas situações, principalmente no que diz respeito aos modelos de logística, são os grafos direcionados, grau de um grafo e redes.

Um grafo é direcionado ou orientado quando o sentido das ligações entre os vértices é importante, conforme Figura 3. Neste caso, as arestas são normalmente chamadas de arcos. Em um grafo orientado $G = (V, E)$, V é o conjunto de vértices da estrutura e E corresponde ao conjunto dos pares ordenados do produto cartesiano $n \times n$ das ligações existentes em G .

Figura 3 – Exemplo de grafo direcionado



Fonte: Autor (2019)

O número de arestas incidentes em um vértice de um grafo é denominado grau. Em grafos orientados ou direcionados, o grau pode ser decomposto em duas parcelas: grau interno e grau externo. O grau interno refere-se ao número de arcos chegando ao nó e o grau externo,

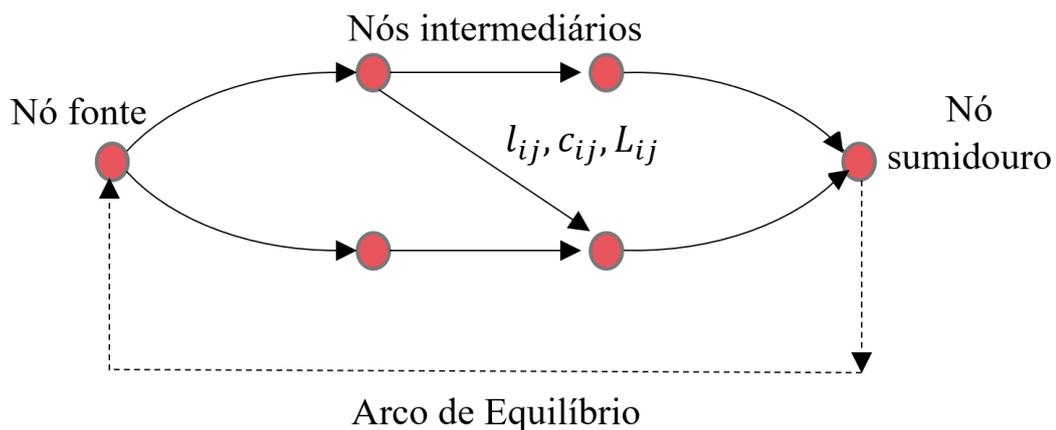
ao número de arcos partindo do nó. Essas parcelas são chamadas de semigrau e a soma do semigrau interior e exterior conduz ao valor final do grau do nó.

Um passeio em um grafo direcionado é a sequência de nós em que cada dois nós consecutivos são ligados por um arco, matematicamente é definido como uma sequência de nós e arcos $i_1 - a_1 - i_2 - a_2 - \dots - i_{r-1} - a_{r-1} - i_r$ que satisfaz a propriedade de que para todo $1 \leq k \leq r - 1$, $a_k = (i_k, i_{k+1}) \in E$.

Um caminho, por sua vez, é definido como um passeio sem que haja repetição de qualquer nó. O ciclo ou o circuito é um caminho que inicia e termina no mesmo nó, por definição, é um caminho $i_1 - i_2 - \dots - i_r$, somado ao arco (i_1, i_r) . Tanto um caminho quanto um ciclo podem, ainda, obedecer a restrição de que todos os nós dos grafos sejam percorridos exatamente uma vez, caminho ou circuito denominado hamiltoniano.

Por fim, outro conceito importante é o conceito de rede. Uma rede $R = (E, V, F)$ é definida como um grafo direcionado $G = (E, V)$ atravessado por um fluxo $F = \{f_1, f_2, \dots, f_m\}$ que circula em suas m arestas. Nesta configuração, dois nós são destacados: o nó fonte e o nó sumidouro. Os arcos da rede podem ser limitados em capacidade em relação ao fluxo e a custos impostos à circulação do fluxo. Uma rede pode ser ilustrada conforme a Figura 4, onde l_{ij} representa o limite inferior (ou mínimo) para o fluxo no arco $i-j$, L_{ij} é o limite superior (ou máximo) para o fluxo no arco $i-j$ e c_{ij} representa o custo de circulação da unidade de fluxo no arco $i-j$.

Figura 4 – Representação típica de uma rede

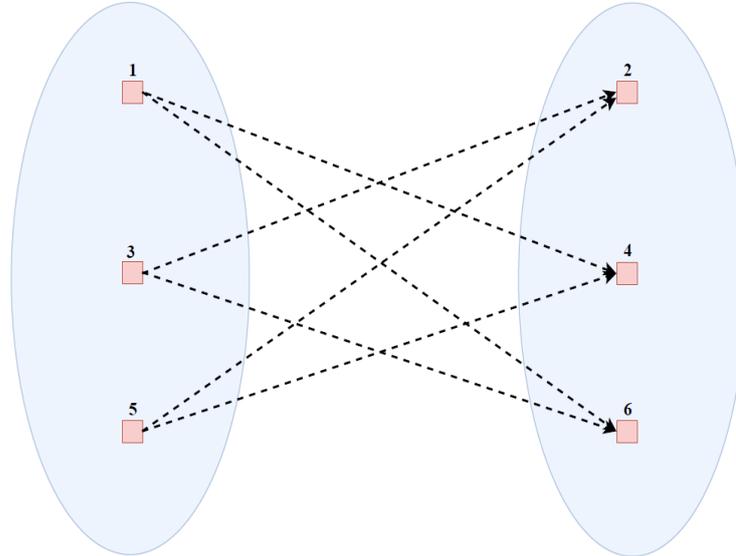


Fonte: Adaptado de Goldberg e Luna (2005)

O problema de transporte é um problema de fluxo em grafo bipartido, de modo que não existem nós intermediários de transbordo ou transição para o fluxo. Um grafo G é dito bipartido quando seu conjunto de nós, N , pode ser dividido em dois conjuntos N_1 e N_2 , de modo que $N_1 \cap$

$N_2 = \emptyset$ e $N_1 \cup N_2 = N$ e somente existem arestas em G ligando algum nó de N_1 com algum nó de N_2 e vice-versa, conforme Figura 5.

Figura 5 – Exemplo de grafo bipartido



Fonte: Autor (2019)

O problema de transporte pode ser entendido como um problema de fluxo em que o objetivo é minimizar globalmente os custos do fluxo através dos arcos de uma rede oferta *versus* demanda. Na visão clássica deste problema, os arcos não possuem limite de capacidade para o fluxo.

Pode-se também considerar o problema do transporte como ocorrendo em uma rede de fluxo conservativo. Adicionando um nó fonte (f) e um nó sumidouro (s), e considerando limites inferiores para a oferta e a demanda iguais a o_i e d_j . Formulando o problema de transporte como um caso particular do problema de fluxos de rede, com $R = \{1, 2, \dots, r\}$ e $|R| = m + n + 2$. Denominamos por O , $O = \{1, 2, \dots, m\}$ o conjunto dos nós de oferta, por D , $D = \{1, \dots, n\}$ o conjunto de nós de demanda e c_{ij} o custo de transporte de uma unidade de fluxo pelo arco $i - j$, temos:

$$\text{Minimizar } z = \sum_{i \in O} \sum_{j \in D} c_{ij} x_{ij} \quad (4)$$

sujeito a:

$$\sum_{(i,j) \in E} (x_{ij}) - \sum_{(k,i) \in E} (x_{ki}) = 0 \quad i \in V \quad (5)$$

$$x_{fi} = o_i \quad i \in O \quad (6)$$

$$x_{js} = d_j \quad j \in D \quad (7)$$

$$x_{sf} = \sum_{j \in D}(d_j) = \sum_{i \in O}(o_i) \quad (8)$$

$$x_{ij} \geq 0, \quad (i, j) \in E \quad (9)$$

Pode-se formular o problema de transporte somente considerando as demandas e ofertas localizadas nos nós e sem os arcos e nós artificiais da seguinte forma:

$$\text{Minimizar } z = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n c_{ij} x_{ij} \quad (10)$$

sujeito a:

$$\sum_{j=1}^n x_{ij} = o_i \quad i = 1, \dots, m \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^m x_{ij} = d_j \quad j = 1, \dots, n \quad (12)$$

$$x_{js} \geq 0 \quad i = 1, \dots, m; j = 1, \dots, n \quad (13)$$

A formulação acima (10) – (13) é a formulação clássica do problema de transporte. No Apêndice A, é apresentado uma programação em rotina do GAMS, como exemplo, para o problema clássico de transporte, utilizando como influência o problema abordado neste trabalho, e ilustração gráfica da resposta obtida.

A partir disto, é possível um entendimento geral dos principais problemas que são tratados na literatura de roteirização e programação de veículos.

3.2.2 Problema do Caixeiro Viajante (*Traveling Salesman Problem*)

O problema do caixeiro viajante (TSP) é um dos mais tradicionais e conhecidos problemas de programação matemática, é um problema de otimização associado ao da determinação dos caminhos hamiltonianos em um grafo qualquer. O objetivo geral do problema do caixeiro viajante é encontrar, em um grafo $G = (V, E)$, o caminho hamiltoniano de menor custo (MELAMED 1990; CAMPELLO; MACULAN, 1994; GOLDBARG; LUNA, 2005).

Utilizado para estruturação de vários subproblemas em aplicações da logística, o problema do caixeiro viajante assume grande importância devido à sua grande aplicação prática (BELLMORE; NEMHAUSER, 1986; BURKARD 1979; REINELT, 1994), à sua enorme relação com outros modelos (LAPORTE et al., 1996) e devido à sua grande dificuldade de solução exata (PAPADIMITRIOU E STEIGLITZ, 1982; GOULD, 1991; ZHANG, 1997). É então indiscutível a relevância deste modelo tanto no aspecto prático como teórico. Garey e Johnson (1979) classificaram o problema como NP-árduo.

No que diz respeito aos métodos de solução e algoritmos, o problema do caixeiro viajante, nas suas mais diversas versões, apresenta uma das mais ricas literaturas dentro da

pesquisa operacional. Para este trabalho, o Quadro 1, adaptado de Goldbarg e Luna (2005), apresenta um levantamento histórico dos trabalhos de revisão bibliográfica e de abordagens exatas para o problema do caixeiro viajante clássico.

Quadro 1 – Levantamento de trabalhos de revisão de literatura e de solução exata para o Problema do Caixeiro Viajante

Tipo	Referência	Trabalho
Revisão da literatura	Rosenkrantz et al. (1977)	Revisão das abordagens heurísticas
	Lawler et al. (1985)	Revisão do estado da arte – texto didático
	Melamed et al. (1990)	Revisão do estado da arte
	Laporte (1992)	Revisão do estado da arte
	Reinelt (1994)	Estudo computacional
	Juenger et al. (1995)	Revisão do estado da arte – texto didático
	Burkard et al. (1998)	Casos especiais de solução eficiente
	Larrañaga et al. (1999)	Algoritmos Genético
	Balas e Simonetti (2001)	Estudo algorítmico
	Johnson e Mcgeoch (2002)	Análise experimental
	Johnson et al. (2002)	Análise experimental
Solução Exata	Dantzing et al. (1954)	Trabalho referência
	Christofides e Eilon (1972)	Métodos exatos
	Laporte e Norbert (1973)	Métodos exatos
	Carpaneto e Toth (1980)	Critérios para algoritmos <i>branch and bound</i>
	Crowder e Padberg (1980)	<i>Branch and bound</i>
	Balas e Christofides (1981)	Restrições lagrangeanas
	Fleischmann (1985)	Algoritmo com uso de planos de cortes
	Miller e Pekny (1991)	Métodos exatos
	Gendreau et al. (1992)	Procedimentos de pós-otimização
	Jünger et al. (1995)	Relaxações e <i>branch and cut</i>
	Applegate et al. (1998)	<i>Branch and cut</i>
	Focacci et al. (2002)	Relaxações em restrições globais
Marcotte et al. (2004)	Programação multinível	

Fonte: Adaptado de Goldbarg e Luna (2005)

Segundo Laporte (2009), o Problema do Caixeiro Viajante (TSP) é parte de uma generalização para o Problema do Roteirização de Veículos (VRP), tendo este último maior grau de complexidade e de solução. Atualmente existem algoritmos exatos que resolvem TSP contendo dezenas ou centenas de nós, enquanto que para os VRP, os melhores algoritmos exatos resolvem instâncias envolvendo aproximadamente cem nós (FUKASAWA et al., 2006; BALDACCI et al., 2008; RODRIGUES, 2014).

O Apêndice B traz uma programação em rotina do GAMS, como exemplo, para o problema clássico do caixeiro viajante, utilizando como influência o problema abordado neste trabalho, e ilustração gráfica da resposta obtida.

3.2.3 Problema de Roteirização de Veículos (*Vehicle Routing Problem*)

O Problema de Roteamento de Veículos (VRP) foi introduzido pioneiramente por Dantzing e Ramser (1959), onde em um depósito central, utilizam-se um número de veículos idênticos V , com capacidade máxima Q , para atender à demanda de um conjunto de n clientes, representadas por q_i quantidades, $i \in C = \{0, 1, \dots, n+1\}$, sendo 0 e $n+1$ o depósito central, de onde partem e chegam os veículos, respectivamente. Cada trecho entre dois clientes i e j , possui um custo simétrico associado, para $0 \leq i, j \leq n + 1$. O trabalho aplicou os conceitos de roteirização de veículos para uma frota de caminhões que entregam gasolina de terminais de carga para um grande número de postos de combustível. O primeiro trabalho a empregar o termo “*Vehicle Routing*” em seu título foi o de Golden, Magnanti e Nguyen (1972).

Genericamente, os problemas de roteamento de veículos abordam basicamente a determinação de sequências de visitas que objetivam atender a uma determinada função objetivo. As visitas podem tanto estar associadas às ligações (arestas) ou aos pontos de visitas (nós) de grafo que representa as possíveis conexões entre os pontos de visita (ou pontos de ligações entre as arestas). Os problemas de roteamento de veículos estão entre os mais complexos da área de otimização combinatória. Pelo grande número de variáveis, diversidade de restrições e objetivos apresentados impõe-se o exame de uma cuidadosa taxonomia para seu melhor entendimento (GOLDABARG; LUNA, 2005; GUERET et al., 2012).

Um trabalho feito por Eksioglu, Vural e Resiman (2009), apresenta dados de uma revisão sistemática de literatura de VRP que propõe uma espécie de avaliação com proposta de estrutura taxonômica do problema. O crescente interesse comercial por VRP e o comportamento crescente do número de publicações acadêmicas sobre o tema ao longo dos últimos anos (RODRIGUES, 2006; SILVA, 2016).

O VRP clássico pode ser descrito como o problema para designar as rotas de menor custo a partir de um centro para um conjunto geograficamente disperso de pontos ou nós, que podem ser cidades, lojas, clientes ou armazéns. Essas rotas devem ser organizadas de modo que cada nó seja visitado somente uma vez por um veículo, começando e terminando no depósito central. A capacidade de cada veículo que realiza o transporte, bem como o modal de transporte, é levado em consideração nesses modelos, de tal forma que a soma das demandas ao longo da rota não pode excedê-la (LAPORTE, 1992).

Importantes trabalhos de revisão de literatura e propostas de classificações para o VRP podem ser vistos em Bodin et al. (1983), Christofides (1985), Laporte e Nobert (1984), Desrochers, Lenstra e Savelsbergh (1990), Toth e Vigo (2002), Golden, Raghavan e Walsil (2008) e Laporte (2009).

Uma das taxonomias clássicas e mais utilizadas é a proposta por Bodin et al. (1981), onde, para o Problema de Roteamento de Veículos, os seguintes critérios são utilizados em sua classificação:

- i. Tempo para servir um determinado arco ou nó: tempo especificado e prefixado; janela de tempo (*time window*).
- ii. Número de domicílios: um domicílio; mais de um domicílio.
- iii. Tamanho da frota de veículos: um veículo; mais de um veículo.
- iv. Tipo de frota disponível: homogênea; heterogênea.
- v. Natureza da demanda e parâmetros: determinística; estocástica.
- vi. Localização da demanda: nos vértices; nos arcos.
- vii. Grafo de substrato: direcionado; não direcionado; misto.
- viii. Restrições na capacidade de veículos: todos sujeitos às mesmas restrições; restrições diferentes.
- ix. Tempo de roteamento: o mesmo para todos os veículos; tempos diversos; sem restrições de tempo.
- x. Custos: variáveis (associados à rota escolhida); fixos.
- xi. Operação: de entrega; de recolhimento; ambas.
- xii. Objetivo: minimizar custos fixos; minimizar custos de operação na rota; minimizar o número de veículos.
- xiii. Restrições na capacidade dos arcos: imposta a todos os arcos; impostas a um subconjunto de arcos; sem restrições.

Segundo Goldberg e Luna (2005), devido às inúmeras possibilidades de formulações dentro de um problema de roteamento de veículos, a importância e a influência do modo de formular o problema de otimização deve ser bem entendida, visto que terá impacto direto no desempenho dos algoritmos de solução. É ponto pacífico que, quanto maior for o número de variáveis e restrições de um mesmo problema, normalmente maior será o esforço necessário para encontrarmos sua solução. Apresentar formulações úteis para o VRP não é uma tarefa trivial. Uma das formulações mais utilizadas como base de diversos métodos de solução é a de Fisher e Jaikumar (1981), dada pelas equações que abaixo seguem.

$$\text{(VRP) Minimizar } z = \sum_{i,j} (c_{ij} \sum_k x_{ijk}) \quad (14)$$

sujeito a:

$$\sum_k (y_{ik}) = 1 \quad i = 2, \dots, n \quad (15)$$

$$\sum_k (y_{ik}) = m \quad i = 1 \quad (16)$$

$$\sum_i (q_i y_{ik}) \leq Q_k \quad k = 1, \dots, m \quad (17)$$

$$\sum_j (x_{ijk}) = \sum_j (x_{jik}) = y_{ik} \quad i = 1, \dots, n \quad k = 1, \dots, m \quad (18)$$

$$\sum_{i,j \in S} (x_{ijk}) \leq |S| - 1 \quad \forall S \subseteq \{2, \dots, n\}, k = 1, \dots, m \quad (19)$$

$$y_{ik} \in \{0,1\} \quad i = 1, \dots, n \quad k = 1, \dots, m \quad (20)$$

$$x_{ijk} \in \{0,1\} \quad i, j = 1, \dots, n \quad k = 1, \dots, m \quad (21)$$

onde:

$x_{ijk} \equiv$ variável binária que assume valor 1 quando o veículo k visita o cliente j imediatamente após o cliente i , 0 caso o contrário.

$y_{ik} \equiv$ variável binária que assume valor 1 se o cliente i é visitado pelo veículo k , 0 caso contrário.

q_i é a demanda do cliente i .

Q_k é a capacidade do veículo k .

c_{ij} é o custo de percorrer o trecho que vai do cliente i ao j .

As restrições (15) asseguram que um veículo não visite mais de uma vez um cliente. As restrições (16) garantem que o depósito recebe uma visita de todos os veículos. As restrições (17) obrigam que a capacidade dos veículos não seja ultrapassada. As restrições (18) garantem que os veículos não param suas rotas em um cliente. As restrições (19) são as tradicionais restrições de eliminação de *subtours*.

O Apêndice C apresenta uma programação em rotina do GAMS, como exemplo, para o problema geral de roteirização de veículos, utilizando como influência o problema abordado neste trabalho, e ilustração gráfica da resposta obtida.

Tratando de abordagens mais específicas para o Problema de Roteirização de Veículos, tem-se o Problema de Roteirização de Veículos com Janela de Tempo – VRPTW (*Vehicle Routing Problem with Time Windows*), que consiste em uma frota de veículos idênticos, denotado por K , um conjunto de clientes V e um grafo direcionado G . O grafo contém $|V| + 1$ vértices, onde os clientes estão localizados nos vértices $1, 2, \dots, n$ e o depósito é representado pelo vértice 0 . O conjunto de arcos A representa os caminhos diretos entre o depósito e os clientes e entre os clientes. Cada arco (i, j) , onde $i \neq j$, tem custo c_{ij} e um tempo de viagem t_{ij} associados. Cada veículo tem capacidade C e cada cliente i tem uma demanda d_i associada. Cada cliente tem também uma janela de tempo $[a_i, b_i]$, que representa o intervalo de tempo em que o veículo deve realizar o serviço no cliente i e um tempo de serviço s_i . O tempo de viagem t_{ij} pode conter o tempo de serviço no cliente i . Para este problema, deve ser respeitado que: cada rota comece e termine no depósito, cada cliente em V seja visitado somente uma vez, a demanda total dos clientes visitados não pode exceder a capacidade do veículo e o serviço em cada cliente deve ser realizado dentro de suas janelas de tempo.

Considerando a frota agora não como homogênea, mas sim como heterogênea, tem-se o Problema de Roteamento de Veículos com Frota Heterogênea – HFVRP (*Heterogeneous Fleet Vehicle Routing*), onde os veículos têm capacidades diferentes, bem como custos fixos e variáveis diferentes. A heterogeneidade da frota aumenta consideravelmente a complexidade do VRP. Quando a frota heterogênea é utilizada, deve-se decidir quais veículos serão utilizados e quantos de cada tipo. Em alguns problemas podem existir limitações quanto ao número de veículos de cada tipo que estão disponíveis para utilização, além da eventual limitação da frota como um todo. Uma extensão do HFVRP é adicionando janelas de tempo.

O Problema de Roteamento de Veículos com Frota Heterogênea e Janela de Tempo - HFVRPTW (*Heterogeneous Fleet Vehicle Routing Problem Time Windows*) pode ser definido da seguinte forma: Seja $G = (V, A)$ um grafo onde $V = N \cup \{0\}$ é o conjunto de vértices e $A = \{(i, j) | i \in V, j \in V, i \neq j\}$, onde $N = \{1, \dots, n\}$ é o conjunto de clientes e o nó 0 representa o depósito. Associado a cada nó $i \in N$ uma demanda d_i e um tempo de serviço s_i são conhecidos. Para cada nó $i \in V$, uma janela de tempo $[a_i, b_i]$, representa o instante de tempo no qual o serviço pode ser realizado no cliente i . As matrizes de distância $|d_{ij}|$ e tempo de viagem $|t_{ij}|$ são conhecidas. Assumimos que a frota é composta por K veículos e, para cada veículo k da

frota, $k = 1, \dots, K$, estão definidos um custo fixo F_k , um custo variável com a distância percorrida V_k e uma capacidade máxima C_k . Para este problema, deve ser respeitado que: cada rota inicie e termine no depósito, cada cliente em N seja visitado somente uma vez, a demanda de todos os clientes atendidos por um mesmo veículo não pode exceder a capacidade do mesmo, o serviço em cada cliente deve ser realizado dentro de suas janelas de tempo.

3.3 MODELOS DE OTIMIZAÇÃO APLICADOS AO TRANSPORTE DE PRODUTOS DEGRADÁVEIS

Para produtos degradáveis, dentro de uma rede logística, o declínio da qualidade é uma consideração importante, pois leva à perda de valor e ao desperdício do produto que não consegue chegar ao cliente com condições mínimas de qualidade. A deterioração da qualidade é determinada principalmente pela duração das operações logísticas (como transporte, armazenamento ou processamento) em combinação com os fatores físicos, químicos ou biológicos que catalisam a degradação (VAN DER VORST, TROMP, VAN DER ZEE, 2009; RONG, AKKERMAN, GRUNOW, 2011; BLOEMHO et al., 2017). No que diz respeito exclusivamente ao transporte, longas durações amplificam o decaimento da qualidade e altas temperaturas aceleram ainda mais esse decaimento.

Existe na literatura uma grande e crescente quantidade de trabalhos que tratam de modelos matemáticos de otimização para o transporte e logística dos mais diversos tipos de produtos ou serviços, mas o trabalho que leva em conta a perecibilidade dos produtos é limitado. Quando produtos perecíveis ou sensíveis ao tempo são considerados, a maior parte da literatura é bastante recente (AKKERMAN et al.; CHEN, 2010). A linha mais atuante de pesquisa que aborda a roteirização de veículos e a degradação do produto está vinculada na literatura com a engenharia de alimentos.

Os problemas de roteirização de veículos podem ser explorados a partir de métodos exatos, métodos heurísticos e/ou meta-heurísticas. Isso depende do nível de complexidade que os mesmos envolvem. Métodos exatos abrangem problemas menos complexos e de menor tamanho, tais como o método simplex, plano de corte ou branch and bound. Os métodos heurísticos, por sua vez, não atingem o ótimo absoluto, mas produzem resultados aproximados, mas satisfatórios. São indicados para problemas de roteirização de média e alta complexidade (PRESTES 2006; e HERRERA, 2007).

Hurter e Van Buer (1996) tratam a distribuição de jornais como bens perecíveis e o objetivo é encontrar um cronograma viável de produção e distribuição com um número mínimo

de veículos idênticos para que todos os jornais cheguem a pontos de entrega antes de um determinado momento.

Zhang, Habenicht e Spieß (2003) determinam a queda de qualidade de alimentos congelados e refrigerados nos caminhos de fornecedor para cliente em uma rede logística usando um modelo cinético de primeira ordem. Eles usam a pesquisa tabu para encontrar uma solução na qual os caminhos com o maior declínio da qualidade do produto ainda possam satisfazer os requisitos de qualidade. Eles mostram que os caminhos incorporam *hubs* (centros integrados de transbordo, armazenagem, coleta, produção e distribuição de produtos) para se beneficiar de um transporte eficiente. Quando os requisitos de qualidade do produto se estreitam, os *hubs* são excluídos dos caminhos e surgem remessas diretas entre o fornecedor e o cliente.

Hwang (2004) estuda um problema de localização de cobertura no qual os produtos se deterioram durante o transporte. Assumindo uma taxa de decaimento exponencial, a probabilidade de que os produtos se esgotem durante o transporte de um *hub* para um cliente foi usada para determinar a fração da demanda do cliente que pode ser coberta por esse *hub*. Foi exigido então que uma dada fração da demanda de clientes fosse coberta com uma probabilidade mínima e apresentado maiores localizações de *hubs* quando a fração de demanda ou a taxa de decaimento aumenta.

Garcia, Lozano e Canca (2004) consideram um problema multiplanta com máquinas paralelas em cada planta e encontram um algoritmo de tempo polinomial quando a produção não tem gargalos. Garcia e Lozano (2004) analisam uma operação de distribuição de concreto usinado com uma usina de capacidade finita. Seu objetivo é maximizar o total de pedidos de clientes satisfeitos antes da data de vencimento, com disponibilidade ilimitada de caminhões. O cenário nestes dois últimos estudos está limitado a entregas diretas e apenas um pedido é entregue em cada viagem por cada caminhão.

Chen e Pundoor (2006) analisam a integração da atribuição de pedidos, programação de produção e programação de distribuição de um fabricante que produz uma grande variedade de produtos com ciclos de vida curtos e uma estação de venda curta. Para um determinado conjunto de pedidos, eles resolvem o problema de determinar qual ordem deve ser atribuída a qual planta, um cronograma de produção e um cronograma de remessa para pedidos concluídos para que um determinado conjunto de desempenho medidas são maximizadas. O modelo considera uma estratégia de remessa direta das fábricas para o centro de distribuição. Eles consideram diferentes variações do problema e desenvolvem heurísticas rápidas para resolver versões mais complexas.

Hsu, Hung e Li (2007) estenderam um problema de roteamento de veículos com janelas de tempo para abordar a distribuição de alimentos de um centro de distribuição e incluíram aleatoriedade para a degradação de alimentos e o tempo de viagem. Osvald e Stirn (2008) usaram a mesma abordagem geral de Hsu, mas incorporaram um procedimento de busca tabu para determinar reduções significativas nas perdas de qualidade de alimentos usando dados da distribuição para os mercados de alimentos eslovenos. Chen, Hsueh e Chang (2009) também usaram essa mesma abordagem com um foco de pesquisa operacional para modelar uma situação de produção e distribuição com demandas probabilísticas de clientes. Eles desenvolveram um modelo não linear que maximiza o lucro esperado do fornecedor.

Yu e Nagurney (2013) integram o *hub* e a localização do processo. Eles desenvolvem um modelo baseado em rede para selecionar tipos e locais de processos, tecnologias de produção e locais de armazenamento. O modelo consiste em nós e arcos, em que o fluxo nos arcos é o número de produtos que fluem do nó inicial para o nó final, levando em conta a perda nos produtos devido à deterioração do nó inicial para o nó final. Definindo mercados diferentes e produtos diferentes, eles mostram que a lucratividade pode ser melhorada pela diferenciação dos preços dos produtos com base na qualidade do produto.

A produção e distribuição do Radioisótopo F-18, usado para diagnosticar e monitorar vários tipos de câncer foi investigada por Kim, Johnson e Lee (2014). Para modelar esse problema crítico de produção e entrega, foi desenvolvido um modelo de programação inteira mista. O método, quando aplicado em um estudo de caso, mostrou que a melhoria em termos de tempo e custo é possível na produção e entrega do F-18.

Devapriya, Ferrel e Geismar (2016), analisa a produção limitada e distribuição de um produto degradável que requer entrega a um conjunto de clientes geograficamente dispersos antes de se tornar inutilizável e com custo mínimo. O problema tem algumas características do problema de programação integrada de produção e distribuição. Um modelo de programação inteira mista foi formulado para resolver o problema e, então, heurísticas baseadas em algoritmos evolutivos foram fornecidas para resolver os modelos.

Keizer et al. (2017) mostrou como a deterioração da qualidade de produtos agrícolas frescos, bem como sua heterogeneidade, podem ser integrados em um modelo de projeto de rede de distribuição. Foi apresentada uma nova formulação de programação linear inteira mista, que posiciona estoques e aloca processos para maximizar o lucro sob restrições de qualidade.

O Quadro 2 fornece um resumo dos trabalhos listados acima e suas principais características.

Quadro 2 – Resumo dos principais trabalhos de otimização para transporte de produtos degradáveis

Referência	Trabalho	Tipo de programação
Hurter e Van Buer (1996)	Produção e distribuição de jornais	PLIM - Janelas de Tempo
Zhang, Habenicht e Spieß (2003)	Otimização da estrutura logística da cadeia de alimentos congelados e refrigerados	PNLIM - Janelas de Tempo
Hwang (2004)	Modelo de localização estocástica de cobertura de conjuntos para itens de melhoria e deterioração	PI - Janelas de Tempo
Garcia e Lozano (2004)	Programação de produção e veículo para distribuição de concreto	PLIM - Janelas de Tempo
Chen e Pundoor (2006)	Atribuição e programação de pedidos em uma cadeia de suprimentos	PNLIM - Janelas de Tempo
Hsu, Hung e li (2007)	Roteirização de veículos com janela de tempo para produtos degradáveis	PLIM - Janelas de Tempo
Chen, Hsueh e Chang (2009)	Programação de produção e roteamento de veículos com janelas de tempo para produtos alimentícios perecíveis	PNL - Janelas de Tempo
Yu e Nagurney (2013)	Redes competitivas de cadeias de suprimento de alimentos aplicados a produtos frescos	PNLIM - Janelas de Tempo
Kim, Johnson e Lee (2014)	Produção e entrega de medicamentos nucleares	PLIM - Janelas de Tempo
Devapriya, Ferrel e Geismar (2016)	Produção e distribuição integrada de produtos perecíveis	PLIM - Janelas de Tempo
Keizer et al. (2017)	Projeto de redes logísticas para produtos perecíveis com decaimento de qualidade heterogênea	PLIM - Janelas de Tempo

Fonte: Autor (2018)

Nota: Abreviações utilizadas: PLIM – Programação linear inteira mista; PNLIM – Programação não-linear inteira mista; PI – Programação de inteiros (binário); PNL – Programação não linear.

Com base nos recentes trabalhos desenvolvidos acerca de logística de produtos perecíveis e/ou degradáveis, observa-se que, o método utilizado para agregar na programação esta característica, é o uso de janelas de tempo, associadas à vida útil do produto. Portanto, de posse do ferramental teórico e principais referências bibliográficas acerca do tema, é possível descrever o problema tratado neste trabalho, bem como sua abordar sua modelagem matemática e procedimento de solução.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo são apresentadas as principais características do problema e sua modelagem matemática. O presente trabalho possui caráter descritivo, com o intuito de agregar e tratar as informações para fins de análise, identificando assim alternativa otimizada de transporte e distribuição do hipoclorito de sódio para regiões distantes. A natureza da pesquisa é aplicada, com abordagem quantitativa, com geração de conhecimento racional e, com relação ao meio, enquadra-se como estudo de caso.

A seguir, cada um dos mais relevantes aspectos do problema é tratado em tópicos específicos, de forma a conferir maior detalhamento sobre o conjunto de circunstâncias e restrições que compõe a abordagem do problema.

4.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

4.1.1 Produto

O produto considerado neste trabalho é o hipoclorito de sódio, sendo o problema tratado como monoproduto (*single commodity*). Conforme já abordado, é fabricado através da cloração de soda caustica diluída e apresenta-se em coloração amarelo-esverdeada e odor característico. As características físico-químicas do hipoclorito de sódio produzido industrialmente são apresentadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Característica físico-químicas do hipoclorito de sódio

Fórmula Química	NaClO
Peso Molecular	74,5
Ponto de Fusão	-25°C (12% m/m)
Ponto de Ebulição	Decompõe-se a temperaturas elevadas 100°C para soluções com 15% NaClO
Peso Específico	1,2 g/cm ³ (12% m/m)
Solubilidade em Água	Completa
pH	9-11
Pressão de Vapor	17,5 mmHg (20°C)
Observações	Propriedades oxidantes/Não é inflamável nem combustível/Produto termoinstável

Fonte: BRASKEM (2004)

A comercialização do produto é feita a granel, no modal rodoviário e em carros-tanque, com concentração de cloro ativo de 13%. O hipoclorito de sódio produzido deve chegar aos clientes, de modo a garantir o padrão de qualidade, com as especificações como segue:

- i. mínimo de 110 g/L de cloro ativo;
- ii. mínimo de 8 g/L de soda cáustica;
- iii. contaminante ferro máximo de 5 ppm.

4.1.2 Frota

A frota de carros-tanque é heterogênea apresentando custos de operação e capacidades diferentes. Para a modelagem, foram considerados caminhões com duas capacidades: 30 000 (trinta mil) L e 15 000 (quinze mil) L. Deve ser assegurado que, durante o transporte, não existam fatores que acelerem a reação de degradação do produto, como contaminantes metálicos, exposição à luminosidade ou excessivas temperaturas.

4.1.3 Demanda

Os locais a serem atendidos pelo problema foram definidos como consequência da demanda do mercado de alvejantes, de modo a alocar o hipoclorito de sódio para regiões distantes do seu centro produtor. O modelo contempla o escoamento do produto para os principais centros da região Norte do Brasil.

A quantidade a ser transportada é estimada com base na produção excedente que não é comercializada, dado de 72 (setenta e duas) toneladas por dia.

O modelo que compõe este trabalho pode ser denominado como modelo origem-destino, uma vez que a origem (centro produtor) é pré-definida com seu respectivo destino (centro consumidor).

4.1.4 Modelos cinéticos de degradação para o produto

Diversos estudos e trabalhos presentes na literatura tratam de modelos cinéticos que apresentam matematicamente a degradação do hipoclorito de sódio, conforme já apresentado na fundamentação teórica deste trabalho. Entretanto, as investigações acerca da degradação do hipoclorito de sódio são bastante segmentadas em áreas onde o hipoclorito de sódio é requisitado com baixas concentrações. Pesquisas que avaliam este comportamento, em concentrações mais elevadas do produto, com o objetivo da comercialização para a fabricação de alvejantes é extremamente escassa e recente.

Os modelos cinéticos aplicáveis a este problema foram obtidos através de estudos e resultados empíricos.

O Quadro 4, abaixo, reúne as informações das principais pesquisas utilizadas neste trabalho para determinar o modelo cinético a ser incorporado no modelo de roteirização como restrição associada ao hipoclorito de sódio, visto que o mesmo deve obedecer a determinados padrões de qualidade já especificados na seção anterior.

Quadro 4 – Resumo dos trabalhos de modelos cinéticos para a degradação do NaClO obtido industrialmente

Referência	Concentração NaClO	Condições operacionais	Comentários
Sizeneva et al. (2005)	5,2 mol/L 2,1 mol/L	NaClO industrial (Berezniki Soda Plant); Decomposição espontânea; T = 25 e 35°C; pH 13,5.	A ordem da reação para ambas as temperaturas foi obtida graficamente e através dos dados experimentais aplicados à formula de Van't Hoff, sendo a reação de ordem zero.
Andrade (2013)	1,5 mol/L	NaClO industrial (Braskem); Decomposição sob influência de ferro e níquel (0– 6 mg/L); T = 20 e 30°C.	A ordem da reação foi obtida graficamente. Para o produto puro e com contaminante ferro, foi obtida uma reação de ordem zero e com contaminante ferro/níquel, ordem dois.
Pinto (2014)	2,5 mol/L 2,1 mol/L	NaClO industrial (RNM); Decomposição espontânea; Sujeito à exposição solar (27 ° C) e temperatura ambiente (18°C) e à refrigeração (5°C).	O presente estudo não avaliou o modelo cinético. Os resultados obtidos foram analisados através dos dados experimentais e a tendência dos mesmos quando plotados em gráfico concentração <i>versus</i> tempo.

Fonte: Autor (2019)

Na pesquisa de Sizeneva et al. (2005), o HC de sódio industrial decompõe-se na temperatura de 25 ° C na solução com uma concentração de 5,2 M aproximadamente 1,5 vezes mais rápida do que com uma concentração de 2,1 M na mesma temperatura. A dependência da temperatura da taxa de decomposição é particularmente forte. A decomposição é aproximadamente 2,8 vezes mais rápida a 35 °C, comparada com 25 °C, para a solução com uma concentração de HC de sódio de 5,2 M e 2,65 vezes mais rápida a uma concentração de 2,1 M. Outra conclusão obtida no modelo é atribuída à presença na solução industrial de partículas coloidais de hidróxido de ferro. Estas partículas têm um excesso de energia e aceleram a decomposição do HC, porém essa ação catalítica se torna menos pronunciada no decorrer do tempo, o que é comumente explicado por uma diminuição na dispersividade, chamada envelhecimento (ROKOPCHIK, 1955). Ao mesmo tempo, a ação catalítica do hidróxido de ferro na decomposição do industrial torna-se menos pronunciada à medida que a temperatura aumenta, pois, uma temperatura mais alta favorece a coagulação, ou seja, leva ao aumento das partículas coloidais e, conseqüentemente, à diminuição da sua área total de superfície e excesso de energia.

Nos experimentos de Andrade (2013), quando se comparado os efeitos associados entre ferro, níquel e a temperatura, observa-se, conforme o esperado, a potencialização da degradação de hipoclorito de sódio. Adicionando-se o Ni em solução, há um decaimento exponencial de cloro ativo, com degradação acima de 50% nos 10 (dez) primeiros dias para solução com contaminação acima de 2% de Ni em solução. Após 20 (vinte) dias, a concentração de cloro ativo tende a ser constante, por volta de 20g/L para concentrações de contaminante abaixo de 3 ppm de níquel. Concentrações de níquel com 1,5 ppm de níquel atingem este mesmo percentual, 20 g/L em 110 (cento e dez) dias. Estes dados mostram as relações não lineares de decaimento do sistema.

O trabalho de Pinto (2014), trouxe como principais informações que, para o hipoclorito de sódio em concentração de 15% de cloro ativo, o mesmo atinge o percentual de 9% (padrão mínimo especificado) após 20 dias e para concentração de 13% de cloro ativo, atinge a especificação mínima após cerca de 40 dias, em armazenagem apropriada e temperatura ambiente (cerca de 20°C). Outro resultado importante mostra a importância da refrigeração, quando em ambiente com temperatura de 5°C, o hipoclorito de sódio, após pouco mais de um mês, teve sua concentração de cloro ativo reduzida de 15% para 13% e o de concentração inicial de 13% para 12%, apenas.

Os dados empíricos aqui abordados estão apresentados em detalhes no Anexo I e foram utilizados como base para o modelo matemático associado à degradação do hipoclorito de

sódio, de modo a programar a roteirização do produto levando em consideração os aspectos específicos da sua degradação, aproximando o modelo à realidade.

4.1.5 Principais dados de entrada

Todos os dados de entrada foram obtidos por informações específicas de domínio público, consulta com transportadoras de produtos químicos e de estudos presentes na literatura. O objetivo de exibir uma listagem é facilitar o entendimento posterior da modelagem matemática e os principais dados que são manipulados pelo modelo.

Os custos referentes à frota de carros-tanque, são regidos por contrato de afretamento que podem variar de acordo com o tipo do caminhão e do contrato acertado. Estes custos serão incorporados ao modelo por meio de termos específicos na função objetivo, porém, a programação foi feita de modo a facilitar a alteração destes dados, caso necessário.

Como elementos de entrada, têm-se:

- os clientes a serem servidos pelo centro produtor;
- a demanda dos clientes, restrita a priori pelo excedente da produção;
- os tipos de veículos empregado (capacidade e habilitação de transporte);
- o custo do uso dos carro-tanque alugados;
- prazos de entrega, associados à degradação do hipoclorito, para o modelo de janela de tempo;
- equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio, para o modelo que incorpora sua cinética como restrição do problema;
- caminhos a percorrer (distância e tempo de operação).

A partir dessas informações, o objetivo do planejamento é estabelecer o roteamento de veículos e transporte do produto, conduzindo à minimização do custo da atividade.

4.2 MÉTODO DE SOLUÇÃO

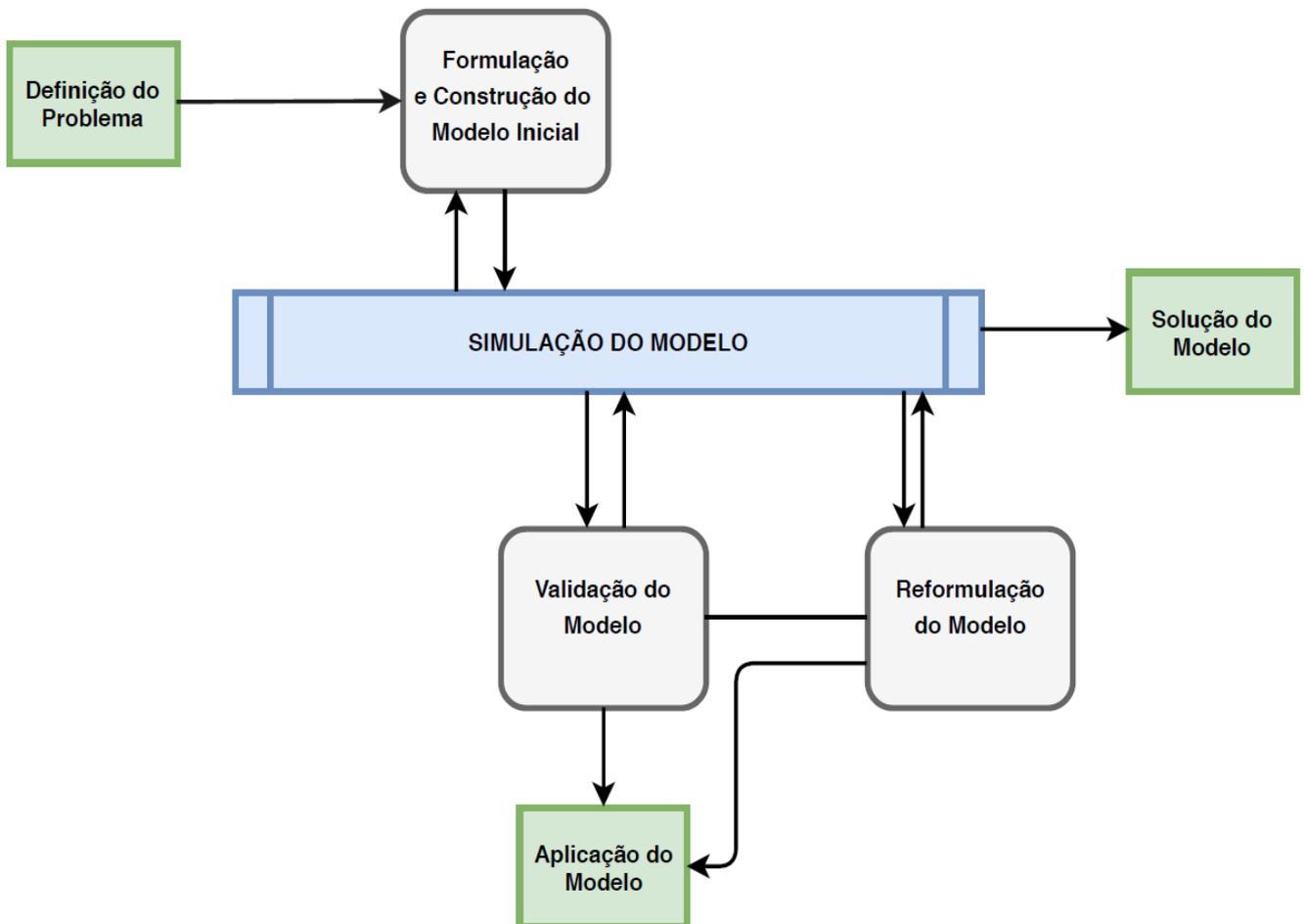
Goldbarg e Luna (2005) caracterizam os problemas de roteamento de veículos pela grande complexidade de resolução, em virtude de uma forte natureza combinatória, o que os enquadra na classe de problemas NP-árduo. Dessa forma, quanto maior o número de nós considerados, o tempo de resolução computacional dos problemas cresce exponencialmente.

Exemplos da utilização de algoritmos exatos para problema combinatórios podem ser encontrados em inúmeros trabalhos da literatura. Alguns exemplos que apresentam abordagem exata para o problema de roteamento de veículos estão listados como segue: Skitt e Levary

(1985); Desrosiers, Soumis e Desrochers (1984) (para o problema de roteamento veículos com janelas de tempo), Cornuejols e Harche (1993); Miller (1995); Augerat (1995); Martinho, Lucena e Maculam (2003).

O processo de modelagem inicia-se com a formulação do problema por meio de variáveis de decisão e suas respectivas relações matemáticas. Posteriormente, a etapa da análise ou dedução, na qual são aplicadas técnicas matemáticas e tecnologia para resolver o modelo matemático e visualizar possíveis conclusões e decisões sugeridas. A etapa subsequente é a da interpretação, na qual são discutidas as conclusões e decisões com relação ao seu alinhamento com o problema real e a possibilidade de tomada de decisões no ambiente real. Por fim, a etapa de avaliação ou julgamento sobre as conclusões obtidas para medir a adequação ao escopo do trabalho. Um resumo do processo de modelagem ou de construção de modelos na ótica operacional, são sugeridos pelo fluxograma da Figura 6 (GOLDBARG; LUNA, 2005; ARANELES et al., 2009; MORABITO; PUREZA, 2010; RODRIGUES, 2014).

Figura 6 – O processo de construção de modelos



Fonte: Adaptado de Goldberg e Luna (2005).

Segundo Morabito e Pureza (2010), o procedimento geral da Pesquisa Operacional envolve, basicamente, as seguintes fases:

1. Definição do problema: inicialmente são definidos o escopo do problema e as decisões e objetivos envolvidos, além do desenho do modelo conceitual. Definem-se, também, as limitações impostas ao modelo e possíveis alternativas de decisão. Para este trabalho, o principal objetivo é definir o problema sob a perspectiva dos tomadores de decisão, valorizando os aspectos mais importantes e descartando aqueles que não apresentam grande impacto nas situações reais;
2. Construção do modelo: nesta fase um modelo matemático é desenvolvido e avaliado, a partir do modelo conceitual e baseado em outros modelos encontrados na literatura de Pesquisa Operacional. Nesta pesquisa em específico, o principal diferencial é implementar uma relação matemática que expresse a degradação do hipoclorito de sódio e aplicá-la nas equações do modelo de roteirização;
3. Solução do modelo: esta etapa é realizada utilizando-se *software* e *hardware* específicos, que são baseados em algoritmos definidos como uma sequência finita e não ambígua de instruções computáveis para solucionar um problema. Para este projeto, conta-se com a estrutura do Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos – LASSOP da Universidade Federal de Alagoas. São aplicados métodos de soluções exatas, disponíveis dentro do sistema de modelagem GAMS (*General Algebraic Modelling Language*), com a utilização dos *solvers* comerciais para resolver os modelos;
4. Validação do modelo: nesta fase o modelo é verificado com relação à representação apropriada do problema, de forma a descrever adequadamente o comportamento do sistema real, diante das hipóteses previamente definidas. Em geral, busca-se a aderência do modelo às regras de negócio explicitadas pelo problema;
5. Implementação da solução: nesta última fase, dá-se uma grande ênfase à tradução dos resultados do modelo em conclusões ou decisões práticas, implementando a solução obtida e validada do modelo dentro do contexto real da organização. Destaca-se que o alcance do escopo deste projeto de mestrado se limita somente ao início desta fase.

4.2.1 General Algebraic Modeling System - GAMS

A linguagem de modelagem GAMS (*General Algebraic Modeling System*) foi utilizada para modificar o modelo em Programação Inteira para as modelagens dos problemas do

Carteiro Chinês Misto e Não-Orientado. A linguagem GAMS é utilizada na Pesquisa Operacional (PO), para o desenvolvimento e otimização de modelos matemáticos lineares e combinatórios, até mesmo em problemas considerados NP-Árduo (SILVA, 2009).

A codificação de modelos ocorre por meio do desenvolvimento das linguagens de modelagem (LMs). Dentre as linguagens de modelagem que se destacaram entre a década de 80 e início da década de 90, podem ser citados: CML (*Conversational Modeling Language*), a LPM (*System for Constructing Linear Programming System*), a LAMP (*Language for Interactive General Optimization*), LINGO (*Language for Interactive General Optimization*) e o GAMS (*General Algebraic Modeling System*). Essas LMs vêm adquirindo maiores significâncias para os modeladores, tendo em vista que os problemas de estudo de caso analisados estão se tornando cada vez mais complexos e estas permitem que os modeladores dediquem cada vez mais tempo para solucionar problemas referentes ao modelo e não à implementação computacional (SILVA, 2009).

As principais vantagens na utilização do GAMS são:

- a) fornecer uma linguagem de alto nível para uma representação compacta de modelos extensos e complexos;
- b) permitir mudanças na especificação dos modelos de forma simples e segura;
- c) permitir relações algébricas enunciadas de forma não ambígua;
- d) permitir descrições de modelos independentes dos algoritmos de solução;
- e) simplificar a preparação de dados de entrada e relatórios de saída e transformar automaticamente os dados para a forma requerida pelos pacotes de programação matemática.

De posse da caracterização geral do problema do transporte do hipoclorito de sódio e entendimento dos principais dados de entrada, bem como meio de solução a ser utilizado, torna-se possível a apresentação dos modelos matemáticos utilizados para abordar o problema proposto por esta pesquisa.

4.3 TOY MODELS

O termo *toy models* é utilizado na Pesquisa Operacional para testes de tamanho reduzido com o objetivo de validar a programação matemática desenvolvida. Portanto, para testar os modelos do fluxo de transporte, do caixeiro viajante e do problema geral de roteamento foram gerados arbitrariamente casos ilustrativos de teste e exemplo, com dados que pudessem fornecer indícios da consistência e correto funcionamento dos modelos iniciais. Nestes testes foram

valorizados os pontos de demanda e o centro-produtor, com o objetivo de verificar o comportamento do modelo levando em consideração as distâncias entre esses nós. Foram considerados custos fictícios associados ao transporte e diretamente proporcionais a quilometragem rodada e também, no caso do modelo geral de roteamento, o custo de transporte também foi relacionado à frota heterogênea. Os casos exemplos foram divididos em três conjuntos, de acordo com cada problema clássico de otimização logística.

Assim, resumindo os experimentos computacionais realizados com os *toy models*, a Tabela 3 traz dados das principais características dos casos testes.

Tabela 3 – Principais características dos casos de implementação dos *toy models*

Exemplo de Teste	Centro produtor	Cidades destino	Tipo do veículo	Variável de decisão
#1 Transporte	2	3	1	1 - Quantidade a ser transportada para a cidade i
#2 TSP	1	3	1	1- Se a cidade i será atendida
#3 VRP	1	3	2	2 - Se a cidade i fará parte da rota com o veículo j

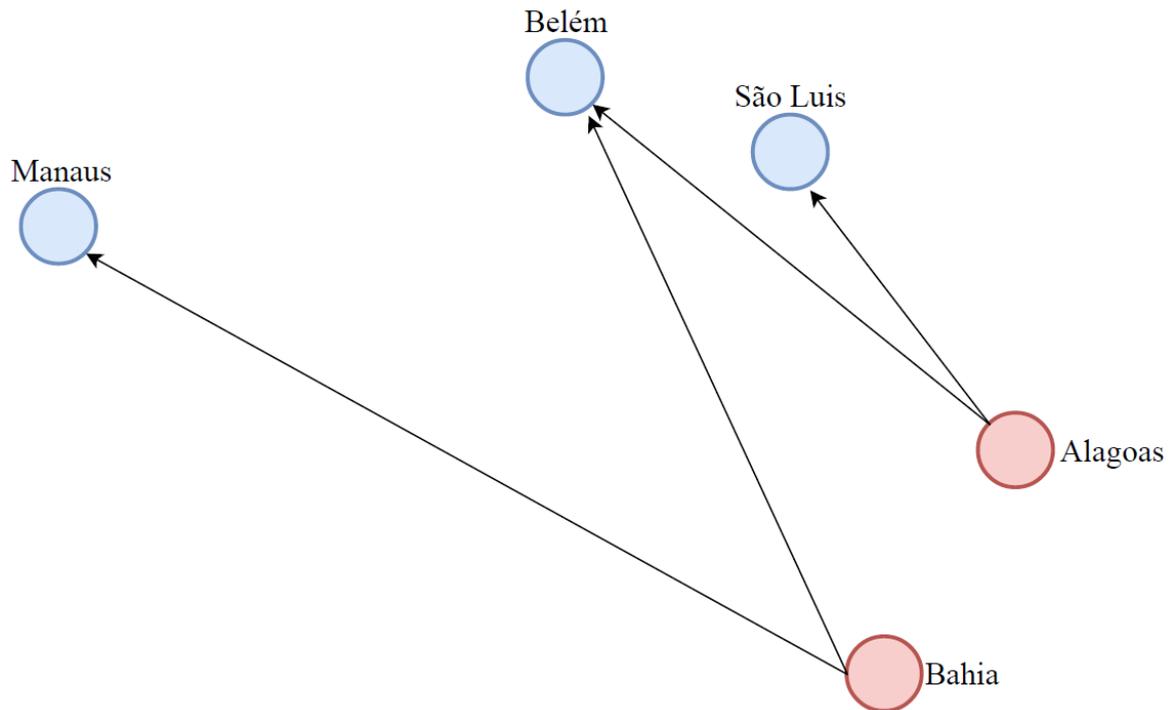
Fonte: Autor (2018)

Para o caso 1, modelo do transporte, são considerados apenas a localização dos nós oferta-demanda, a produção destinada à comercialização para estas regiões e a demanda das cidades que receberão o produto, que foram igualadas ao total de produto destinado a este transporte. Para este problema, foi considerado dois pontos de oferta: Bahia e Manaus e três pontos de demanda: Manaus, Belém e São Luis. Como trata-se de um problema de fluxo de transporte, o tamanho e o tipo da frota não são considerados, portanto, admite-se frota heterogênea.

O custo associado ao transporte foi relacionado à quantidade de quilômetros necessária para o transporte entre os nós e a função objetivo foi minimizar os custos total de transporte. Desta forma, quanto maior a distância, maior o custo. Demais dados de entrada podem ser observados no Apêndice A.

A Figura 7 fornece o resultado gráfico da solução ótima para este caso, onde a tomada de menores distâncias foi o principal fator de escolha do modelo, visto que era o ponto determinante para minimizar o custo da entrega.

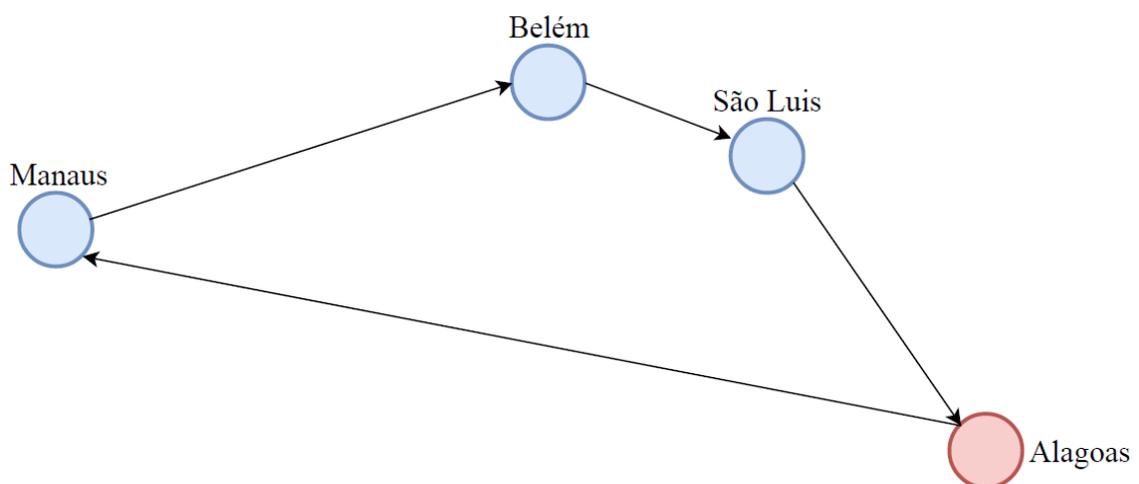
Figura 7 – Resultado gráfico do exemplo 1



Fonte: Autor (2019)

Para o caso 2, modelo do caixeiro viajante, além do considerado no caso 1, o problema é tratado como decisão de tomar ou não um trajeto dentro das possibilidades consideradas. Foi introduzida também a restrição de eliminação de subtours e a função objetivo foi minimizar os custos total de transporte. Não foi considerada a quantidade demandada por cada região. A Figura 8 fornece o resultado gráfico da solução ótima para este caso.

Figura 8 – Resultado gráfico do exemplo 2

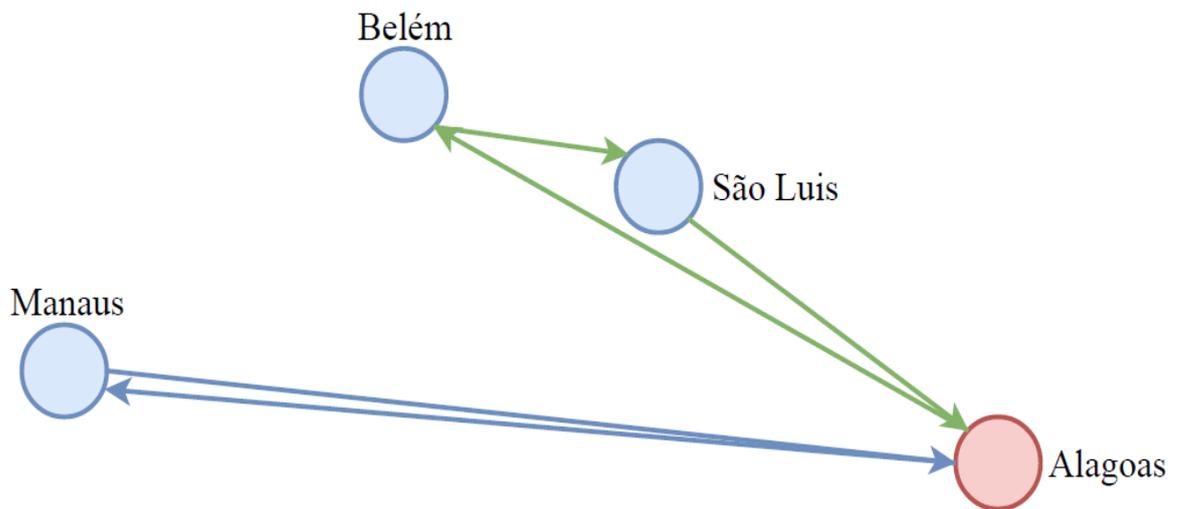


Fonte: Autor (2019)

Para o caso 3, modelo geral de roteamento de veículos, além do considerado no caso 1 e 2, o problema é tratado como problema de frota heterogênea, com diferentes capacidades e decisão de tomar ou não um trajeto dentro das possibilidades consideradas. Demais dados de entrada podem ser observados no Apêndice C.

Foi introduzida também a restrição de eliminação de *subtours* e a função objetivo foi minimizar os custos total de transporte. A Figura 9 fornece o resultado gráfico da solução ótima para este caso, onde a seta azul representa a rota do veículo de capacidade 30 mil litros e a seta verde representa a rota do veículo de capacidade 15 mil litros. As demandas foram ajustadas de modo a validar manualmente o resultado do modelo. O número de veículos pode também ser determinado como variável do modelo e ser determinado com base na demanda ou produção.

Figura 9 – Resultado gráfico do exemplo 3



Fonte: Autor (2019)

Os resultados com os testes 1, 2 e 3 mostram que a construção do modelo e os modelos exemplificados se comporta corretamente, conforme esperado e descrito nos parágrafos anteriores. Todos os problemas testes foram resolvidos otimamente em menos de meio segundo, utilizando o *solver* CPLEX 12.8.0.0.

As soluções ótimas obtidas em cada teste mudaram de forma coerente ao que se esperava com a alteração dos dados de entrada do problema. Os dados fornecidos para o modelo são compostos por dados fictícios e em pequena parte, dados reais. Nesta etapa foi avaliado somente os modelos de roteirização.

A programação e simulações numéricas foram realizadas no software GAMS® versão 25.0, em computador Lenovo Intel Core i7-7500U 2.9GHz e 8GB de memória RAM com sistema operacional Windows 10 Home 64 bits.

5 MODELO MATEMÁTICO

Para este trabalho foram propostos dois modelos, ambos uma extensão do problema clássico de fluxo de transporte e de roteirização de veículos – VRP.

O primeiro modelo se utiliza da estratégia de janelas de tempo, conforme o que é feito nos trabalhos atuais, onde a degradabilidade do produto a ser transportado é fator relevante neste processo. O segundo modelo proposto, por sua vez, agrega em suas restrições, a equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio, tornando-o mais específico e com respostas mais direcionadas para as características do produto químico e variáveis que afetam o seu transporte.

A Figura 10 apresenta um exemplo de representação esquemática do problema abordado, onde o ponto de produção está representado pelo nó de cor vermelha e os pontos de demanda estão representados pelos nós de cor azul. Vale salientar que os modelos propostos possibilitam a inserção de um maior número de nós oferta-demanda.

Figura 10 – Representação esquemática do problema



Fonte: *Google maps*. Adaptado pelo autor (2019)

O modelo matemático que equacione o roteamento do hipoclorito de sódio para a região Norte do Brasil visa fornecer uma ferramenta, fundamentada cientificamente, com o objetivo de avaliar a viabilidade econômica deste procedimento, minimizando os custos do transporte.

Na geração do modelo, faz-se necessário a implementação de uma série de restrições associadas às características da frota heterogênea, dos nós fonte e sumidouro, do modal de transporte, da cinética da degradação do NaClO e dentre outros.

Os modelos formulados para este trabalho são modelos de programação inteira mista. A simulação numérica com os modelos foram realizadas através do *software* de otimização GAMS, que suporta uma série de algoritmos exatos, denominados *solvers*. Para este caso, o *solver* utilizado para solucionar o problema foi o CPLEX.

Nos modelos aqui propostos, as seguintes premissas são feitas:

- i. a vida útil do produto começa quando a produção do lote a ser colocado em um carro-tanque é concluída;
- ii. todas as localizações dos clientes são consideradas no plano 2-D, com a matriz de distância simétrica e conhecida;
- iii. o centro de produção tem uma capacidade fixa que satisfaz, dentro do horizonte de planejamento, a demanda projetada, distribuída igualmente entre os clientes;
- iv. a demanda de cada cliente deve ser satisfeita em uma entrega e a entrega é entrega do tipo carga completa, na qual o carro-tanque retorna à fábrica vazio.

Dado que $N = \{0,1,2,3 \dots, n\}$ é o conjunto de clientes, com 0 sendo o centro produtor e $N' = N \setminus \{0\}$ são os n clientes geograficamente dispersos no plano 2-D. Supõe-se que a frota de caminhões é usada para entregar o produto a partir da fábrica e cada cliente tem uma demanda q_j , $j \in N'$, que deve ser satisfeita dentro do horizonte de planejamento H . Cada caminhão tem uma capacidade finita C , onde $\max_{j \in N'} q_j \leq C \leq \sum_{j=1}^n q_j$ e cada carro-tanque inicia sua rota da fábrica, visita um cliente e retorna para a fábrica.

Para um melhor entendimento, na seção de cada modelo, inicialmente serão apresentados todos os conjuntos, escalares, parâmetros e variáveis utilizadas. Posteriormente serão apresentadas as restrições impostas ao modelo e a função objetivo a ser otimizada.

5.1 MODELO MATEMÁTICO COM JANELA DE TEMPO

Como hipótese simplificadora, admite-se que as janelas de tempo, necessária como restrição que resguarda a entrega do produto com os padrões de qualidade mínimos exigidos, são rígidas.

5.1.1 Conjuntos

- i Conjunto de cidades (nós) de oferta e demanda para distribuição;
- j_i Subconjunto de i composto pelas cidades que demandam do produto;
- v Tipos de veículos (carros-tanque) disponibilizados para o transporte do produto.

5.1.2 Parâmetros

TProduto	Tempo de vida do produto até atingir a especificação mínima de comercialização (dias);
HPlan	Horizonte de planejamento (dias);
QTDNaClO	Quantidade de hipoclorito de sódio a ser transportada (litros);
CAPcarga _v	Capacidade máxima de carga do carro-tanque do tipo v (litros);
CustoFrota _v	Custo de contratação do veículo do tipo v (reais por quilômetro);
Demanda _j	Demanda de hipoclorito de sódio associada ao cliente j (litros);
Distância _{i-j}	Distância média entre a fábrica i e o cliente j (quilômetros);
TViagem _{i-j}	Tempo médio de viagem da fábrica i até o cliente j (dias).

5.1.3 Variáveis

$$x_{ijv} = \begin{cases} 1 & \text{se o caminhão } v \text{ visita o cliente } j \text{ partindo de } i \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} ;$$

$$y_v = \begin{cases} 1 & \text{se o carro – tanque } v \text{ for usado para entrega} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} ;$$

y_v = número inteiro total de veículos do tipo v necessário para a distribuição.

5.1.4 Função objetivo

A função objetivo, a ser minimizada, é dada pela Eq. 22 que representa o custo mínimo necessário para que as demandas sejam satisfeitas levando em consideração custos por: rotas selecionadas, tipo de carro-tanque e distâncias.

$$\text{Minimizar } \sum_{i \in N} \sum_{j \in N} \sum_{v \in N'} (y_v * \text{CustoFrota}_v * \text{Distância}_{ij}) * x_{ijv} \quad (22)$$

5.1.5 Restrições

O somatório da demanda de cada cliente j atendido deve ser menor ou igual ao número total de carros-tanque do tipo v utilizados na distribuição multiplicado pela capacidade de carga de cada tipo de caminhão.

$$\sum_{i \in N} \sum_{j \in N} x_{ijv} * \text{Demanda}_j \leq \text{CAPcarga}_v * y_v \quad \forall v \in N', \text{Demanda}_0 = 0 \quad (23)$$

Cada cliente, em uma rota, deve ser visitado somente uma vez, ou seja, só se chega a um cliente uma única vez e só se parte de um cliente, uma única vez.

$$\sum_{i \in N} \sum_{v \in N'} x_{ijv} = 1 \quad \forall j \in N' \quad (24)$$

$$\sum_{j \in N} \sum_{v \in N'} x_{ijv} = 1 \quad \forall i \in N' \quad (25)$$

A restrição dada pela Eq. 26 assegura que se o carro-tanque v efetuou a entrega no nó j , então ele precisa garantir a continuidade da viagem.

$$\sum_{i \in N} x_{ijv} = \sum_{i \in N} x_{ijv} \quad \forall v, j \in N' \quad (26)$$

A inequação abaixo considera a degradação do hipoclorito de sódio e força sua entrega até no máximo atingir suas especificações comerciais mínimas.

$$\sum_{i \in N} \sum_{j \in N'} x_{ijv} * TViagem_{ij} \leq TProduto \quad \forall v \in N' \quad (27)$$

A restrição dada pela Eq. 28 garante que a distribuição completa, com entrega da carga e retorno do carro-tanque à fábrica seja feita dentro do horizonte de planejamento.

$$\sum_{i \in N} \sum_{j \in N'} x_{ijv} * TViagem_{ij} + x_{ijv} * TViagem_{ij} \leq HPlan \quad \forall v \in N' \quad (28)$$

No modelo aqui proposto, o número de veículos do tipo v necessários para a distribuição foi definido como variável inteira a ser determinada pela solução ótima, como dependente da quantidade de hipoclorito de sódio a ser destinada para a distribuição e demandas das regiões.

$$\sum_{i \in N} \sum_{j \in N'} Demanda_j * x_{ijv} / CAPcarga_v = y_v \quad \forall v \in N' \quad (29)$$

Dado que o problema de distribuição caracteriza-se como um problema de transporte de carga completa, onde o carro-tanque efetua sua entrega e retorna vazio para o centro produtor, as eliminações de *subtour* foram adaptadas conforme Eq. 30 e 31, que garantem que cada rota começa e termina no centro de distribuição.

$$\sum_{i \in N} \sum_{v \in N'} x_{ijv} = 1 \quad \forall j \in N' \quad (30)$$

$$\sum_{j \in N'} \sum_{v \in N'} x_{jiv} = 1 \quad \forall i \in N \quad (31)$$

5.2 MODELO MATEMÁTICO COM EQUAÇÃO CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO

No modelo aqui proposto foi considerado na curva cinética de degradação do hipoclorito de sódio, a faixa temporal que contempla o período necessário para distribuição do produto. Desta forma, o problema continua a caracterizar-se como um problema de programação linear inteira mista.

Como já abordado neste trabalho, a temperatura é um catalisador da reação de degradação do NaClO. Porém, para este estudo, foram utilizadas equações empíricas em temperaturas específicas, não sendo esta uma variável do problema.

5.2.1 Conjuntos

- i Conjunto de cidades (nós) de oferta e demanda para distribuição;
- j_i Subconjunto de i composto pelas cidades que demandam do produto;
- v Tipos de veículos (carros-tanque) disponibilizados para o transporte do produto.

5.2.2 Parâmetros

- $C_{inicial}$ Concentração inicial do hipoclorito de sódio (em g/L);
- k_{tx} Constante cinética de degradação do hipoclorito de sódio;
- QTD_{NaClO} Quantidade de hipoclorito de sódio a ser transportada (litros);
- CAP_{carga_v} Capacidade máxima de carga do carro-tanque do tipo v (litros);
- $Custo_{frota_v}$ Custo de contratação do veículo do tipo v (reais por quilômetro);
- $Demanda_j$ Demanda de hipoclorito de sódio associada ao cliente j (litros);
- $Distância_{i-j}$ Distância média entre a fábrica i e o cliente j (quilômetros);
- $TViagem_{i-j}$ Tempo médio de viagem da fábrica i até o cliente j (dias);
- $Venda_{NaClO}$ Preço médio de venda do hipoclorito de sódio quando dentro da especificação padrão (em reais).

5.2.3 Variáveis

$$x_{ijv} = \begin{cases} 1 & \text{se o caminhão } v \text{ visita o cliente } j \text{ partindo de } i \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} ;$$

y_v = número inteiro total de veículos do tipo v necessário para a distribuição;

$preco_{venda_{ij}}$ = preço de venda sugerido para o NaClO fora da especificação padrão;

$CFinal_{ij}$ = concentração em que o produto chega no cliente j partindo da fábrica i .

5.2.4 Função objetivo

A função objetivo, a ser minimizada, é dada pela Eq. 32 que objetiva minimizar os custos totais de distribuição do hipoclorito de sódio, levando em consideração as distâncias a serem percorridas e a heterogeneidade da frota.

$$\text{Minimizar } \sum_{i \in N} \sum_{j \in N} \sum_{v \in N'} (y_v * \text{CustoFrota}_v * \text{Distância}_{ij}) \quad (32)$$

5.2.5 Restrições

As restrições gerais para o problema de roteirização e transporte são as mesmas já descritas no modelo anterior, dadas pela sequência das Eq. 23 a 26 e Eq. 29 a 31, onde são excluídas as restrições associadas à janela de tempo, substituídas neste momento pela equação linearizada da cinética de degradação do hipoclorito de sódio. Além desta, são acrescentadas também equações para as variáveis de sugestão de preço de venda para o produto, caso fora da especificação mínima e para a variável que determina a concentração final do NaClO após concluído o transporte e entregue ao cliente. Estas últimas estão explicitadas como segue.

A Eq. 33 foi determinada para propor uma sugestão de preços de venda, caso, a depender da concentração inicial do produto, o mesmo chegue ao cliente j fora da especificação comercialmente padrão. É uma forma de, ainda assim, fornecer uma ferramenta de análise de viabilidade de distribuição do produto em concentrações inferiores a 13% de cloro ativo.

$$\text{precovenda}_{ij} = \text{CFinal}_{ij} * \frac{\text{VendaNaClO}}{110} \quad \forall i, j \in N \quad (33)$$

Com o intuito de apropriar ao problema de roteirização a especificidade da degradação do hipoclorito de sódio, no modelo matemático foi incorporado a equação cinética de degradação do produto, associado as rotas e ao tempo de viagem necessário para cada entrega, de modo a determinar a concentração final ao qual chega o produto químico para o cliente j . A Eq. 33 e 34 foram obtidas através dos dados empíricos referenciados na metodologia.

Para obter uma equação linear, foi observado o comportamento gráfico da degradação do hipoclorito e, na faixa de nove dias, tempo máximo de viagem, foi observado que a degradação em função do tempo poderia ser aproximada para uma cinética de ordem zero. Estes dados e suas manipulações podem ser observadas no Apêndice D.

$$\sum_{v \in N'} x_{ijv} * \text{TViagem}_{ij} * ktx + \sum_{v \in N'} \text{CInicial} * x_{ijv} = \text{CFinal}_{ij} \quad \forall i, j \in N \quad (34)$$

6 RESULTADOS

Os modelos aqui desenvolvidos permitem a manipulação de algumas condições, em ambos, pode-se variar a quantidade de nós oferta-demanda, bem como número de rotas e demanda a ser ofertada e distribuída; a frota e suas variáveis, como tipo de carros-tanque, capacidades e custos de operação. As restrições associadas à degradabilidade do hipoclorito de sódio, tanto no uso da janela de tempo, como com a implementação da equação cinética de degradação, foram formuladas a partir de dados obtidos empiricamente que também podem ser alterados para diferentes temperaturas, concentrações e especificidades. Em síntese, todos os dados de entrada podem ser modificados, testados e avaliados.

Neste trabalho foi utilizado um cenário fictício onde as rotas iniciam em Maceió e têm como possibilidades de destino: São Luis, Belém e Manaus. Este último, envolvendo, além do transporte rodoviário, transporte de balsa. A frota é do tipo heterogênea e o número de carros tanques, uma variável a ser determinada pelo modelo, a depender da quantidade de produto disponibilizado para comercialização. As características da frota são apresentadas na Tabela 4, como segue.

Tabela 4 – Características da frota heterogênea quanto a sua capacidade

Tipo do carro-tanque	Capacidade de carga (em mil litros)	Custo (em R\$/km)
Tipo I	15	50
Tipo II	30	55

A matriz de distâncias média em quilômetros entre os nós é dado pela Tabela 5. As distâncias foram estimadas com base em dados obtidos da plataforma do Google Maps, serviço de pesquisa e visualização de mapas e imagens de satélite da Terra gratuito, modal rodoviário. Os tempos de viagem associados, em dias, são apresentados na Tabela 6, ambas as matrizes são simétricas. Para determinar o tempo de viagem entre os nós, uma transportadora de produtos químicos que realiza o mesmo tipo de serviço foi consultada de modo que os valores utilizados nas simulações numéricas fossem os mais próximos de uma situação real.

Tabela 5 – Matriz de distâncias médias, em quilômetros, entre as cidades

	Maceió	Belém	São Luis	Manaus
Maceió	0	1650	2100	4700
Belém	1650	0	600	3600
São Luis	2100	600	0	3050
Manaus	4700	3600	3050	0

Fonte: *Google Maps*. Adaptado pelo autor (2019)

Tabela 6 – Matriz de tempo, em dias, de viagem entre as cidades

	Maceió	Belém	São Luis	Manaus
Maceió	0	3	4	9
Belém	3	0	1	8,5
São Luis	4	1	0	8
Manaus	9	8,5	8	0

Fonte: Symbolos Transportadora. Adaptado pelo autor (2019)

No que diz respeito às temperaturas, como os dados relacionados ao hipoclorito de sódio são dados experimentais de trabalhos da revisão bibliográfica, utilizou-se períodos de janela de tempo e equações cinéticas obtidas com temperaturas de 30° C, para concentração de 10% de cloro ativo e 35° C, para concentração de 13% de cloro ativo. Para determinar se estas temperaturas são coerentes, no contexto do problema, foi realizada uma análise de médias e máximas de temperaturas nas regiões do que este trabalho contempla e os valores estão de acordo com os valores abordados para os dados utilizados nas simulações numéricas.

Para obtenção dos resultados e validação dos modelos, foram propostos alguns cenários. Em todos eles, foram mantidas: a quantidade a ser distribuída de hipoclorito de sódio com horizonte de planejamento de uma semana (dado de 420 mil litros), os nós oferta-demanda e as características da frota descritas na metodologia. Devido às características da distribuição, onde o transporte deve ser feito com entrega de carga completa, foram determinadas as 3 (três) rotas possíveis para cada cliente (São Luis, Belém e Manaus), todos com origem em Maceió.

A programação e simulações numéricas foram realizadas no *software* GAMS® versão 25.0, em computador Lenovo Intel Core i7-7500U 2.9GHz e 8GB de memória RAM com sistema operacional Windows 10 Home 64 bits.

No cenário I, foi utilizado o modelo com janelas de tempo, onde o tempo de vida útil do produto foi obtido de dados empíricos para a concentração comercial de 13% de cloro ativo. Ainda utilizando o modelo com janelas de tempo, um Cenário II foi avaliado, com distribuição do produto com concentração inicial de 10% de cloro ativo. Este modelo em específico, minimiza o custo de distribuição e fornece como respostas se a entrega é ou não efetuada, restrita à condição de o hipoclorito de sódio chegar ao cliente com concentração mínima de 110 g/L de cloro ativo, o tipo de carro-tanque a ser utilizado e o número total de caminhões necessários para atender as demandas igualmente distribuídas.

A partir destes dados, utilizando o modelo descrito nas Equações 22 a 31, implementado na linguagem GAMS, obteve-se como solução os dados apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultado da distribuição de hipoclorito de sódio para a programação com janela de tempo

Cenário	Concentração inicial de cloro ativo (%)	Origem		Destino	
		Maceió	São Luis	Belém	Manaus
I	13%	1	1	1	1
II	10%	1	1	1	0

Fonte: Autor (2019)

Com a demanda distribuída igualmente entre as cidades de destino, em ambos os cenários, o número total de carros-tanques determinado pelo modelo foi de 14 veículos, todos do tipo II, com capacidade de transporte de 30 mil litros de hipoclorito de sódio. Para o cenário II, com concentração inicial de 10%, a rota de Maceió para Manaus não foi selecionada por não atender à restrição de concentração mínima de comercialização na chegada ao cliente.

Para avaliar a resposta do modelo quanto à heterogeneidade da frota, fixou-se que, para a distribuição, deveria ser utilizado ambos os tipos de carro-tanque. Foi avaliada a distribuição padrão com concentração de 13%, em um cenário III, utilizando o modelo de janela de tempo. Os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8– Resultados para o modelo matemático com janelas de tempo para avaliação da resposta do modelo quanto ao tipo da frota

Cenário	Concentração inicial de cloro ativo (%)	Rota	Número de veículos	Capacidade do veículo
III	13%	Maceió – São Luis	4	30 mil litros
		Maceió - Belém	4	30 mil litros
		Maceió - Manaus	10	15 mil litros

Fonte: Autor (2019)

Para o cenário III, a demanda foi condicionada à função objetivo de minimizar o custo da distribuição, diretamente associada a frota e seus custos associados.

Para os experimentos computacionais realizados com o segundo modelo, foi, primeiramente, mantidas as mesmas condições dos cenários I e II, com a diferença de que o modelo fornece como resposta a concentração final do produto ao chegar ao cliente, com base na equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio, substituindo a restrição da entrega somente quando respeitada uma concentração final mínima, deste modo, todas as entregas são efetuadas. Desta forma, os cenários IV e V, para concentração inicial de 13% e 10%, respectivamente, que apresentam resultados para simulações com o segundo modelo, conforme Tabela 7, dão informações mais precisas sobre a condição do hipoclorito de sódio que chega ao cliente. A concentração final é dada em g/L.

Vale salientar que o modelo que utiliza a concentração cinética de degradação do hipoclorito de sódio incorporada às restrições matemáticas é uma continuidade e melhoria do modelo de roteirização com janelas de tempo, largamente utilizado na literatura para distribuição de produtos degradáveis e/ou perecíveis. As restrições básicas dos modelos de fluxo de transporte e roteirização são as mesmas, visto que as especificidades, no que diz respeito ao transporte, permanecem idênticas em ambos os modelos.

A partir destes dados, utilizando o modelo descrito Eq. 23 a 26 e Eq. 29 a 31, 33 e 34, implementado na linguagem GAMS, obteve-se como solução os dados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9– Resultados para o modelo matemático com cinética de degradação do hipoclorito de sódio com avaliação da resposta do modelo para concentração final

Cenário	Concentração inicial de cloro ativo (%)	Rota	Concentração final de cloro ativo (em g/L)
IV	13%	Maceió – São Luis	138,896
		Maceió - Belém	134,102
		Maceió - Manaus	110,129
V	10%	Maceió – São Luis	115,005
		Maceió - Belém	111,520
		Maceió - Manaus	94,095

Fonte: Autor (2019)

Em ambos os cenários, as demandas também foram novamente distribuídas igualmente entre as regiões e o número total de veículos tanto no cenário III, como no cenário IV, foi de 14 veículos de capacidade de carga de 30 mil litros.

Com base nos resultados obtidos para o modelo que contempla a equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio, foi possível observar que, mantendo o formato de distribuição já efetuado comercialmente, de concentração inicial de 13%, o produto chega ao cliente dentro das especificações de venda, valendo ressaltar que, na distribuição para Manaus, com base nos dados experimentais utilizados, o hipoclorito chega dentro do seu limite mínimo de concentração de cloro ativo.

Para concentração inicial de 10% de cloro ativo, os resultados apresentados mostram entrega, dentro das especificações para São Luis e Manaus, porém, também bastante próximos do limite mínimo de 110 g/L e, para Manaus, o hipoclorito, de acordo com a equação cinética empírica, chega ao cliente fora da especificação mínima admitida.

Uma outra possibilidade considerada para este trabalho, seria avaliar a venda do hipoclorito de sódio, mesmo quando abaixo das especificações de concentração mínima comercializadas atualmente, de 110g/L de cloro ativo, ressaltando que o interesse comercial da

distribuição é destinado para produção de alvejantes com concentração de 2-3% de cloro ativo, sendo, portanto, ainda uma distribuição comercialmente viável. A função objetivo permanece a de minimizar os custos de distribuição e, a demanda foi redistribuída de modo que se venda uma maior quantidade para as regiões onde o preço de venda do produto é superior. Como dado de preço de venda, foi considerado um valor médio de R\$ 500,00 a tonelada do produto, quando dentro da especificação mínima e ajustável dentro do modelo. O preço proposto foi estipulado conforme a Eq. 33. Para a situação descrita, foi analisada a distribuição com concentração inicial de 10% de cloro ativo, num cenário VI e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10– Resultados para o modelo matemático com cinética de degradação do hipoclorito de sódio com avaliação do modelo para o preço de venda do produto

Cenário	Concentração inicial de cloro ativo (%)	Rota	Concentração final de cloro ativo (em g/L)	Preço de venda proposto para o NaClO (R\$ por tonelada)
VI	10%	Maceió – São Luis	115,005	500
		Maceió - Belém	111,520	500
		Maceió - Manaus	94,095	427,705

Fonte: Autor (2019)

Com base nas respostas das simulações computacionais com os modelos, o modelo matemático proposto mostra-se como uma ferramenta que possibilita uma avaliação muito mais crítica acerca da distribuição do hipoclorito de sódio para centros consumidores distantes do centro de produção. O problema de otimização, buscou minimizar os custos de distribuição, incluindo o dimensionamento da frota para uma determinada produção, avaliar as condições do produto, quando à sua degradabilidade e, com isso, fornecer uma base de suporte para tomada de decisões.

7 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi abordada a problemática da degradação do hipoclorito de sódio durante seu transporte, para fins de comercialização, de modo a propor, através de um modelo matemático, uma ferramenta para avaliação da viabilidade de venda deste produto em locais com relativa distância das indústrias cloro-soda, produtoras do NaClO.

A partir de uma consistente revisão bibliográfica, foram estudados os principais modelos de otimização de transporte, incluindo os que abordam restrições que consideram o tempo de vida útil do produto. Com esta base, desenvolveu-se, a priori, um modelo matemático utilizando como artifício de programação o uso de janelas de tempo para restringir as especificações mínimas de qualidade do produto na chegada ao cliente e, de forma mais específica, desenvolveu-se um segundo modelo de roteirização de veículos, onde a degradabilidade do hipoclorito de sódio e sua concentração final são obtidas na programação através da própria equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio.

Os modelos propostos foram implementados no *software* de otimização GAMS e, através de estudos de caso, os modelos e suas respostas puderam ser testados e validados, apresentando resultados consistentes, conforme o esperado.

Os estudos de caso abordaram uma comparação entre o modelo com janelas de tempo e o modelo com a equação cinética de degradação, obtendo respostas coincidentes, no que diz respeito às regiões onde o produto chegaria dentro do padrão de qualidade atual vigente. Os dados utilizados para tal, foram dados empíricos da literatura para concentrações de 13% e 10% de cloro ativo. Também foram avaliadas a consistência das restrições clássicas do problema de roteirização, como a frota, a movimentação dos veículos e capacidade do carro-tanque e, no modelo final proposto, com a equação cinética imposta na programação, foi avaliado também as concentrações finais que o produto chega em seus três pontos de destino final propostos, sendo os resultados condizentes com todos os cenários avaliados e dentro do esperado para as condições impostas.

A revisão bibliográfica feita, o estudo dos modelos de otimização combinatória e a avaliação específica para o produto químico com sua cinética de degradação dentro do modelo matemático de otimização trouxeram à tona a importância de propor ferramentas de suporte a decisões de interesse industrial muito mais exatas e embasadas cientificamente, fazendo com que vantagens possam ser avaliadas e utilizadas em prol de decisões com maior qualidade e consistência.

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- O estudo da viabilidade do transporte do hipoclorito de sódio em diferentes modais de transporte;
- A determinação de equações cinéticas de degradação para concentrações de cloro ativo inferiores a 10%, de modo a analisar o comportamento do modelo com um maior número de cenários e avaliar a viabilidade da comercialização de hipoclorito de sódio com médias e baixas concentrações de cloro ativo;
- Criação de um aplicativo para a utilização dessa metodologia de forma mais automatizada e com uma interface mais simples.

8 REFERÊNCIAS

ABICLOR, **Anuário Estatístico**. Associação Brasileira da Indústria de Álcalis Cloro e Derivados (ABICLOR), São Paulo, SP, 2017.

ABIPLA, **Relatório Anual**. Associação Brasileira da de Indústrias de Limpeza e Afins. São Paulo, SP, 2017.

ABREU, L.C. **Um modelo matemático para o problema de coleta de óleo**. Tese (Doutorado) – Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica, Unicamp, Campinas, 2016.

ADAM, Luke C.; GORDON, Gilbert. Hypochlorite ion decomposition: effects of temperature, ionic strength, and chloride ion. **Inorganic chemistry**, v. 38, n. 6, p. 1299-1304, 1999.

AKKERMAN, RENZO; FARAHANI, POORYA; GRUNOW, MARTIN. Quality, safety and sustainability in food distribution: a review of quantitative operations management approaches and challenges. **Or Spectrum**, v. 32, n. 4, p. 863-904, 2010.

ANDRADE, A.G. **Avaliação do efeito de contaminantes ferro e níquel no processo de degradação do hipoclorito de sódio**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFAL, Maceió, 2013.

ARENALES; V. ARMENTANO; R. MORABITO; H. YANASSE. **Pesquisa Operacional para Cursos de Engenharia**, Editora Campus / Elsevier, 2007.

BALDACCI, R. & MINGOZZI, A. A unified exact method for solving different classes of vehicle routing problems. **Mathematical Programming**, 120(2):347—380, 2007.

BALDACCI, ROBERTO; MINGOZZI, ARISTIDE; ROBERTI, ROBERTO. Recent exact algorithms for solving the vehicle routing problem under capacity and time window constraints. **European Journal of Operational Research**, v. 218, n. 1, p. 1-6, 2012.

BALLOU, Ronald H. Unresolved issues in supply chain network design. **Information Systems Frontiers**, v. 3, n. 4, p. 417-426, 2001

BASRANI, BETTINA R. et al. Interaction between sodium hypochlorite and chlorhexidine gluconate. **Journal of endodontics**, v. 33, n. 8, p. 966-969, 2007.

BERTRAND, J. W. M.; FRANSOO, J. C. Modelling and simulation. In: Karlson, C. **Researching Operations Management**. NY, Routledge, p. 256-306, 2009.

BERTRAND, J. W. M.; FRANSOO, J. C. Modelling and simulation: operations management research methodologies using quantitative modeling. **International Journal of Operations & Production Management**, v. 22, n. 2, p. 241-264, 2002.

BODIN, L. D.; GOLDEN, B.; ASSAD, A.; BALL, M. Routing and Scheduling of vehicles and crews: The state of the art. **Computers and Operations Research**, v. 10, n. 2, 1983.

BRASKEM S. A., **Folha de Dados de Hipoclorito de Sódio**, n. 1, Rev. 4, 2004.

BREJON, S. R. C.; BELFIORE, P. P. A importância do enfoque sistêmico para problemas de roteirização de veículos. **Revista pesquisa e desenvolvimento engenharia de produção**. N. 5, p. 64-86, 2006.

BUR BURKARD, RAINER E. Travelling salesman and assignment problems: A survey. In: **Annals of Discrete Mathematics**. Elsevier, 1979. p. 193-215.

BYSTRÖM, ANDERS; CLAEISSON, ROLF; SUNDQVIST, GÖRAN. The antibacterial effect of camphorated paramonochlorophenol, camphorated phenol and calcium hydroxide in the treatment of infected root canals. **Dental Traumatology**, v. 1, n. 5, p. 170-175, 1985.

CAMPELLO, RUY EDUARDO; MACULAN, NELSON. **Algoritmos e heurísticas**. Editora da Universidade Federal Fluminense, 1994

CHEN, HUEY-KUO; HSUEH, CHE-FU; CHANG, MEI-SHIANG. Production scheduling and vehicle routing with time windows for perishable food products. **Computers & Operations Research**, v. 36, n. 7, p. 2311-2319, 2009.

COUNCIL OF SUPPLY CHAIN MANAGEMENT PROFESSIONALS (CSCMP). **Glossary of terms – logistics**, p. 117, 2015.

DANTZIG, GEORGE B.; RAMSER, JOHN H. The truck dispatching problem. **Management science**, v. 6, n. 1, p. 80-91, 1959.

DANTZIG, GEORGE; FULKERSON, RAY; JOHNSON, SELMER. Solution of a large-scale traveling-salesman problem. **Journal of the operations research society of America**, v. 2, n. 4, p. 393-410, 1954.

DE KEIZER, MARLIES et al. Logistics network design for perishable products with heterogeneous quality decay. **European Journal of Operational Research**, v. 262, n. 2, p. 535-549, 2017.

DE KEIZER, MARLIES et al. Logistics network design for perishable products with heterogeneous quality decay. **European Journal of Operational Research**, v. 262, n. 2, p. 535-549, 2017.

DE MOURA, CARMEM DOLORES V. SOARES et al. Disinfection of irreversible hydrocolloid impressions with sodium hypochlorite steam: Assessment of antimicrobial efficacy. **Revista Odonto Ciência**, v. 25, n. 2, p. 182-187, 2010.

DESROCHERS, MARTIN; LENSTRA, JAN KAREL; SAVELSBERGH, MARTIN WP. A classification scheme for vehicle routing and scheduling problems. **European Journal of Operational Research**, v. 46, n. 3, p. 322-332, 1990.

DEVAPRIYA, PRIYANTHA; FERRELL, WILLIAM; GEISMAR, NEIL. Integrated production and distribution scheduling with a perishable product. **European Journal of Operational Research**, v. 259, n. 3, p. 906-916, 2017.

EKSIOGLU, BURAK; VURAL, ARIF VOLKAN; REISMAN, ARNOLD. The vehicle routing problem: A taxonomic review. **Computers & Industrial Engineering**, v. 57, n. 4, p. 1472-1483, 2009.

- ENOMOTO, L. M. E LIMA, R.S. Análise da distribuição física e roteirização em um atacadista. **Produção**, v. 17, n. 1, p. 094-108, 2007.
- FERNANDES, E.; GLÓRIA, A.M.S.; GUIMARÃES, B.A. O setor de cloro-sodo no Brasil e no mundo. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 29, p. 279-320, 2009
- FISHER, MARSHALL L.; JAIKUMAR, RAMCHANDRAN. A generalized assignment heuristic for vehicle routing. **Networks**, v. 11, n. 2, p. 109-124, 1981.
- FOERSTER, F.; DOLCHP, Z. **Elektrochem.** 23: 137, 1917
- FUKASAWA, RICARDO et al. Robust branch-and-cut-and-price for the capacitated vehicle routing problem. **Mathematical programming**, v. 106, n. 3, p. 491-511, 2006.
- GAO, FEI et al. Effects of sodium hypochlorite on structural/surface characteristics, filtration performance and fouling behaviors of PVDF membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 519, p. 22-31, 2016.
- GARCIA, J. M.; LOZANO, S.; CANCA, D. Coordinated scheduling of production and delivery from multiple plants. **Robotics and Computer-Integrated Manufacturing**, v. 20, n. 3, p. 191-198, 2004.
- GAREY, MICHAEL R.; JOHNSON, DAVID S. **Computers and intractability: a guide to NP-completeness.** 1979.
- GENDREAU, MICHEL; LAPORTE, GILBERT; SÉGUIN, RENÉ. Stochastic vehicle routing. **European Journal of Operational Research**, v. 88, n. 1, p. 3-12, 1996.
- GOLDBARG, M. C., LUNA, H.P.L., **Otimização Combinatória e Programação Linear.** 2.ed. – Rio de Janeiro: Elsevier, 2005
- GOLDEN, BRUCE L.; MAGNANTI, THOMAS L.; NGUYEN, HIEN Q. Implementing vehicle routing algorithms. **Networks**, v. 7, n. 2, p. 113-148, 1977.
- GOLDEN, BRUCE L.; RAGHAVAN, SUBRAMANIAN; WASIL, EDWARD A. (Ed.). **The vehicle routing problem: latest advances and new challenges.** Springer Science & Business Media, 2008.
- GOULART JÚNIOR, R. **Custeio e Precificação no ciclo de vida das empresas.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSC, Florianópolis, 2000.
- H&C. Revista Household and Cosmetics. **Segmentação direciona crescimento em alvejantes.** v 3, n 43, 2007.
- HAND, RONALD E.; SMITH, MICHAEL L.; HARRISON, John W. Analysis of the effect of dilution on the necrotic tissue dissolution property of sodium hypochlorite. **Journal of endodontics**, v. 4, n. 2, p. 60-64, 1978
- HASHIZUME, LINA NAOMI; HOSCHARUK, MURILO FERNANDES; MOREIRA, MAURÍCIO JOSÉ SANTOS. Effect of affordable disinfectant solutions on *Candida albicans*

- adhered to acrylic resin for dental prosthesis. **RGO-Revista Gaúcha de Odontologia**, v. 63, n. 3, p. 309-314, 2015.
- HSU, CHAUG-ING; HUNG, SHENG-FENG; LI, HUI-CHIEH. Vehicle routing problem with time-windows for perishable food delivery. **Journal of food engineering**, v. 80, n. 2, p. 465-475, 2007.
- HURTER, ARTHUR P.; VAN BUER, MICHAEL G. The newspaper production/distribution problem. **Journal of Business Logistics**, v. 17, n. 1, p. 85, 1996
- HWANG, HEUNG-SUK. Heuristic transporter routing model for manufacturing facility design. **Computers & Industrial Engineering**, v. 46, n. 2, p. 243-251, 2004.
- JEANSONNE, MICHAEL J.; WHITE, ROBERT R. A comparison of 2.0% chlorhexidine gluconate and 5.25% sodium hypochlorite as antimicrobial endodontic irrigants. **Journal of Endodontics**, v. 20, n. 6, p. 276-278, 1994.
- KARD, RAINER E.; FINCKE, ULRICH. Probabilistic asymptotic properties of some combinatorial optimization problems. **Discrete Applied Mathematics**, v. 12, n. 1, p. 21-29, 1985.
- KARP, RICHARD M. On the computational complexity of combinatorial problems. **Networks**, v. 5, n. 1, p. 45-68, 1975.
- KOURDE-HANAFI, YAMINA et al. Influence of PVP content on degradation of PES/PVP membranes: Insights from characterization of membranes with controlled composition. **Journal of membrane science**, v. 533, p. 261-269, 2017.
- LISTER, M. W. Decomposition of sodium hypochlorite: the uncatalyzed reaction. **Canadian journal of chemistry**, v. 34, n. 4, p. 465-478, 1956
- LOPES, A.C.O. **Estudo da degradação do hipoclorito de sódio com níquel metálico**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, 2006.
- M. R. GAREY, D. S. JOHNSON AND H. C. SO. An application of graph coloring to printed circuit testing. 16th **Annual Symposium on Foundations of Computer Science**, vol. 00, no., pp. 178-183, 1975.
- MAGNANTI, T.; AHUJA, R.; ORLIN, J. Network flows: theory, algorithms, and applications. **Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ**, 1993.
- MELAMED, BENJAMIN; WHITT, WARD. On arrivals that see time averages. **Operations Research**, v. 38, n. 1, p. 156-172, 1990.
- MEREDITH, J.R., RATURI, A., AMOAKO-GYAMPAH, K., KAPLAN, B. Alternative research paradigms in operations. **J. Operations Manage.** 8 (4), 297–326, 1989.
- MILLER, CLAIR E.; TUCKER, ALBERT W.; ZEMLIN, RICHARD A. Integer programming formulation of traveling salesman problems. **Journal of the ACM (JACM)**, v. 7, n. 4, p. 326-329, 1960.

MORABITO, R.; PUREZA, V. Modelagem e simulação. In: CAUCHICK MIGUEL, P.A.C. et al. **Metodologia de pesquisa em engenharia de produção e gestão de operações**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2010

MORTIMER, E. F.; MACHADO, A.H. **Química**. 2. ed. – São Paulo: Scipione, 2013.

NARUO, M. K. O. **Estudo do consórcio entre municípios de pequeno porte para disposição final de Resíduos Sólidos Urbanos, utilizando Sistemas de Informação Geográficos**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, 2003.

NICOLETTI, M.A.; SIQUEIRA, E. L.; BOMBANA, A. C.; OLIVEIRA, G.G. Shelf-life of a 2.5% sodium hypochlorite solution as determined by Arrhenius equation. **Braz. Dent. J.** vol.20 no.1 Ribeirão Preto, 2009.

OSVALD, ANA; STIRN, LIDIJA ZADNIK. A vehicle routing algorithm for the distribution of fresh vegetables and similar perishable food. **Journal of food engineering**, v. 85, n. 2, p. 285-295, 2008.

PAPADIMITRIOU, C.; STEIGLITZ, KENNETH. **Combinatorial Optimization Algorithms and Optimization.**, New Jersey, v. 1, n. 9, p. 82, 1982.

PINTO, T.C.F. **Avaliação da degradação de cloro ativo em hipoclorito de sódio**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biológica, Universidade do Minho, Braga, 2014.

PISKIN, B.; TUKUN, M. Stability of various sodium hypochlorite solutions. **J Endod**, v. 21, n.5, p. 253-5, May. 1995.

POWELL, General Information Handbook: **Sodium Hypochlorite**. Powell Fabrication & Manufacturing Inc. 2002.

RADHARAMANAN, R.; CHOI, L. I. A branch and bound algorithm for the travelling salesman and the transportation routing problems. **Computers & Industrial Engineering**, v. 11, n. 1-4, p. 236-240, 1986.

RAMÍREZ-BOMMER, C. et al. Estimated depth of apatite and collagen degradation in human dentine by sequential exposure to sodium hypochlorite and EDTA: a quantitative FTIR study. **International endodontics Journal**, v. 51, n. 4, p. 469-478, 2018.

REINELT, GERHARD. **The traveling salesman: computational solutions for TSP applications**. Springer-Verlag, 1994.

RESENDE, R. S.; COELHO, R. D.; PIEDADE, S.M.S. Eficiência da cloração da água de irrigação no tratamento de gotejadores com entupimento de causa biológica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 4, n. 3, p. 382-389, 2000.

RODRIGUES, V. P. **Uma abordagem de otimização para programação e roteirização de navios: um estudo de caso na indústria petrolífera**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSCar, São Carlos, 2014.

RONG, AIYING; AKKERMAN, RENZO; GRUNOW, MARTIN. An optimization approach for managing fresh food quality throughout the supply chain. **International Journal of Production Economics**, v. 131, n. 1, p. 421-429, 2011.

SENIA, E. STEVE; MARSHALL, F. JAMES; ROSEN, SAMUEL. The solvent action of sodium hypochlorite on pulp tissue of extracted teeth. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology and Oral Radiology**, v. 31, n. 1, p. 96-103, 1971.

SHINDE, U. S.; PUJARI, K. H.; SHEDGE, M.S. Effect of Sodium Hypochlorite on Chemical Composition of Graded Mango. **Advanced Agricultural Research & Technology Journal**, v. 1, n. 1, 2017.

SHREVE, R.N. & BRINK Jr, J.A. **Indústrias de Processos Químicos** - 4^a ed. Guanabara Koogan, S.A. Rio de Janeiro, 1980.

SILVA, F.A.V. **Um Algoritmo Genético para o Problema de Roteamento de Veículos com Janela de Tempo Aplicado na Distribuição de Serviços de Telecomunicação**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Logística e Pesquisa Operacional, UFC, Fortaleza, 2016.

SIQUEIRA JR, JOSÉ F. et al. Chemomechanical reduction of the bacterial population in the root canal after instrumentation and irrigation with 1%, 2.5%, and 5.25% sodium hypochlorite. **Journal of endodontics**, v. 26, n. 6, p. 331-334, 2000.

SIRTES, GEORGE et al. The effects of temperature on sodium hypochlorite short-term stability, pulp dissolution capacity, and antimicrobial efficacy. **Journal of Endodontics**, v. 31, n. 9, p. 669-671, 2005.

SIZENEVA, I. P.; KONDRASHOVA, N. B.; VAL'TSIFER, V. A. Spontaneous decomposition of industrially manufactured sodium hypochlorite solutions. **Russian journal of applied chemistry**, v. 78, n. 4, p. 541-545, 2005.

TIRALI, RESMIYE E. et al. Evaluation of the antimicrobial activities of chlorhexidine gluconate, sodium hypochlorite and octenidine hydrochloride in vitro. **Australian Endodontic Journal**, v. 39, n. 1, p. 15-18, 2013.

TOTH, PAOLO; VIGO, DANIELE. An overview of vehicle routing problems. In: **The vehicle routing problem**. Society for Industrial and Applied Mathematics. p. 1-26, 2002.

UNDERWOOD, W. FRED; MACK JR, Edward. The Decomposition of Sodium Hypochlorite—an Ion Reaction. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 35, n. 9, p. 2650-2657, 1931.

VAN DER VORST, JACK GAJ; TROMP, SETH-OSCAR; ZEE, DURK-JOUKE VAN DER. Simulation modelling for food supply chain redesign; integrated decision making on product quality, sustainability and logistics. **International Journal of Production Research**, v. 47, n. 23, p. 6611-6631, 2009.

WANG, QIAOYING et al. Impact of sodium hypochlorite cleaning on the surface properties and performance of PVDF membranes. **Applied Surface Science**, v. 428, p. 289-295, 2018.

YU, MIN; NAGURNEY, ANNA. Competitive food supply chain networks with application to fresh produce. **European Journal of Operational Research**, v. 224, n. 2, p. 273-282, 2013.

YUANITA, TAMARA. The cleanliness differences of root canal walls after irrigated with East Java propolis extract and sodium hypochlorite solutions. **Dental Journal (Majalah Kedokteran Gigi)**, v. 50, n. 1, p. 6-9, 2017.

ZHANG, GUIMEI; HABENICHT, WALTER; SPIEß, WALTER ERNST LUDWIG. Improving the structure of deep frozen and chilled food chain with tabu search procedure. **Journal of Food Engineering**, v. 60, n. 1, p. 67-79, 2003.

ZHANG, X. F.; HEEMINK, A. W.; VAN EIJKEREN, J. C. H. Data assimilation in transport models. **Applied mathematical modelling**, v. 21, n. 1, p. 2-14, 1997.

ZHANG, YANG et al. A comparison study: The different impacts of sodium hypochlorite on PVDF and PSF ultrafiltration (UF) membranes. **Water research**, v. 109, p. 227-236, 2017.

APÊNDICE A – CÓDIGO PARA O PROBLEMA DE TRANSPORTE EM ROTINA DO GAMS

```
$Title Problema Clássico de Transporte (Fluxo)
```

```
$onText
```

Esta rotina de programação linear é baseada no modelo de DANTZIG (1963). É proposta uma programação de transporte que minimize custos. As restrições são associadas somente a requisitos de demanda (mercados) e de oferta (fábricas). Neste modelo é levado em consideração somente a quantidade do produto a ser transportada, distância e custo.

```
$offText
```

```
Sets
```

```
  i 'localizacao das fabricas' / AL, BH /
  j 'localizacao dos clientes' / sao-luis, belem, manaus /;
```

```
Parameter
```

```
  a(i) 'producao (por dia) destinada a comercializacao em toneladas'
        / AL    30
          BH    30 /
```

```
  b(j) 'demanda a ser atendida dos clientes'
        / sao-luis  20
          belem    20
          manaus   20 /;
```

**para a demanda das cidades, foi considerado oferta=demanda igualmente distribuídas para fins ilustrativos

```
Table d(i,j) 'matriz de distancias medias em km'
```

	sao-luis	belem	manaus
AL	1650	2100	4700
BH	1560	2050	4600 ;

```
Scalar f 'valor monetário do frete por transporte por km' / 10 /;
```

```
**dado ficticio
```

```
Parameter c(i,j) 'custo do transporte em valor monetário';
```

```
c(i,j) = f * d(i,j);
```

```
Variable
```

```
  x(i,j) 'quantidade a ser transportada'
  z      'custo total do transporte';
```

```
Positive Variable x;
```

```
Equation
```

```
  custo      'funcao objetivo'
  oferta(i)  'restricao que limita a oferta'
  demanda(j) 'restricao que satisfaz a demanda';
```

```
custo..      z =e= sum((i,j), c(i,j)*x(i,j));
```

```
oferta(i)..  sum(j, x(i,j)) =l= a(i);
```

```
demanda(j).. sum(i, x(i,j)) =g= b(j);
```

```
Model transporte / all /;
```

```
Solve transporte using lp minimizing z;
```

APÊNDICE B – CÓDIGO PARA O PROBLEMA DO CAIXEIRO VIAJANTE EM ROTINA DO GAMS

```

$title Problema Caixeiro Viajante (com eliminação de subtour)

$onText
Essa rotina de programação linear inteira mista é uma proposta do
modelo do caixeiro viajante
com função objetivo de minimizar custos, onde é avaliada uma rota ótima
entre nós que envolvem ponto de oferta e pontos de demanda.
Nela é implementada também a condição de eliminação de subtours
proposta por MILLER, TUCKER E ZEMLIN (1960).
$offText

set i      'cidades' / maceio,sao-luis,belem,manaus /
      nos(i) 'subconjunto das cidades'
alias (i,j), (nos,k);

table c(i,j) 'custos associados ao transporte'
      maceio  sao-luis  belem  manaus
maceio                1650    2100   4700
sao-luis  1650                600   3600
belem     2100    600                3050
manaus    4700    3600   3050
** o custo deve ser associado a distancia entre as cidades, ou seja
km*preco=custo
** como o custo é diretamente proporcional a distancia, para fins
ilustrativos, aqui sera considerada a distancia

variables x(i,j) 'variavel de decisao (tipo sim ou nao para o
trajeto)'
          z      'variavel objetivo';
binary variable x;

equations custototal  'funcao objetivo'
          r1(i)  'restricao para que deixe cada nó apenas uma vez'
          r2(j)  'restricao para que chegue em cada nó apenas uma vez';

custototal.. z =e= sum((nos,k), c(nos,k)*x(nos,k));

r1(nos).. sum(k, x(nos,k)) =e= 1;
r2(k).. sum(nos, x(nos,k)) =e= 1;

** comando para excluir a diagonal da matriz custo, sem valores
associados
x.fx(i,i) = 0;
Set nos(i) / maceio,sao-luis,belem,manaus /;

Positive Variable p(i) 'posicao na rota';

Equations defMTZ(i,j) 'Eliminacao de subtours de Miller, Tucker and
Zemlin';

defMTZ(nos,k).. p(nos) - p(k) =l= card(nos) - card(k)*x(nos,k) - 1 +
card(nos)$ (ord(k) = 1);

Model caixeiromiller / all /;

```

```
p.fx(k)$(ord(k) = 1) = 0;  
p.up(k) = card(k) - 1;
```

```
option optCr = 0, resLim = 30;
```

```
**optcr: Tolerância relativa no intervalo entre o melhor objetivo  
inteiro e o objetivo do melhor nó restante.
```

```
**Quando o valor cai abaixo do valor da epgapconfiguração, a otimização  
do número inteiro misto é interrompida.
```

```
**Faixa: [ 0, 1]
```

```
**reslim: A configuração do limite de tempo determina a quantidade de  
tempo em segundos que o Cplex continuará a resolver um problema.
```

```
solve caixeiromiller min z using mip;
```

APÊNDICE C – CÓDIGO PARA O PROBLEMA GERAL DE ROTEIRIZAÇÃO DE VEÍCULOS EM ROTINA DO GAMS

```
$title Problema Geral Roteamento de Veículos (com eliminação de
subtour)
```

```
$onText
```

Essa rotina de programação linear inteira mista é uma proposta do modelo geral de roteamento de veículos com função objetivo de minimizar custos, onde é avaliada uma rota ótima entre nós que envolvem ponto de oferta e pontos de demanda. Nela é implementada também a condição de eliminação de subtours proposta por MILLER, TUCKER E ZEMLIN (1960). A rotina foi elaborada em pequena escala para que fosse possível rodar na versão demo.

```
$offText
```

```
set i      'cidades' / maceio,sao-luis,belem,manaus /
     v      'tipo de veiculos para o transporte' /v1,v2/
     nos(i) 'subconjunto das cidades'
alias (i,j),(nos,k);
```

```
parameters
```

```
cargaveiculo(v) 'capacidade de carga do veículo v em mil litros'
/v1 15
v2 30/
```

```
demanda(i) 'producao a ser comercializada para as cidades'
/ maceio      0
   sao-luis   7.5
   belem      7.5
   manaus     30 /
```

```
custod (v) 'custo com combustível por km'
/v1 1.2
v2 1.8/      ;
*dado ficticio
```

```
table c(i,j) 'custos associados ao transporte'
           maceio  sao-luis  belem  manaus
maceio
sao-luis  1650
belem     2100    600
manaus    4700    3600   3050
```

```
** o custo deve ser associado a distancia entre as cidades, ou seja
km*preco=custo
** como o custo é diretamente proporcional a distancia, para fins
ilustrativos, aqui sera considerada a distancia
```

```
variables x(i,j,v) 'variavel de decisao (tipo sim ou nao para o
trajeto)com o veiculo v'
           vf(v)    'Igual a 1 se o veículo v efetua uma rota e 0 caso o
contrário'
           carga(i,v) 'Carga do veículo v após visita ao nó i'
*para o caso de o número de carros-tanque não ser determinado
*y(v) 'número de veículos necessários do tipo v'
z      'variavel objetivo';
```

```

positive variable carga;
integer variable y;
binary variable x,vf;

equations
custototal 'funcao objetivo'
Eq1(j,v) cada rota começa no centro produtor
Eq2(j,v) cada rota termina no centro produtor
Eq3(j) só se chega a cada cliente exatamente uma vez (uma rota)
Eq4(j) só se parte de cada cliente exatamente uma vez (uma rota)
Eq5(v,i) assegura o movimento dos veículos
Eq6(v) restrição que relaciona carga transportada com demanda
Eq7(j,i,v) define se um veiculo e necessário para a operação de
distribuição;
*Eq8(v);

custototal.. z =e= sum((nos,k,v), c(nos,k)*x(nos,k,v)+custod(v)*vf(v));

Eq1(j,v)$ (ord(j) eq 1) .. sum((i)$ (ord(i) gt 1), x(j,i,v)) =e= vf(v);
Eq2(j,v)$ (ord(j) eq 1) .. sum((i)$ (ord(i) gt 1), x(i,j,v)) =e= vf(v);
Eq3(j)$ (ord(j) gt 1) .. sum((i,v)$ (ord(i) <> ord(j)), x(i,j,v)) =e= 1;
Eq4(j)$ (ord(j) gt 1) .. sum((i,v)$ (ord(i) <> ord(j)), x(j,i,v)) =e= 1;
Eq6(v) .. Sum((i,j)$ (ord(i)>1 and ord(i)<>ord(j)), demanda(i)*
x(i,j,v)) =l= cargaveiculo(v);
Eq5(v,i) .. Sum(j, x(j,i,v)) =e= Sum(j, x(i,j,v));
Eq7(j,i,v) .. x(j,i,v) =l= vf(v);
*Eq8(v) .. y(v)=e=sum((i,j), (demanda(i)*x(i,j,v))/cargaveiculo(v));

** comando para excluir a diagonal da matriz custo, sem valores
associados
x.fx(i,i,v) = 0;
Set nos(i) / maceio,sao-luis,belem,manaus /;

Positive Variable p(i) 'posicao na rota';

Equations defMTZ(i,j,v) 'Eliminacao de subtours de Miller, Tucker and
Zemlin';

defMTZ(nos,k,v) .. p(nos) - p(k) =l= card(nos) - card(k)*x(nos,k,v) - 1
+ card(nos)$ (ord(k) = 1);

Model vrp / all /;

p.fx(k)$ (ord(k) = 1) = 0;
p.up(k) = card(k) - 1;

solve vrp min z using mip;

```

APÊNDICE D – OBTENÇÃO DA EQUAÇÃO CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE ORDEM ZERO

Figura 11 – Aproximação linear da equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio para concentração inicial de 13% de cloro ativo e temperatura de 35°C

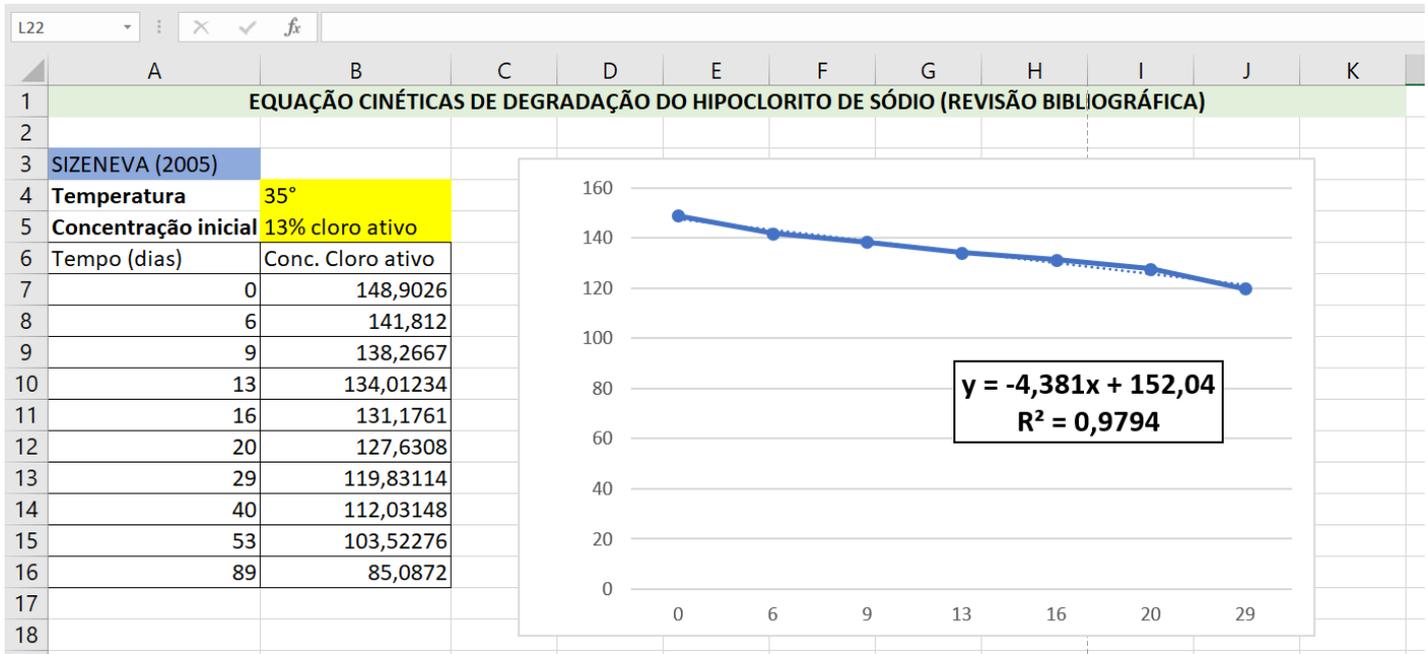
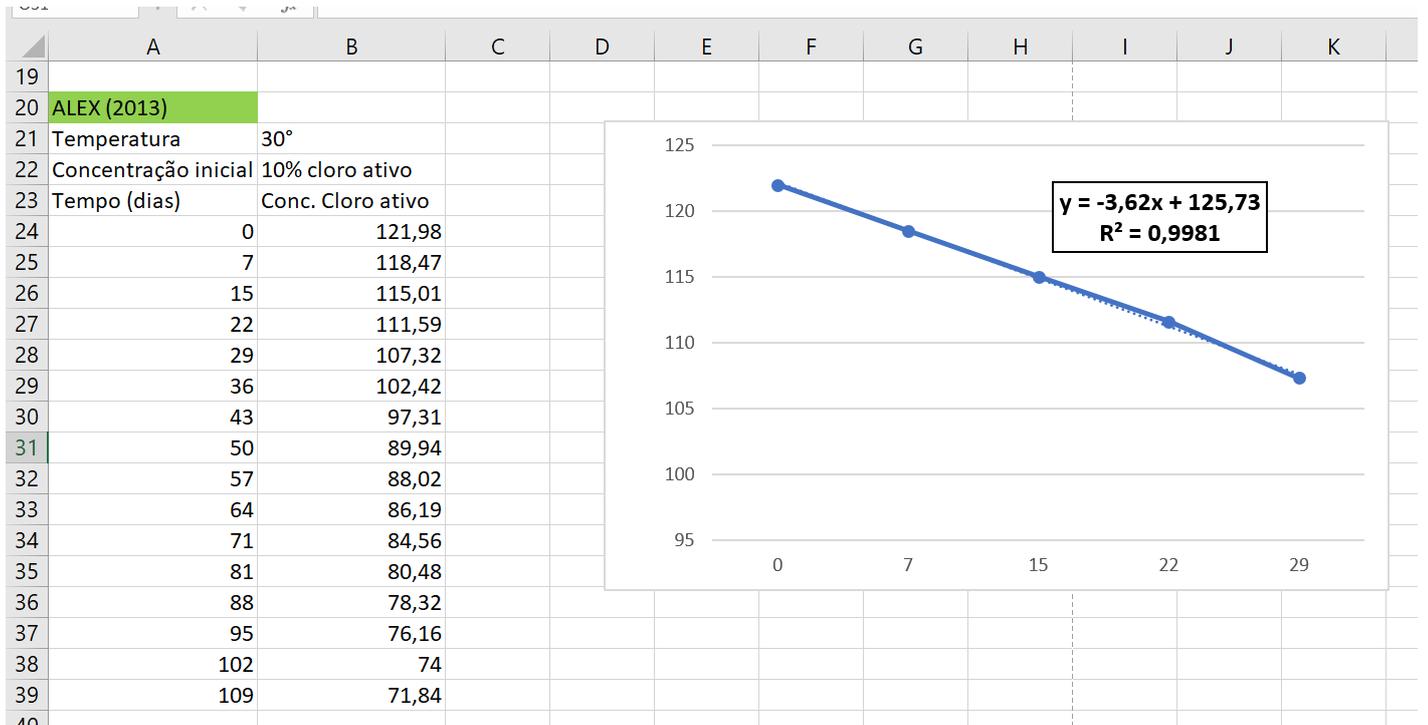


Figura 12 – Aproximação linear da equação cinética de degradação do hipoclorito de sódio para concentração inicial de 10% de cloro ativo e temperatura de 30°C



ANEXO A – DADOS EMPÍRICOS DAS REAÇÕES DE DEGRADAÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO EM CONCENTRAÇÕES INDUSTRIAIS

Figura 13 – Dados da cinética de degradação do hipoclorito de sódio para concentração inicial de 13% de cloro ativo e temperatura de 35°C, trabalho de Sizenava (2005).

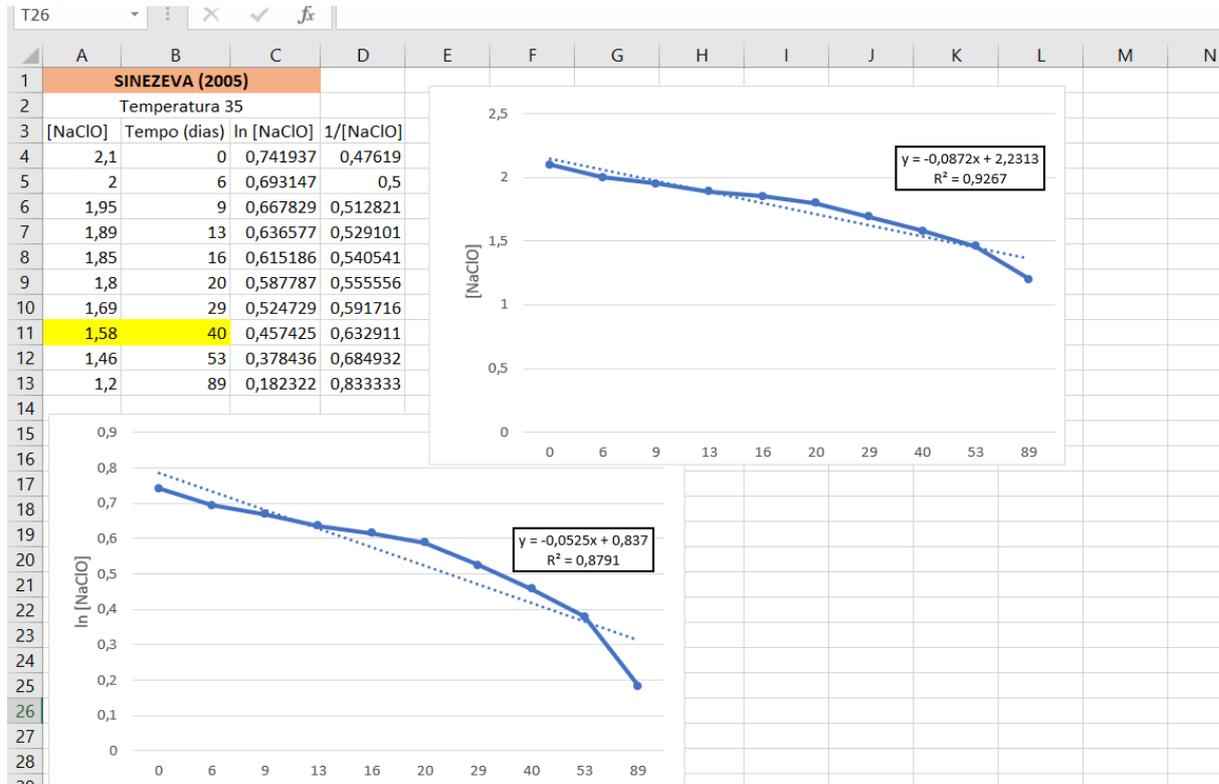


Figura 14 – Dados da cinética de degradação do hipoclorito de sódio para concentração inicial de 13% de cloro ativo e temperatura de 27°C, trabalho de Pinto (2014).

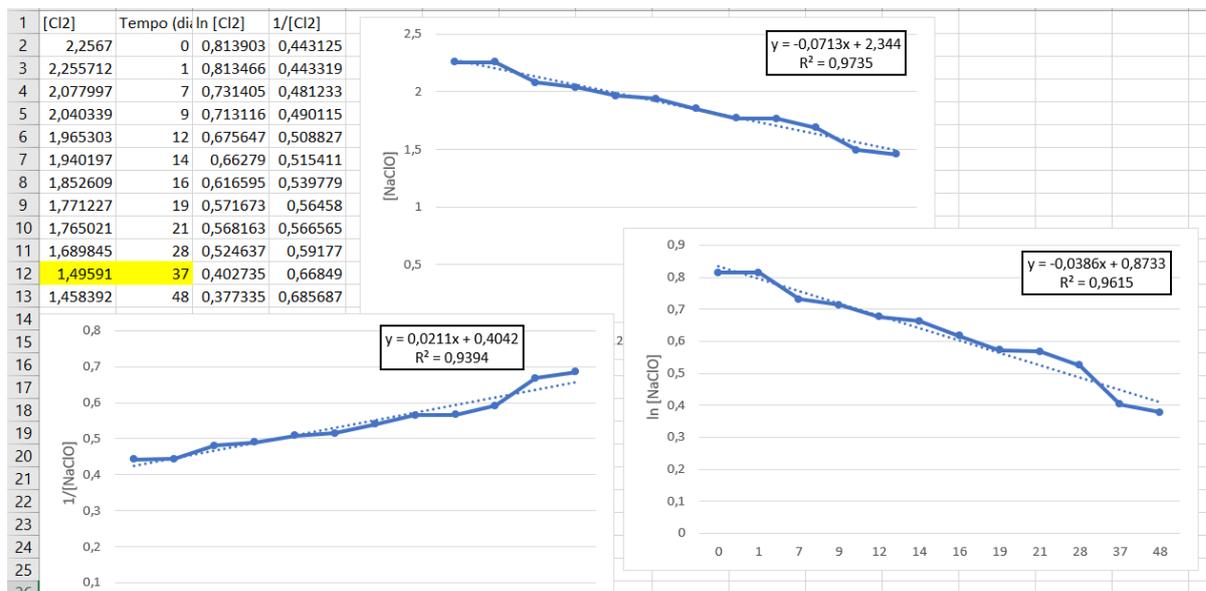


Figura 16 – Dados da cinética de degradação do hipoclorito de sódio para concentração inicial de 10% de cloro ativo e temperatura de 30°C, trabalho de Andrade (2013).

