UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Leandro de Carvalho Pacheco

SÍNTESE DA REDE DE ÁGUA E DO SISTEMA DE TRATAMENTO DISTRIBUÍDO DE EFLUENTES EM REFINARIAS

Dissertação de Mestrado

EQ/UFRJ

2014

SÍNTESE DA REDE DE ÁGUA E DO SISTEMA DE TRATAMENTO DISTRIBUÍDO DE EFLUENTES EM REFINARIAS

LEANDRO DE CARVALHO PACHECO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 14 de Março de 2014.

Orientada por:

_____

Prof. Eduardo Mach Queiroz, D.Sc.

_____

Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D. Sc.

Aprovada por:

_____

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

_____

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

_____

Rogério Mesquita de Carvalho, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Pacheco, Leandro de Carvalho.

Síntese da rede de água e do sistema de tratamento distribuído de efluentes em refinarias / Leandro de Carvalho Pacheco – 2014.

f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadores: Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.; Co-orientador; Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D. Sc.

1. Minimização. 2. Efluentes líquidos. 3. Diagrama de Fontes de Água. 4. Diagrama de Fontes de Rejeito. 5. Refinaria de Petróleo. I. Queiroz, Eduardo Mach; Delgado, Bernadete Elizardo Pereira da Costa. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. III Síntese da rede de água e do sistema de tratamento distribuído de efluentes em refinarias.

DeDicatória

A Deus, em primeiro lugar, aos meus pais Luiz e Laurinda, meus avôs Ernani e Jurandyr (in memorian), minhas avós Hilda e Yolanda (in memorian), à minha irmã Laís e à minha esposa Carolina e toda a sua família.

"É bem mais difícil julgar a si mesmo que julgar os outros. Se consegues fazer um bom julgamento de ti, és um verdadeiro sábio."

Antoine de Saint-Exupéry

AGRADECIMENTOS

O grande realizador deste sentimento intangível que me toma por ter concluído este trabalho é meu Pai, Todo-poderoso, Deus, que tocou meu coração no momento em que eu menos acreditava que seria capaz de concluir esta dissertação, diante de tantas adversidades, contratempos, mudanças na vida pessoal e profissional.

O combustível que me fez continuar foi o carinho constante da minha amada esposa Carolina, que sempre esteve ao meu lado com seu amor incondicional. Isto me fez acreditar cada dia mais que não foi por acaso que ela cruzou meu caminho durante a graduação e hoje, casados, estamos construindo um forte alicerce para nossa família.

Peço perdão a toda a minha família: meu pai, minha mãe, minha irmã, meu avós, meus sogros e cunhados pelos encontros que não pude estar presente, focado no meu principal objetivo que era concluir esta importante etapa da minha vida acadêmica nesse ano.

Aos meus amigos que acompanharam de perto esses anos de dedicação e que me apoiaram nos momentos difíceis, o meu agradecimento, em especial ao Luiz Carlos, meu parceiro durante as oito disciplinas do Mestrado Acadêmico e ao Sensei, Gustavo e Roberto Leite, que me motivaram e me deram suporte na reta final.

Agradeço a todos os meus mestres, não só da graduação e pós-graduação, mas também com os quais tive a honra de frequentar as aulas e admirá-los pelos ensinamentos e demonstrações de amor à profissão. Em especial, agradeço aos meus orientadores: Prof. Mach e Bernadete, pelo apoio incondicional e por terem confiado em mim.

A toda Escola de Química da UFRJ, este lugar que eu amo e que guardarei para sempre em meu coração.

Por fim, sou grato à Chemtech, por ter propiciado o Mestrado Acadêmico *in-company*, pelo suporte e investimento durante todos esses anos.

RESUMO

Pacheco, Leandro de Carvalho. **Síntese da rede de água e do sistema de tratamento distribuído de efluentes em refinarias.** Orientador: Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.; Co-orientador: Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D. Sc., EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

Este trabalho está inserido no contexto mundial da preocupação com o consumo de água primária e com o descarte de efluentes na natureza. Vários pesquisadores estudaram este assunto desde a década de 1980, com a proposição de metodologias capazes de identificar alternativas para a minimização do consumo de água, da geração de efluentes líquidos e do tratamento dos mesmos, atendendo aos limites de descarte impostos pela legislação ambiental vigente. Tais proposições vão desde métodos gráficos a modelagens matemáticas complexas, que exigem elevado potencial de processamento numérico. Dentre essas ferramentas estão os métodos algorítmicos Diagrama de Fontes de Água (DFA) e Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE), aqui utilizados.

No estudo I, com dados de KUO & SMITH (1998), o resultado obtido foi 26,5% melhor em comparação ao caso sem reuso, enquanto a síntese do tratamento distribuído de efluentes via DFE reduziu em 31,8% a quantidade de efluente a ser tratado. No estudo II, com dados de MATIJASEVIC et al (2010), foi observado que apesar da adoção de regeneração com reuso reduzir em 21% o consumo de água primária, o custo total da planta foi superior ao do cenário de máximo reuso, devido ao custo de investimento e operação com a unidade de tratamento *CFS*. Na síntese do tratamento distribuído de efluentes, concluiu-se que vazão a ser tratada no tratamento centralizado é 24,2% superior a do tratamento distribuído. No estudo III, com dados de MOHAMMADNEJAD et al (2011), o método de regeneração com reciclo foi o que apresentou melhores resultados, reduzindo em 49,9% o consumo de água primária na planta, atendendo às concentrações limites de cada operação considerada, com resultados compatíveis com os obtidos pelos outros autores.

O uso do DFA e do DFE nos estudos aqui descritos mostrou a versatilidade, agilidade e simplicidade destas ferramentas, que podem contribuir para a análise de redes de água existentes ou em seu projeto, visando sistemas mais eficientes e com menores custos.

ABSTRACT

Pacheco, Leandro de Carvalho. **Synthesis of water network and wastewater distributed treatment system in refineries.** Supervisor: Eduardo Mach Queiroz, D. Sc.; Co-supervisor: Bernadete Elizardo Pereira da Costa Delgado, D. Sc., EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2014.Dissertation (Master Degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes).

This work is part of the global context of concern about the consumption of primary water and the disposal of wastewater in nature. Several researchers have studied this subject since the 1980s, with the proposition of methodologies capable of identifying alternatives to minimize water consumption, wastewater generation and treatment thereof, meeting the discharge limits imposed by environmental regulations. Such propositions ranging from graphical methods to complex mathematical models that require high potential for numerical processing. Among these tools are the algorithmic methods Water Sources Diagram (WSD) and Wastewater Sources Diagram (WWSD), used here.

In study I, with the process data submitted by KUO & SMITH (1998), the result was 26.5% better compared with a case without reuse, whereas the synthesis of wastewater distributed system using WWSD decreased by 31.8% the amount of effluent to be treated. In study II, with the process data submitted by MATIJASEVIC et al (2010), it was observed that despite the adoption of regeneration with reuse reduce by 21% the consumption of primary water, the total cost of the plant was higher than the maximum reuse scenario, due to investment cost and operation with *CFS* treatment unit. In the synthesis of wastewater distributed system, it was concluded that the flow to be treated centralized treatment is 24.2% higher than in distributed processing. In study III, with the process data submitted by MOHAMMADNEJAD et al (2011), the method of regeneration recycle showed the best results, reducing by 49.9% the consumption of primary water in the plant, given the concentration limits for each operation considered compatible with the results obtained by other authors.

The use of WSD and WWSD in the studies described here showed the versatility, agility and simplicity of these tools, which can contribute to the analysis of the existing network of water or your project, aiming at more efficient and lower cost systems.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26
2.1. INDÚSTRIA DO PETRÓLEO 26
2.2. SÍNTESE DE REDE COM A MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DE GERAÇÃO DE EFLUENTES 34
2.3. SÍNTESE DO SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES 43
2.4. A INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS 51
2.5. MÉTODOS NA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS 52
3. MATERIAIS E MÉTODOS 54
3.1. MÉTODO DO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA (DFA) 54
3.1.1. ÚNICO CONTAMINANTE 54
3.1.1.1. MÁXIMO REUSO 54
3.1.1.2. MÚLTIPLAS FONTES EXTERNAS DE ÁGUA 63
3.1.1.3. REGENERAÇÃO COM REUSO 65
3.1.1.4. REGENERAÇÃO COM RECICLO 68
3.1.1.5. RESULTADOS CONSOLIDADOS 69
3.1.2. MÚLTIPLOS CONTAMINANTES: MÁXIMO REUSO 70
3.1.3. SOFTWARE MINEA 79
3.2. MÉTODO DO DIAGRAMA DE FONTES DE EFLUENTE (DFE) 80
3.2.1. SISTEMAS COM UM CONTAMINANTE E UM TRATAMENTO 80
3.3. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 89
4. ESTUDOS DE CASOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 92
4.1. ESTUDO DE CASO I – KUO & SMITH (1998) 92
4.1.1. DESCRIÇÃO 92
4.1.2. DADOS 93
4.1.3. APLICAÇÃO DO DFA 94
4.1.4. APLICAÇÃO DO DFE 98
4.1.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 111
4.1.6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 111
4.2. ESTUDO DE CASO II – MATIJASEVIC et al. (2010) 112
4.2.1. DESCRIÇÃO 112
4.2.2. DADOS 113

4.2.3. APLICAÇÃO DO DFA 113
4.2.4. APLICAÇÃO DO DFE 122
4.2.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 130
4.2.6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 131
4.3. ESTUDO DE CASO III – MOHAMMADNEJAD et al (2011) 132
4.3.1. DESCRIÇÃO 132
4.3.2. DADOS 134
4.3.3. APLICAÇÃO DO DFA 135
4.3.4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 146
4.3.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 146
5. CONCLUSÕES 148
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 150
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 152
ANEXO I - REFERÊNCIAS NORMATIVAS I

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação esquemática do uso e geração de efluente na indústria. 19
Figura 1.2 – Minimização do consumo de água primária via reuso 21
Figura 1.3 – Minimização do consumo de água primária via regeneração com reuso. 22
Figura 1.4 – Minimização do consumo de água primária via regeneração com reciclo. Fonte (QUEIROZ & PESSOA, 2005). 22
Figura 2.1.1 – Esquema de refino III (Fonte: Site da ANP, 2013) 31
Figura 3.1.1.1.1 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso) 56
Figura 3.1.1.1.2 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso) 57
Figura 3.1.1.1.3 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso) 58
Figura 3.1.1.1.4 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso) 62
Figura 3.1.1.1.5 – Simbologia a ser utilizada na síntese da rede 63
Figura 3.1.1.1.6 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.1.4 63
Figura 3.1.1.2.1 – DFA (único contaminante e múltiplas fontes) 64
Figura 3.1.1.2.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.2.1 65
Figura 3.1.1.3.1 –DFA (único contaminante e regeneração com reciclo) 67
Figura 3.1.1.3.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.3.1 67
Figura 3.1.1.4.1 – DFA (único contaminante e regeneração com reciclo) 68
Figura 3.1.1.4.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.4.1 69
Figura 3.1.2.1 – DFA (múltiplos contaminantes e máximo reuso) 77
Figura 3.1.2.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.2.1 78
Figura 3.2.1.1 – Intervalos de concentração do DFE do problema exemplo. ... 87
Figura 3.2.1.2 – Representação das operações e cargas de contaminante por intervalo do DFE do problema exemplo. 87
Figura 3.2.1.3 – DFE final para tratamento distribuído do problema exemplo.. 88
Figura 3.2.1.4 – Fluxograma de tratamento distribuído do problema exemplo. 88
Figura 3.2.1.5 – DFE para tratamento centralizado do problema exemplo. 89
Figura 3.2.1.6 – Fluxograma de tratamento centralizado do problema exemplo. 89
Figura 4.1.3.1 – DFA com base em TOG para a refinaria em análise. Estudo de Caso I. 95

Figura 4.1.3.2 – Síntese da rede obtida pelo DFA da Figura 4.1.3.1 96
Figura 4.1.3.3 – Rede sem violações 97
Figura 4.1.4.1 –Construção do DFE: Cálculo das vazões tratadas. Estudo de caso I. 102
Figura 4.1.4.2 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes (apenas contaminante de referência) . Estudo de caso I. 103
Figura 4.1.4.3 –Sistema de tratamento centralizado de efluentes (apenas contaminante de referência) . Estudo de caso I. 104
Figura 4.1.4.4 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso I..... 107
Figura 4.1.4.5 –Sistema de tratamento centralizado de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso I..... 108
Figura 4.1.4.6 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso I..... 109
Figura 4.1.4.7 –Sistema de tratamento centralizado de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso I..... 110
Figura 4.2.3.1 – DFA com base em A, do estudo de caso II (Máximo reuso) 118
Figura 4.2.3.2 – Estrutura do sistema de água para o estudo de caso II (Máximo reuso) 119
Figura 4.2.3.3 – DFA do estudo de caso II (Regeneração com reuso) 120
Figura 4.2.3.4 – Rede do estudo de caso II (Regeneração com reuso) 121
Figura 4.2.4.1 – DFE final. Estudo de caso II. 124
Figura 4.2.4.2 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso II..... 126
Figura 4.2.4.3 – Sistema de tratamento centralizado de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso II..... 127
Figura 4.2.4.4 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso II..... 128
Figura 4.2.4.5 – Sistema de tratamento centralizado de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso II..... 129
Figura 4.3.1.1 – Rede de água atual na refinaria de Teerã..... 133
Figura 4.3.3.1 – DFA para máximo reuso. Estudo de caso III. 141
Figura 4.3.3.2 – DFA para regeneração com reciclo. Estudo de caso III. 142

Figura 4.3.3.3 – Estrutura do sistema de água para máximo reuso correspondente ao DFA da Figura 4.3.3.1 143
Figura 4.3.3.4 – Estrutura para máximo reuso. Estudo de caso III..... 144
Figura 4.3.3.5 – Estrutura completa para regeneração com reciclo. Estudo de caso III. 145

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-1. Composição elementar média do petróleo. Fonte: (BRASIL et al., 2012) 26
Tabela 2.1-2. Tipos de derivados de petróleo. 27
Tabela 2.1-3. Grupos de classificação das refinarias. Fonte: (BRASIL et al., 2012) 29
Tabela 2.1-4. Principais processos de refino..... 30
Tabela 2.1-5. Concentrações representativas de contaminantes em efluentes aquosos típicos de alguns processos de refino ou correntes da refinaria. Fonte: BRASIL et al. (2012)..... 33
Tabela 2.4-1 – Áreas típicas da Integração de Processos. Fonte: (QUEIROZ & PESSOA, 2005). 52
Tabela 3.1.1.1-1 – Dados limites do problema exemplo de máximo reuso e único contaminante. 55
Tabela 3.1.1.5-1 – Consolidado do consumo de água para único contaminante 69
Tabela 3.1.2-1 – Dados limites do problema exemplo de máximo reuso e múltiplos contaminantes. Fonte: WANG & SMITH (1994a). 72
Tabela 3.1.2-2 – Concentrações ajustadas do contaminante B em k = 1 com o contaminante A como referência..... 74
Tabela 3.1.2-3 – Matriz de concentrações ajustadas 76
Tabela 3.1.2-4 – Dados limites do problema exemplo de máximo reuso e múltiplos contaminantes com concentrações ajustadas..... 77
Tabela 3.2.1-1 – Dados das correntes de efluentes e quantidade de contaminante 86
Tabela 3.2.1-2 – Carga a ser removida por operação..... 86
Tabela 3.3-1 – Tarifas da CEDAE por faixa de consumo (DELGADO, 2008) .. 90
Tabela 4.1.2-1 – Dados operacionais limitantes da refinaria (KUO & SMITH, 1998) 94
Tabela 4.1.2-2 – Eficiência, custos de investimento e operação das unidades de tratamento (KUO & SMITH, 1998)..... 94
Tabela 4.1.3-1 – Comparação dos resultados. Estudo de caso I 98
Tabela 4.1.4-1 – Concentração dos efluentes do sistema da Figura 4.1.3.3.... 99

Tabela 4.1.4-2 – Concentração limite para descarte 99
Tabela 4.1.4-3 – Quantidade de massa a ser removida em cada operação .. 100
Tabela 4.1.4-4– Determinação das concentrações de efluente tratado de cada operação 101
Tabela 4.1.4-5 – Vazões de efluentes tratados por sistema de tratamento ... 106
Tabela 4.1.5-1 – Custo com água primário para o cenário de máximo reuso 111
Tabela 4.1.5-2 – Custo total da planta por sistema de tratamento 111
Tabela 4.2.2-1 – Dados operacionais limitantes. Estudo de caso II (MATIJASEVIC et al., 2010) 113
Tabela 4.2.2-2 – Eficiência, custos de investimento e operação das unidades de tratamento. Estudo de caso II.(MATIJASEVIC et al., 2010) 113
Tabela 4.2.3-1 – Verificação da concentração dos demais contaminantes nas demais operações em relação a de referência. Estudo de caso II. 115
Tabela 4.2.3-2– Matriz de concentrações ajustadas. Estudo de caso II..... 116
Tabela 4.2.3-3 – Dados limites para o contaminante de referencia A, no estudo de caso II, com concentrações ajustadas..... 117
Tabela 4.2.4-1 – Concentração dos efluentes do sistema da Figura 4.2.3.2. Estudo de caso II..... 122
Tabela 4.2.4-2 – Quantidade de massa a ser removida em cada efluente. Estudo de caso II..... 122
Tabela 4.2.4-3– Determinação das concentrações de efluente tratado de cada operação. Estudo de caso II..... 123
Tabela 4.2.4-4 – Vazões de efluentes tratados por sistema de tratamento. Estudo de caso II..... 125
Tabela 4.2.5-1 – Custos totais para cada cenário do DFA. Estudo de caso II. 130
Tabela 4.2.5-2 – Custo total da planta por sistema de tratamento. Estudo de caso II..... 130
Tabela 4.2.6-1 – Resultados finais do estudo de caso II 131
Tabela 4.3.2-1 – Dados operacionais limitantes (MOHAMMADNEJAD et al., 2011) 134
Tabela 4.3.2-2 – Eficiência, concentrações máximas de entrada e fator OPEX das unidades de tratamento (MOHAMMADNEJAD et al., 2011)..... 135
Tabela 4.3.2-3 – Limites ambientais dos poluentes 135

Tabela 4.3.3-1 – Concentrações ajustadas do contaminante B em k = 1 com o contaminante C como referência..... 137
Tabela 4.3.3-2 – Verificação da concentração dos demais contaminantes nas demais operações em relação a de referência..... 137
Tabela 4.3.3-3– Matriz de concentrações ajustadas 139
Tabela 4.3.3-4 – Dados limites do estudo de caso com concentrações ajustadas 139
Tabela 4.3.3-5 – Dados limites do estudo de caso com concentrações ajustadas e divisão das operações com perda de água..... 140
Tabela 4.3.4-1 – Custos totais da rede. Estudo de caso III. 146
Tabela 4.3.5-1 – Comparação do consumo de água primária entre cenários 146
Tabela 4.3.5-2 – Comparação do custo total da planta para cada cenário 147

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas
API	*American Petroleum Institute*
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
BEN	Balanço Energético Nacional
CAPEX	*CAPital EXpenditure*
CEDAE	Companhia Estadual de Águas e Esgotos
CNRH	Conselho Nacional de Recursos Hídricos
CNS	Sulfocianetos
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CTPNRH	Câmara Técnica do Plano Nacional de Recursos Hídricos
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DEA	Dietanolamina
DFA	Diagrama de Fontes de Águas
DFE	Diagrama de Fontes de Efluentes
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ETDI	Estação de Tratamento de Despejos Industriais
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAD	Flotação com Ar Dissolvido
FCC	*Fluid Catalytic Cracking*
FUNDRHI	Fundo Estadual de Recursos Hídricos
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
HCC	Hidrocraqueamento Catalítico
HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
INEA	Instituto Estadual do Ambiente do Rio de Janeiro
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
MILP	*Mixed-Integer Linear Programming*
MINLP	*Mixed-Integer Non-Linear Programming*
MMA	Ministério do Meio Ambiente

MPC	Método do Potencial de Concentração
ONU	Organização das Nações Unidas
OPEX	*OPerational EXpenditure*
PCD	Potencial de Concentração de Demanda
PL	Programação Linear (*LP – Linear Programming*)
PLIM	Programação Linear Inteira Mista
PNL	Programação Não-Linear (NLP – *Non-Linear Programming*)
PNLIM	Programação Não-Linear Inteira Mista
PNRH	Plano Nacional de Recursos Hídricos
RH	Região Hidrográfica
RTC	Rede de Transferência de Calor
RTM	Rede de Transferência de Massa
RR	Razão de Remoção ou Eficiência de Remoção
SINGREH	Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos
SMMA	Secretaria Municipal do Meio Ambiente
SRHU	Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano
TOG	Teor de Óleos e Graxas
TSS	Sólidos Suspensos Totais
WSD	*Water Sources Diagram*
WWSD	Waste*water Sources Diagram*
ZLD	*Zero Liquid Discharge*

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

A água é um recurso estratégico para a humanidade, tendo importância ecológica, econômica e social, visto que mantém a vida no planeta Terra, sustenta a biodiversidade e a produção de alimentos, além de suportar todos os ciclos naturais. As grandes civilizações do passado e do presente, assim como as do futuro, dependem dela para sua sobrevivência econômica e biológica, e para o desenvolvimento econômico e cultural.

Pode ser encontrada na natureza sob as formas sólida, líquida e gasosa, sendo que 98% dela estão disponíveis nos oceanos (aproximadamente 109 mil km^3). Águas doces, que constituem os rios e lagos nos continentes, e são a fonte que produz alimentos e colheitas, mantêm a biodiversidade e os ciclos de nutrientes bem como as atividades humanas. As águas subterrâneas são relativamente escassas na natureza. Sem água de qualidade adequada, o desenvolvimento econômico-social e o estilo de vida da população humana ficam comprometidos. As fontes de água doce, superficiais ou subterrâneas, têm sofrido impactos, especialmente nos últimos cem anos, em razão de um conjunto de atividades humanas sem precedentes na história: a diversificação de usos múltiplos, a deposição de resíduos sólidos e líquidos em rios, lagos e represas, o desmatamento e ocupação de bacias hidrográficas, a construção de hidrovias, a urbanização acelerada, usos intensivos das águas superficiais e subterrâneas na agricultura e na indústria. Todos esses pontos levantados têm produzido crises de abastecimento e na qualidade das águas.

O Brasil apresenta uma situação confortável, em termos globais, quanto aos recursos hídricos. A disponibilidade hídrica *per capita*, determinada a partir de valores totalizados para o país, indica uma situação satisfatória quando comparada aos valores dos demais países, segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU).

Entretanto, apesar desse aparente conforto, existe uma distribuição espacial desigual dos recursos hídricos no território brasileiro. Cerca de 80% dos recursos hídricos brasileiros (disponibilidade hídrica) estão concentrados na Região Hidrográfica Amazônica, onde se encontra o menor contingente populacional.

Neste contexto, o tema referente ao tratamento de efluentes industriais torna-se cada vez mais importante e estudado, com o objetivo de conservar os ecossistemas, visto que permite a reutilização da água, diminuindo o seu consumo no processo e garante a integridade dos órgãos receptores, como rios e oceanos.

Os efluentes líquidos são originados pela contaminação das águas pelos resíduos do processo industrial, pelas perdas de energia térmica e nas próprias operações da planta, tais como o processo de dessalgação, onde a água salgada é retirada do corrente de petróleo. Em muitos casos pode causar a degradação dos corpos receptores, visto que ao serem despejados, alteram a qualidade da água dos rios devido a seus poluentes característicos. Historicamente, o desenvolvimento urbano e industrial ocorreu ao longo dos rios devido à disponibilidade de água, o que tem se tornado crítico, mediante a elevação da atividade industrial e ao crescimento populacional, cujo abastecimento de água acaba sendo do próprio rio onde os efluentes e os dejetos urbanos foram despejados (GIORDANO, 1999).

A Figura 1.1 representa o uso da água e a geração de efluentes na indústria.

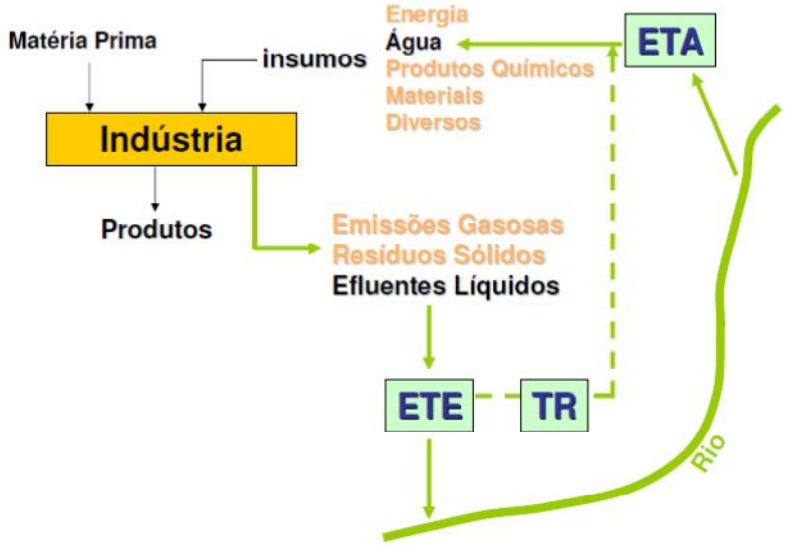

Figura 1.1 – Representação esquemática do uso e geração de efluente na indústria.
Fonte: (GIORDANO, 1999).

No Brasil e em vários países, a legislação ambiental regula o descarte de efluentes nos corpos d´água, limitando a carga poluidora lançada de acordo

com o tipo de uso estabelecido para a água do corpo receptor (classe da água). Além disso, órgãos internacionais de financiamento de empreendimentos, como o Banco Mundial, adotam normas próprias de limitação de poluição causada por indústrias financiadas.

Os agentes responsáveis pela poluição hídrica podem ser físicos (sólidos em suspensão), formas de energia (caloríficas e radiações), químicos (substâncias dissolvidas ou com potencial solubilização) e biológicos (microrganismos).

1.2. Contextualização nas Indústrias de Processamento

A reutilização da água na indústria tem o intuito de atender às exigências para o devido licenciamento ambiental, reduzir os custos com o tratamento de efluentes e conservar os recursos naturais, em virtude da indisponibilidade hídrica ou outorga de descarte.

A busca pela eficiência industrial é o primeiro passo para a redução nos custos e eficiência ambiental, que serão alcançadas com a redução das perdas de energia, produtos e matérias-primas através da utilização de tecnologias mais modernas, arranjos otimizados, redução do consumo de água, incluindo as lavagens de equipamentos e piso industrial. Outro ponto importante é a adoção de um programa de manutenção eficiente para evitar vazamentos e desperdícios de energia (GIORDANO, 1999).

Para atendimento às legislações ambientais, existem duas formas de minimização de efluentes em processo:

- Tratamento de final de linha (*end-of-pipe*) do efluente gerado utilizando incineradores, digestão biológica e etc. para posterior descarte para o ambiente;
- Redução ou eliminação da produção de efluentes na fonte.

A primeira tem a desvantagem de que após ser criado, o efluente continuará existindo, sendo apenas transferido antes de ser despejado, como é o caso do lodo ativado. A segunda tem a vantagem de reduzir o custo do tratamento de efluentes (menor vazão) e os custos com insumos e/ou matérias-primas (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

A primeira medida para minimizar o consumo de água e a geração de efluentes é a modificação nos processos, que incluem o aumento do número

de estágios em processos de extração, utilização de *spray-balls* para lavagem interna de vasos mais efetiva, melhoria na eficiência energética do processo e etc. É importante ressaltar que tais modificações aumentam o custo das operações e podem ser inviáveis (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

Quando não é possível fazer alterações na planta, alternativas para a diminuição da demanda inerente de água e a geração de efluentes líquidos seriam:

Reuso (Figura 1.2): o efluente é utilizado em outra operação sem nenhum tratamento prévio, desde que o nível de contaminantes não prejudique o processo nessa operação. Desta forma, consegue-se reduzir o consumo de água primária. Normalmente, a carga de contaminantes na corrente permanece inalterada;

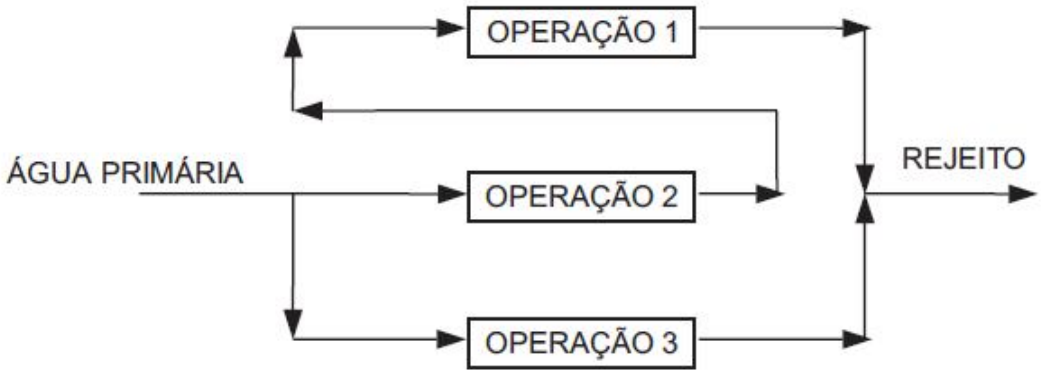

Figura 1.2 – Minimização do consumo de água primária via reuso.
Fonte (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

Regeneração com reuso (Figura 1.3): efluente de uma ou mais operações passa por um tratamento para remoção parcial de contaminantes, visando possibilitar a sua utilização em outra operação. Com esta opção ocorre uma diminuição do volume consumido de água primária, no volume de efluente gerado e na carga de contaminantes em função da regeneração;

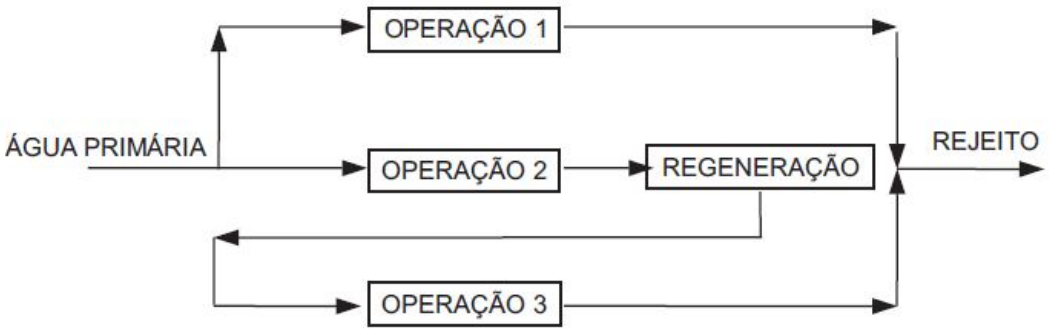

Figura 1.3 – Minimização do consumo de água primária via regeneração com reuso. Fonte (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

Regeneração com reciclo (Figura 1.4): o efluente sofre tratamento parcial para remoção de contaminantes e, neste caso, pode ser reutilizado no mesmo processo que o gerou. Novamente, há uma diminuição no volume de efluentes gerados e na sua carga de contaminante, mas pode causar um acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração.

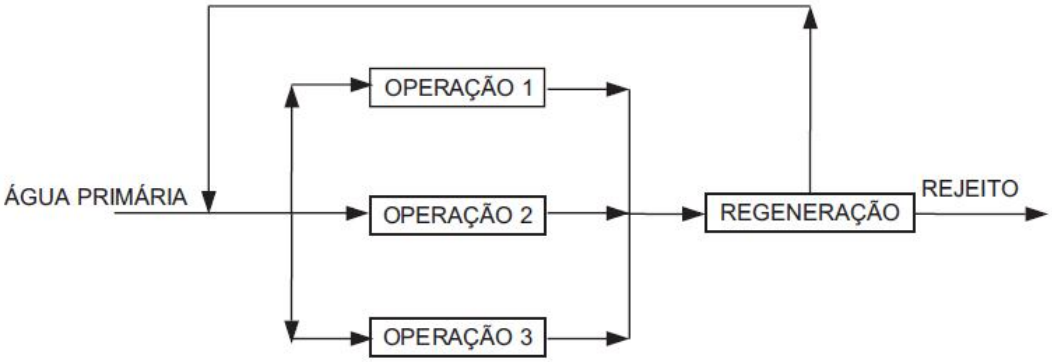

Figura 1.4 – Minimização do consumo de água primária via regeneração com reciclo. Fonte (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

Após a otimização do processo industrial, parte-se para o tratamento dos efluentes líquidos com a adoção dos métodos de tratamento convencionais.

Como resultado de uma grande variedade de processos industriais, uma quantidade cada vez mais diversificada de efluentes requerem processos de tratamento específicos e complexos. Os tratamentos de efluentes atuais envolvem diversas operações unitárias em conjunto, tornando evidente a importância da engenharia química em atuar no desenvolvimento de tecnologia que visa a diminuição da poluição das águas (RAMALHO, 1977).

Os processos de tratamento a serem adotados, as suas formas construtivas e os materiais a serem empregados são considerados a partir dos seguintes fatores: a legislação ambiental regional; o clima; a cultura local; os custos de investimento; os custos operacionais; a quantidade e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes industriais; a qualidade do efluente tratado; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes; explosões; geração de odor; a interação com a vizinhança; confiabilidade; possibilidade de reuso dos efluentes tratados (GIORDANO, 1999).

Os tratamentos primários são empregados para a retirada de materiais em suspensão e colóides, além de condicionar o efluente tanto para o descarte no corpo receptor quanto para o tratamento secundário. Os tratamentos secundários compreendem processos convencionais de tratamento biológicos. Já os terciários são adotados para eliminar os poluentes que não forem removidos no secundário.

Pelo fato de a água ser uma *commodity* de baixo custo, a avaliação econômica para o investimento em um processo de tratamento de efluentes com reuso de água torna-se crítico. A princípio, com sofisticados métodos de tratamento é possível obter água potável do esgoto. Entretanto, questões econômicas podem inviabilizar diversos métodos de tratamento aplicáveis. Em países onde a água potável é escassa, como em Israel e Arábia Saudita, sofisticadas unidades de tratamento de água são adotadas, o que não é economicamente viável na América do Norte.

O tratamento final de efluentes pode ter duas configurações: centralizada ou distribuída. Assim, a síntese de processos de separação voltada para o tratamento de efluentes para o descarte precisa considerar as duas possibilidades a fim de verificar aquela com menor custo (DELGADO, 2008).

No tratamento centralizado, as correntes de efluentes de cada unidade industrial são encaminhadas para a central de tratamento e tratadas como se fossem uma corrente única. Em caso de correntes com múltiplos contaminantes, além de reações indesejáveis, a mistura pode levar à caracterização falha ou inviável das correntes em questão. Segundo McLAUGHLIN et AL (*apud* HUNGARO, 2005), a centralização pode trazer

desvantagens ao processo, com a diluição do efluente e aumento da vazão a ser tratada, o que eleva os custos operacionais e do capital necessário a ser investido.

No tratamento distribuído, também chamado tratamento individual, segregado ou descentralizado, são introduzidas unidades de tratamento em série/paralelo sem a necessidade de envio da vazão total para tratamento. Neste tipo, se observa que as unidades de tratamento recebem o conjunto de correntes com o efluente misturado apenas quando conveniente (HUNGARO, 2005).

1.3. Objetivos Gerais do Trabalho

O objetivo do presente trabalho é avaliar, a partir de dados industriais típicos, a minimização do consumo de água primária e geração de efluentes em refinarias de petróleo, bem como a questão do sistema de tratamento de efluentes nestas plantas de processamento.

Esta avaliação será feita utilizando os métodos algorítmicos do Diagrama de Fontes de Águas (DFA), proposto inicialmente por GOMES (2002), e do Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE), descrito na forma aqui utilizada por DELGADO (2008).

1.4. Organização do Texto

O Capítulo 2 descreve a revisão bibliográfica do tema, com alguns conceitos da indústria do petróleo, contemplando o estado da arte dos métodos disponíveis para a minimização do consumo de água e geração de efluentes, além dos métodos para a síntese dos sistemas de tratamento de efluentes. Por fim, a integração de processos e seus métodos foram discutidos.

O Capítulo 3 apresenta os métodos Diagrama de Fontes de Águas (DFA) e Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE), desenvolvidas no Grupo de Integração de Processos Químicos (GIPQ) da Escola de Química, aplicando-os em um exemplo simples da literatura.

No Capítulo 4, o DFA e o DFE foram aplicadas em três estudos de casos típicos de refinaria, cujos dados típicos dos processos foram retirados da literatura. São eles: KUO & SMITH (1998), MATIJASEVIC et al. (2010) e MOHAMMADNEJAD et al. (2011). Foram analisadas situações objetivando

máximo reuso, regeneração com reuso e regeneração com reciclo, em processos com múltiplas operações e contaminantes.

Por fim, foram apresentadas as conclusões no Capítulo 5, e algumas sugestões para trabalhos futuros são indicadas no Capítulo 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo se inicia com a abordagem da indústria do petróleo, para a qual foi realizada uma pesquisa bibliográfica sobre o petróleo e seus derivados, os processos de refino, o esquema de refino mais flexível existente no país e o mapeamento dos efluentes hídricos e águas residuais.

Posteriormente, apresentou-se o estado da arte da síntese de rede para a minimização do consumo de água e geração de efluentes, além da síntese de sistemas de tratamento de efluentes. Para tal, foi efetuada uma pesquisa minuciosa nas bases de artigos científicos, tais como *Portal CAPES*, *Science Direct* e *Scopus*, com o intuito de mostrar, de forma cronológica, os diversos assuntos pesquisados.

Por fim, a integração dos processos e seus métodos foram discutidos.

2.1. INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A Tabela 2.1-1 apresenta a composição elementar média do petróleo. Observa-se que a variação é pequena, visto que o petróleo é composto por séries homólogas de hidrocarbonetos, com tamanho de cadeia que vão desde um átomo de carbono até 60 ou mais. Já suas propriedades físicas podem variar bastante de acordo com a proporção dos diferentes tipos de compostos presentes, que serão listados abaixo (BRASIL et al., 2012).

Tabela 2.1-1. Composição elementar média do petróleo. Fonte: (BRASIL et al., 2012)

Elemento	% em massa
Carbono	83,0 a 87,0
Hidrogênio	10,0 a 14,0
Enxofre	0,05 a 6,0
Nitrogênio	0,1 a 2,0
Oxigênio	0,05 a 1,5
Metais (Fe, Ni, V etc.)	< 0,3

Os outros elementos presentes aparecem geralmente associados às moléculas de hidrocarboneto e, normalmente, em maiores teores nas frações pesadas do petróleo (BRASIL et al., 2012).

Em suma, podem-se dividir os compostos presentes no petróleo em duas grandes classes:

- Hidrocarbonetos propriamente ditos;
- Não hidrocarbonetos: compostos por resinas, asfaltenos e contaminantes orgânicos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e organometálicos.

O refino do petróleo se inicia com a separação física das frações básicas pelo processo de destilação, de acordo com as suas faixas de temperaturas de ebulição, que a seguir são encaminhadas para tanques de estocagem, onde irão compor os derivados finais, depois de misturadas ou não a outras frações, oriundas de outros processos de refino. As frações básicas podem ainda ser enviadas a tanques intermediários, de onde seguem para outros processos de separação, transformação ou acabamento, antes de seguir para os tanques de produtos acabados.

A Tabela 2.1-2 mostra como os derivados de petróleo podem ser divididos em duas classes principais (combustíveis ou energéticos e não combustíveis ou não energéticos) e os tipos de cada um deles.

Tabela 2.1-2. Tipos de derivados de petróleo.
Fonte: (BRASIL et al., 2012)

Classe	Tipo
Combustíveis ou energéticos	de uso doméstico: GLP (gás de cozinha) e querosene iluminante
	automotivos: gasolina e óleo diesel (também utilizado em motores estacionários)
	de aviação: gasolina e querosene
	industriais: gás combustível e óleo combustível
	marítimos: óleo diesel e óleo combustível (*bunker*)
Não combustíveis ou não energéticos	óleos lubrificantes e parafinas
	matérias-primas para petroquímica e fertilizantes: gases, nafta e gasóleos
	produtos especiais: solventes, óleo para pulverização agrícola, asfaltos, coque de petróleo, extrato aormático e outros

Os combustíveis são os derivados do petróleo de maior demanda em todo o mundo.

O petróleo, em seu estado natural, não pode ser aproveitado de forma prática para outros fins que não o de fornecer energia por combustão. Porém, devido à sua composição química baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular, sua aplicação pode ser estendida para usos industriais sofisticados e especializados, como requerido pelas máquinas de combustão interna.

Pelo fato de não existir dois petróleos idênticos, visto que suas propriedades dependem da localização geográfica do campo produtor, para que se tenha o pleno aproveitamento do potencial de utilização do petróleo, torna-se fundamental um cuidadoso planejamento das operações industriais requeridas para o fracionamento das moléculas de interesse, ou para a transformação de moléculas de baixo valor de venda em outras de maior valor agregado.

Os esquemas de refino são compostos por um elenco de processos arranjados de forma a propiciar o melhor rendimento possível dos derivados e a flexibilidade operacional adequada às condições previstas ao longo de toda a vida útil da refinaria.

A Tabela 2.1-3 mostra os três grupos nos quais uma refinaria de petróleo, ao ser planejada e construída, pode ser classificada, conforme o seu objetivo básico.

Tabela 2.1-3. Grupos de classificação das refinarias. Fonte: (BRASIL et al., 2012)

Grupo	Observação
Produção de combustíveis	Este grupo constitui a maioria dos casos das refinarias brasileiras, pois a demanda por combustíveis é significativamente maior que a dos outros produtos. As refinarias que se enquandram neste grupo devem produzir, em larga escala, frações destinadas à obtenção de GLP, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel, óleo combustível e cimento asfáltico de petróleo.
Produção de óleos básicos lubrificantes e parafinas	A demanda deste grupo é inferior a dos combustíveis e visa a maximização dos óleos básicos lubrificantes e parafinas. São produtos de maior valor agregado que os combustíveis e conferem alta rentabilidade às refinarias, embora aumentem a complexidade, o CAPEX e OPEX. Como estes produtos são provenientes das frações pesadas do petróleo, não é possível ter uma refinaria dedicada exclusivamente para a produção deles. Desta forma, possuem conjuntos de processo que funcionam como refinarias independentes. Pode-se citar os conjustos lubrificantes da REDUC (RJ), da RLAM (BA) e da LUBNOR (CE).
Produção de matérias-primas para indústrias petroquímicas de primeira geração	Este grupo, embora também possa produzir combustíveis, tem como objetivo a maior geração de insumos básicos petroquímicos, tais como olefinas (eteno, propeno e butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno, orto e paraxileno). Estes hidrocarbonetos são matéria-prima para a obtenção de resinas termoplásticas e termorrígidas, elastômeros, fibras sintéticas, detergentes e outros produtos petroquímicos de uso corrente no cortidiano moderno.

Apesar do objetivo do presente trabalho não ser a exposição detalhada dos processos de refino que podem constituir uma refinaria de petróleo, a Tabela 2.1-4 consolida os principais, classificados em função do tipo de transformação que agregam à corrente de entrada.

Tabela 2.1-4. Principais processos de refino.
Fonte: (BRASIL et al., 2012)

Tipos		Unidade
Processo de separação		Destilação
		Desasfaltação
		Extração de aromáticos
		Desparafinação
		Desoleificação
		Adsorção de n-parafinas
Processo de conversão	*Processos térmicos*	Craqueamento térmico
		Coqueamento retardado
		Pirólise
	Processos catalíticos	Craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)
		Hidrocraqueamento catalítico (HCC)
		Alquilação catalítica
		Reforma catalítica
Processo de tratamento	*Tratamentos convencionais*	Tratamento com aminas (MEA, DEA, MDEA)
		Tratamento cáustico
	Hidrotratamento (HDT)	HDT de gasóleos leves*
		HDT de nafta de coqueamento retardado*
		Hidrodessulfurização (HDS) de nafta de FCC*
Processo auxiliares		Geração de hidrogênio
		Recuperação de enxofre
		Unidade de águas ácidas

* No Brasil, desde 1998, vêm sendo implantadas muitas unidades de HDT, com capacidades que variam de 2.000 m^3/d a 12.000 m^3/d. Atualmente,o HDT está sendo utilizado em frações médias para a obtenção de óleo diesel (S50).

É importante que uma refinaria de petróleo possua certo grau de flexibilidade operacional, caso contrário poderá redundar em um malogro financeiro de curta duração. Essa flexibilidade se materializa em diversos níveis, desde o projeto até a operação cotidiana, e é a chave do sucesso em um negócio sujeito a tantas variantes. A definição do esquema de refino traz consigo boa parte da margem de flexibilidade que se pode esperar de uma refinaria operacional (BRASIL et al., 2012).

A Figura 2.1.1 apresenta um dos esquemas de produção mais flexíveis existentes, no qual uma unidade de destilação a vácuo, interligada à separação primária inicial, produz cortes de gasóleos que alimentam um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), gerando duas correntes nobres: o GLP e a gasolina, sendo esta de qualidade intrínseca (octanagem) superior à obtida na destilação direta.

Além disto, a existência do processo de coqueamento permite que uma fração de menor valor (resíduo de vácuo) seja transformada em produtos mais nobres (GLP, gasolina, nafta e óleo diesel). O processo de hidrotratamento de frações médias geradas no coqueamento possibilita o aumento da oferta de óleo diesel de boa qualidade. Este esquema permite um maior equilíbrio na oferta de gasolina e de óleo diesel de uma refinaria, pois desloca parte da carga que ia do coqueamento para o FCC (processo marcantemente produtor de gasolina) e a envia para o hidrotratamento, gerando, então, mais óleo diesel e menos gasolina que as configurações anteriores (Site da ANP, 2013).

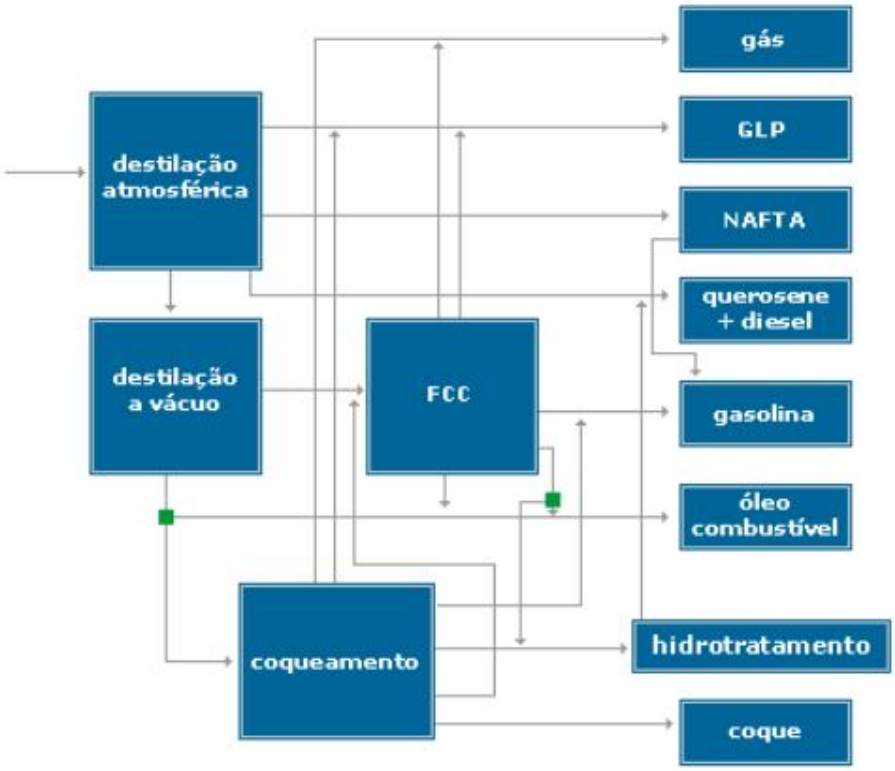

Figura 2.1.1 – Esquema de refino III (Fonte: Site da ANP, 2013)

Segundo ALVA-ARGÁEZ et al. (2007), a quantidade total de água utilizada em uma refinaria pode ser estimada em uma média de 247 a 342 litros de água por barril de óleo cru processado. Os efluentes das refinarias de petróleo, tipicamente, requerem tratamento antes do reuso ou descarte. A regulamentação e o controle das descargas de efluentes têm sido cada vez mais restritos, não sendo aplicada somente aos usuários industriais, mas também às operações municipais de tratamento de efluentes.

A quantidade de água residual gerada e suas características dependem da configuração da refinaria e pode ser influenciada pelo tipo de petróleo processado. Os efluentes gerados contêm hidrocarbonetos e outros contaminantes, o que aumenta, principalmente, a demanda de oxigênio do efluente a ser tratado (BRASIL et al. ,2012).

As águas residuais são tratadas em instalações de tratamento de águas residuais e depois descartadas em corpos d'água. Essas unidades de tratamento são chamadas tipicamente de ETE ou ETDI. O tratamento consiste na alteração da composição física e/ou química de tais correntes aquosas, de modo a permitir seu descarte de acordo com a legislação ambiental, ou ainda seu reuso nos processos da refinaria (BRASIL et al. ,2012).

Conforme BRASIL et al. (2012), as águas residuais de uma refinaria se originam de:

- Água de processo, algumas vezes chamadas de águas ácidas, que podem conter outros contaminantes, além de hidrocarbonetos;
- Purga da água de resfriamento: corrente teoricamente livre de óleo, no entanto pode estar contaminada, em caso de ocorrência de vazamentos nos resfriadores (muito difícil);
- Água de lastro, drenada do fundo dos tanques de petróleo;
- Água de lavagem de equipamentos e de áreas de processo, e água de chuva. Estas, por poderem conter hidrocarbonetos, fazem parte das águas oleosas da refinaria (intermitente).

Além dos hidrocarbonetos, outros contaminantes encontrados em águas residuais geradas nas refinarias são: sulfeto de hidrogênio, amônia, fenóis, benzeno, cianetos e outros sólidos suspensos contendo metais e compostos inorgânicos. Na Tabela 2.1-5 a seguir, são apresentados os principais contaminantes, bem como suas principais fontes (BRASIL et al., 2012).

Tabela 2.1-5. Concentrações representativas de contaminantes em efluentes aquosos típicos de alguns processos de refino ou correntes da refinaria. Fonte: BRASIL et al. (2012)

Efluentes aquosos das unidades de	Óleo	H_2S (ou RSH)	NH_3 (NH_4+)	Fenóis	DBO DQO COT	CN^- (CNS^-)	SST
Destilação	XX	XX	XX	X	XX	-	XX
Hidrotratamento	XX	XX (X)	XX (X)	-	X (X)	-	-
Coqueamento retardado	XX	XX	XX	XX	XX	X	XX
Craqueamento catalítico fluido	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	XX
Hidrocraqueamento catalítico	XX	XXX	XXX	-	X	-	-
Produção de óleos básicos lubrificantes	XX	X	X	-	XX	-	-
Outras correntes							
Soda gasta	XX	XX	-	XXX	XXX	X	X
Água de lastro de tanques	XX	-	-	X	X	X	X

Onde: X $\leq$ 50 mg/L XX = 50 mg/L - 500 mg/L XXX $\geq$ 500 mg/L.
A representação (X) indica que o valor pode se situar na faixa imediatamente superior.

As correntes aquosas residuais que normalmente requerem purificação antes da descarga são: a água de processo gerada em consequência da injeção de vapor de retificação e/ou a água de lavagem de correntes hidrocarbônicas; a água de chuva contaminada; e a água de lastro dos tanques de petróleo (BRASIL et al., 2012).

Outras correntes aquosas residuais de ocorrência intermitente em uma refinaria são: a água de lastro de tanques de navios; a soda gasta, resultante das unidades de tratamento cáustico; e a água de drenagem do vaso da tocha, que é de pequena vazão, porém de alta concentração de contaminantes (BRASIL et al., 2012).

O objetivo do tratamento de águas residuais é remover óleo livre (flotável) e hidrocarbonetos dispersos ou dissolvidos, sólidos suspensos, BTEX, fenol e outros compostos específicos, como sulfetos, cianetos, metais, fosfatos, compostos de nitrogênio e outros compostos que aumentam a Demanda Química de Oxigênio (DQO) (BRASIL et al., 2012).

A purificação da água residual é baseada em técnicas de separação dedicadas à separação do óleo e dos sólidos suspensos (tratamento primário), e na remoção dos compostos dissolvidos por tratamento biológico (tratamento secundário) e tratamentos posteriores (terciários), que podem ser físicos, químicos, físico-químicos ou biológicos (BRASIL et al., 2012).

2.2. SÍNTESE DE REDE COM A MINIMIZAÇÃO DO CONSUMO DE ÁGUA E DE GERAÇÃO DE EFLUENTES

Em uma época em que a maioria dos estudos tratava do reuso de efluentes ou do projeto ótimo de unidades de tratamento de efluentes, TAKAMA et al. (1980) mudaram o foco e apresentaram um método para determinar a utilização ótima da água em uma refinaria de petróleo. Para isto, todas as alternativas de sistemas foram combinadas em um sistema integrado, empregando variáveis estruturais ou razão de divisão no ponto onde a corrente de água é dividida em mais do que duas correntes. Os valores das variáveis estruturais foram determinados a partir de condições de processos definidas com a minimização do custo total, sujeitas às restrições derivadas do balanço material e relações entre unidades usuárias de água e unidades de tratamento de efluentes. O problema de otimização foi resolvido utilizando um método complexo.

WANG & SMITH (1994a) trataram da minimização da geração de efluentes nas indústrias de processo. Primeiramente, metas foram definidas com o reuso máximo de água. A abordagem utilizada permitiu facilmente a incorporação de restrições de processo individuais, tais como: mínima força motriz de transferência de massa, incrustações e limitação de corrosão. Tanto simples contaminantes quanto múltiplos foram considerados. O caso de múltiplos contaminantes permitiu múltiplas restrições. A possibilidade de regeneração de água foi identificada, com reuso ou reciclo. Dois métodos de projeto simples foram apresentados, permitindo cenários com ou sem regeneração. O primeiro procedimento maximiza a força motriz nos processos individuais, enquanto o segundo minimiza as fontes de água para cada processo. A abordagem adotada foi inteiramente conceitual.

CASTRO et al. (1999) estudaram o projeto de Redes de Transferência de Massa (RTM) a partir da minimização do consumo de água. Duas situações distintas foram consideradas: reuso e reuso com regeneração para único contaminante. Para o reuso, três métodos diferentes foram apresentados, um deles sendo simultaneamente o método de projeto, que possui a vantagem de considerar restrições de vazões apenas no último estágio de projeto. O conceito de *pinch* múltiplo foi introduzido para prevenir o projeto de redes que

não permitissem sistemas de tratamento distribuído de efluentes com custos mínimos. Para reuso com regeneração, foi apresentado um algoritmo para alcançar o mínimo consumo de água em todas as possibilidades. A vazão almejada é então utilizada para projetar a Rede de Transferência de Massa (RTM), que quase sempre apresenta separação das operações.

BAGAJEWICZ (2000) revisou os procedimentos para o projeto de redes de água. Embora a ênfase fosse dada para casos de refinarias, os métodos são válidos para qualquer planta de processo. Primeiramente, o problema foi decomposto em dois subsistemas que interagem entre si. Também foi mostrado como o problema do tratamento de efluentes foi modelado como distribuído ou centralizado. As alternativas para o descarte zero de líquido e soluções de energia integradas foram discutidas. Várias abordagens foram descritas enfatizando a tendência de utilização de programação matemática.

O principal fator defendido é que a programação matemática pode obter a solução ótima global e praticamente importantes soluções sub-ótimas, quando conhecimentos conceituais são empregados na construção dos modelos.

SAVELSKI & BAGAJEWICZ (2000) estudaram as condições necessárias para a otimização de redes de água em refinarias e plantas de processo, que correspondem ao planejamento ótimo da utilização da água. Tal planejamento considera o reuso de efluentes para o caso de simples contaminante, onde o objetivo é minimizar a demanda de água primária. As condições para as quais as soluções degeneradas são possíveis também foram identificadas, além de diversos problemas terem sido discutidos.

SAVELSKI & BAGAJEWICZ (2001) introduziram um procedimento algorítmico não iterativo para projetar redes de água em refinarias e plantas de processo, baseado nas condições necessárias e suficientes de otimização que permitam a obtenção de uma solução ótima global sem a necessidade de um processo de segmentação. Além disto, as etapas deste procedimento podem ser implementadas manualmente e não há limitação do tamanho do problema.

BAGAJEWICZ & SAVELSKI (2001) desenvolveram um método para a obtenção de uma rede de água otimizada quando um simples contaminante está presente. A aplicação de condições de otimização necessárias permitiu a formulação de modelo tipo PL (Programação Linear) e tipo MILP (*Mixed-Integer*

Linear Programming), dependendo da escolha da função objetivo. Vários exemplos foram apresentados para ilustrar a metodologia proposta e para assinalar que várias soluções alternativas estão disponíveis.

SAVELSKI & BAGAJEWICZ (2003) avaliaram as condições necessárias para o desenvolvimento de redes de água com múltiplos contaminantes em refinarias de petróleo e plantas de processo, a partir das condições que eles mesmos investigaram para um simples contaminante em SAVELSKI & BAGAJEWICZ (2000). Particularmente, foi mostrado que ao menos um contaminante alcançou a concentração máxima de saída em um processo que utilizava água primária. Além disto, as condições necessárias de monotonicidade também foram provadas. Para este caso, a monotonicidade só é válida para certos componentes chave.

KOPPOL et al. (2003) desenvolveram um método de programação matemática capaz de avaliar a viabilidade de descarte nulo de líquido (ZLD) em diferentes indústrias. Em cada estudo de caso foi explorada a configuração *end of pipe* e com regeneração, utilizando diferentes tecnologias de tratamento para determinar a possibilidade e a viabilidade econômica do descarte nulo de líquido. Os resultados mostraram que a relação entre o custo da regeneração e o custo da água primária, assim como a concentração de descarte do tratamento, são fatores determinantes para a viabilidade do ZLD.

CHEN & HUNG (2005) investigaram a síntese de uma Rede de Transferência de Massa (RTM) para a minimização de efluentes adotando um método de PL (Programação Linear) baseado em representação de superestrutura em níveis utilizada em síntese de Redes de Transferência de Calor (RTC). Esta representação não só pode trabalhar diretamente com múltiplos componentes transferíveis e agentes de separação reativos, como também ser estendida para incluir redes de regeneração direta. Sem utilizar qualquer heurística baseada no conceito do *pinch*, a superestrutura proposta foi formulada como um modelo de otimização do tipo MINLP (*Mixed-Integer Non-Linear Programming)* e, com isto, o custo de operação com os agentes de separação de massa externos, assim como os com agentes de regeneração e os custos de equipamentos anuais para unidades de transferência, podem ser minimizados simultaneamente. Quatro exemplos de *benchmark* retirados da literatura, incluindo aqueles com recuperação de simples contaminante,

múltiplos contaminantes, agentes reativos de separação de massa e correntes de regeneração, foram examinados para ilustrar a aplicabilidade da metodologia proposta em várias Redes de Transferência de Massa (RTM).

ALVA-ARGÁEZ et al. (2007) identificaram que o reuso e/ou reciclo de água oferecem um potencial substancial para economias nas indústrias de refino de petróleo, visto que os volumes de água processados são enormes. Na época, havia uma deficiência de modelos que permitissem visualizar e analisar sistematicamente alternativas de projeto utilizando uma abordagem total de todo o sistema. Tal abordagem consideraria a distribuição de tratamento de efluentes, reciclo de água tratada e primária simultaneamente.

O trabalho desenvolvido contribuiu com o desenvolvimento de uma metodologia sistemática envolvendo conceitos de *water-pinch* e de métodos de programação matemática. O método foi focado em refinarias de petróleo, mostrando os *trade-offs* econômicos entre custos de água primária, tratamento de água, tubulação e restrições ambientais na descarga dos efluentes.

GOMES et al. (2007) destacaram que o desenvolvimento de metodologias para a minimização do uso de água em indústrias tornou-se importante na integração de processos devido ao aumento da consciência ambiental, do custo da água primária e dos tratamentos e disposição dos efluentes. Neste contexto, o trabalho apresentou um procedimento algorítmico heurístico denominado DFA (Diagrama de Fontes de Água), que será explicado mais detalhadamente em capítulo a seguir, para sintetizar sistemas de água nas seguintes situações distintas: (i) reuso de água, (ii) disponibilidade de múltiplas fontes externas na planta industrial, (iii) perdas de água durante o processo, (iv) restrições de vazão, (v) regeneração antes do reuso em outras operações e (vi) regeneração seguida de reciclo. Com isso, o Diagrama de Fontes de Águas (DFA) foi uma nova ferramenta apresentada como parte da abordagem e permitiu uma ampliação das abordagens analisadas. O Diagrama de Fontes de Águas (DFA) foi aplicado em um processo envolvendo único contaminante e é comentado que ele poderia ser facilmente estendido para processos com múltiplos contaminantes. O Diagrama de Fontes de Águas (DFA) tem algumas vantagens se comparado com outras metodologias disponíveis, como a simplicidade de cálculo e a determinação simultânea da estrutura do sistema e da meta de consumo mínimo da(s) fonte(s) externa(s).

SEINGHENG et al. (2007) também concluíram que a sustentabilidade dos recursos hídricos é um dos principais focos de atenção mundiais. As indústrias estão encontrando maneiras de minimizar os custos com água e reduzir a poluição através do uso eficiente de suas fontes. Uma das soluções mais efetivas é o uso da tecnologia baseada em *water-pinch* ou de técnicas de integração de processos. Com isto, a integração através de propriedades físico-químicas emergiu como a terceira tendência de técnica de integração de processo (além das de massa e energia) para resolver o problema da síntese de redes de sistemas de água, considerando as propriedades físico-químicas das correntes, tais como pH e resistividade. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para resolver o problema baseado em propriedades.

O estudo deles está focado em problemas do tipo MINLP (*Mixed-Integer Non-Linear Programming)* com restrições topológicas. Naquele tempo, vários algoritmos evolucionários estavam sendo utilizados também para resolver tais problemas do tipo MINLP. Com isto, utilizaram o método de otimização por enxame de partículas (do inglês *particles swarm optimization*) para resolver os problemas de integração através de propriedades físico-químicas. Além disto, foi feita uma comparação entre este algoritmo e aplicações algorítmicas genéticas, concluindo-se que o método utilizado apresentou melhores resultados.

TAN et al. (2007) apresentaram um nova técnica sistemática para o *retrofit* de redes de água com regeneração baseada em análise *water-pinch*. O procedimento consiste em duas partes: determinação das metas de *retrofit* e projeto para uma rede de água com unidade de regeneração. No primeiro, metas de *retrofit* (economias de utilidades e investimento de capital) foram determinadas para um faixa de parâmetros de processo (vazão total e/ou concentração de saída das unidades de regeneração) para obter a curva de economias versus investimento. Em seguida, a rede de água existente foi re-projetada para alcançar as metas escolhidas.

FARIA et al. (2009) afirmaram que a indústria tem um alto consumo de água e se tornou uma das principais fontes para a deterioração dos recursos hídricos. Entretanto, a indústria vem procurando alternativas para minimizar o impacto ao utilizar estes recursos naturais. Algumas das alternativas para reduzir o consumo de água envolvem de forma sistemática, o reuso e reciclo

dos efluentes. O estudo objetivou a obtenção de um modelo de Programação Não-Linear (PNL) como alternativa de otimização de redes de água, minimizando o consumo de água primária e/ou redução dos custos. Tal modelo foi baseado nas equações de conservação das espécies químicas presentes (contaminantes) e da massa (água). Opções para redução dos custos e do consumo nas redes com e sem processos de regeneração foram propostas. As soluções foram identificadas utilizando um procedimento de duas etapas, no qual o custo é otimizado enquanto o consumo de água primária obtido previamente se mantém fixo.

LIU et al. (2009) propuseram um novo método para projetar redes de água com uma corrente de regeneração. Por análise, concluíram que a diferença entre redes envolvendo reuso com regeneração e aquelas com reuso apenas é que existe uma fonte adicional, a corrente regenerada, na rede antiga. Incluindo a fonte regenerada nas fontes da rede com reuso apenas, o projeto de redes com reuso e regeneração pode ser realizado com o procedimento de projeto proposto para redes somente com reuso. Entretanto, as concentrações e vazões da fonte regenerada não são conhecidas antes do projeto detalhado das redes de reuso com regeneração. Para determinar as concentrações e vazões da fonte regenerada, a rede inteira foi dividida em duas partes: uma sub-rede antes da regeneração e outra após a regeneração. Projetando a sub-rede antes da regeneração, as concentrações e vazões podem ser obtidas.

Em analogia às redes de água com simples contaminante, LIU et al. (2009) introduziram uma nova metodologia: os potenciais de concentração das correntes de demanda e das fontes em redes de água com múltiplos componentes, baseada nas possibilidades globais de alocação das correntes fontes com as de demanda. No procedimento de projeto, a ordem de execução dos processos é dada pelo potencial de concentração de entrada dos processos. Aqueles com potenciais de concentração mais baixos são executados primeiro. Satisfazendo a corrente de entrada do processo executado, a fonte com maior concentração é usada primeiro.

ULSON DE SOUZA et al. (2009) também identificaram que as indústrias químicas e petroquímicas consomem grande quantidade de água e que há um a grande movimento para a minimização do seu consumo em virtude da sua

escassez. Adicionalmente, a tendência é de que os custos da água e com o tratamento dos efluentes aumentem devido às novas restrições de emissão no meio ambiente. Esta necessidade de redução no consumo de água levou os pesquisadores a desenvolverem novas metodologias para otimizar o uso destes recursos.

Neste contexto, foi proposto o uso do Diagrama de Fontes de Águas (DFA), capaz de fornecer uma alternativa flexível e dinâmica para a geração de diferentes cenários para o gerenciamento das redes de água com a redução do seu consumo. Sendo assim, foi aplicado o Diagrama de Fontes de Águas (DFA) em um estudo de caso de uma refinaria de petróleo com seis operações consumidoras de água, onde quatro contaminantes estavam presentes com diferentes valores de concentração de entrada para cada operação.

FARIA & BAGAJEWICZ (2010) discutiram que uma premissa comum utilizada no projeto de uma rede de água e efluentes envolvendo um contaminante é fixar a concentração de saída do processo do poluente pelo seu valor máximo permitido. Isto transforma o problema com restrições não lineares para um com restrições lineares. Para problemas de minimização do consumo de água primária em sistemas de simples contaminante, esta premissa tem sido provada para conduzir a obtenção do ótimo global, conforme citado por SAVELSKI & BAGAJEWICZ (2000) no estudo deles. Mediante isto, foi investigado o efeito de se utilizar esta premissa em casos em que podem não conduzir a uma solução ótima global, referente à situação na qual o número de conexões e o custo são minimizados. Além disto, foi mostrado que o uso de modelos não lineares ajuda ao lidar com soluções degeneradas que caracterizam o mesmo consumo de água primária.

Segundo MATIJASEVIC et al. (2010), a metodologia de integração de massa e energia é largamente aplicada para a redução do consumo de água, pertencendo à área de integração de massa e também à de integração de energia, quando a água é considerada como uma fonte de energia (água de resfriamento e vapor). O estudo deles apresentou uma análise da redução do consumo de água através da otimização da superestrutura do processo. A rede de água de uma refinaria de petróleo foi analisada e uma solução foi proposta para minimizar os custos de água primária e do tratamento de efluentes. Três processos consumidores de água com três contaminantes foram monitorados e

três potenciais unidades de tratamento foram propostas. A metodologia foi baseada no relaxamento de um problema de programação não convexo e não linear, em um do tipo MILP (*Mixed-Integer Linear Programming*). Posteriormente, o MILP foi simplificado usando regras heurísticas e resolvido com o *software Matlab*.

O objetivo do estudo de MOHAMMADNEJAD et al. (2011), que será discutido mais detalhadamente nos próximos capítulos com a aplicação do Diagrama de Fontes de Águas (DFA), foi encontrar a maneira apropriada de reduzir o consumo de água nas refinarias de petróleo. Para este propósito, uma refinaria de petróleo de Teerã foi estudada. No estudo, três contaminantes, sólidos suspensos, dureza e Demanda Química de Oxigênio (DQO), foram considerados para avaliar a viabilidade do reuso com regeneração e reciclo para a minimização do consumo de água externa e da geração de efluente na rede de égua. Estes contaminantes foram analisados de dois em dois.

Conforme FAN et al. (2012), os processos consumidores de água podem ser classificados como: envolvendo operações com vazões fixas e envolvendo operações com carga de contaminantes fixa. A partir disto, foi estudada uma nova metodologia capaz de trabalhar com os dois cenários. O conceito de potencial de concentração, definido por LIU et al. (2009), foi melhorado para lidar com operações de reciclo durante o projeto. Os valores dos Potenciais de Concentração de Demanda (PCD) foram utilizados como fatores chaves para determinar a ordem de execução: o processo com o menor Potencial de Concentração de Demanda (PCD) seria executado primeiro. Os resultados obtidos por eles mostraram que a quantidade de água primária consumida foi próxima dos melhores resultados obtidos utilizando métodos de programação matemática e a vantagem da metodologia proposta é a simplicidade.

Ao analisar sistemas para a minimização do consumo de água nas indústrias de processo, KIM (2012) considerou o cenário com as cargas de efluentes sendo considerados simultaneamente os custos de água primária admitida e o tratamento de água interno, no projeto de sistemas de efluentes e de água. Foi demonstrado que o grau de regeneração de efluentes e seu reciclo é muito dependente com as cargas dos efluentes gerados. A reutilização da água e seus impactos técnico-econômicos foram examinados tanto através de técnicas gráficas manuais quanto com métodos de projeto

automáticos usando otimização matemática, onde conhecimentos conceituais foram utilizados de uma forma sistemática de avaliar diferentes opções integradas, incluído reuso de água, regeneração e reciclo. Para o modelo de otimização, uma nova estratégia de solução foi proposta para resolver o problema tipo MINLP (*Mixed-Integer Non-Linear Programming)*, que realiza *trade-offs* econômicos rigorosos existentes em uma rede de água integrada juntamente com cargas de efluentes.

Segundo PAN et al. (2012), o consumo de água primária e a geração de efluentes podem ser reduzidos significantemente quando a regeneração com reciclo é introduzida no projeto das redes de água. Entretanto, as vezes é difícil projetar este tipo de rede. Com isto, o estudo deles almejou o desenvolvimento de um método iterativo para projetar as redes com regeneração com reciclo. O projeto final pode ser obtido sem iterações para as redes com concentrações regeneradas conhecidas e com poucas iterações para redes com razões de remoção de contaminantes conhecidas. O método proposto pode reduzir os seguintes parâmetros simultaneamente: o consumo de água primária e de água regenerada, além da concentração das correntes antes da regeneração. Todas elas impactam no custo da rede envolvendo regeneração com reciclo. Por fim, concluíram que o estudo foi simples e efetivo ao ser comparado com exemplos da literatura.

A fonte principal de água interna pode simplificar a estrutura de redes de água e reduzir a dificuldade de controle e operação dos sistemas. Sendo assim, SU et al. (2012) apresentaram um novo método de projeto para redes com múltiplos contaminantes e uma simples fonte principal de água interna. Uma rede convencional sem a fonte principal de água interna foi obtida primeiro usando o MCP. Com isto, a estrutura inicial da rede com canalização interna pode ser desenvolvida a partir da convencional. A fonte principal de água interna é formada pelas fontes com baixos valores de potencial de concentração. O projeto final pode ser obtido a partir da rede inicial em poucas iterações, ajustando a quantidade de canalizações de água. Após comparar com outros exemplos da literatura que usavam programação matemática, o novo método se mostrou simples e efetivo.

Finalizando, observou-se que DENG et al. (2013) propuseram uma metodologia para a síntese de redes de água incorporando modelos de

processo. Tais modelos de processo foram utilizados para relacionar as variáveis (e.g. vazão e concentração) das saídas de processo (tipicamente definidas como fontes internas do processo) com as de entrada no processo. Uma superestrutura generalizada da rede de água foi desenvolvida para incorporar todas as unidades de processo e todas as conexões entre fontes, interceptores, unidades de processo e efluentes.

O problema foi formulado como quatro problemas de otimização (mínima vazão de água primária, vazão interceptada, carga mássica interceptada e número de conexões) e os quatro modelos foram resolvidos em sequência para contemplar as metas. A abordagem proposta foi validada com exemplos da literatura.

2.3. SÍNTESE DO SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Na síntese de sistemas de tratamento de efluentes, a eficiência das técnicas de tratamento para a remoção de contaminantes e a concentração máxima para descarte desses contaminantes em corpos d'água são os principais dados para resolução do problema. A síntese do sistema de tratamento de efluentes através do algoritmo Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE) tem a finalidade de minimizar a vazão de efluente a ser tratada e, consequentemente, reduzir os custos com o tratamento.

O tratamento final de efluentes pode ter duas configurações: centralizada ou distribuída. Assim, a síntese de processos de separação voltada para o tratamento de efluentes para o seu descarte precisa considerar as duas possibilidades a fim de verificar aquela com menor vazão de efluente tratada e que atenda a concentração limite para descarte dos contaminantes.

CHANG & LI (2005) modificaram o modelo de programação não linear desenvolvido no trabalho de TSAI & CHANG (2001) para síntese de redes com mínimo consumo de água, incluindo a síntese do tratamento final de efluentes. O modelo incluiu: i) restrições para acúmulo de contaminantes quando utilizada a regeneração e reciclo de efluentes em uma operação, ii) a possibilidade de unidades de tratamento (regeneradores) em série e iii) a opção de diluir e misturar o efluente final da planta para reciclo.

Foi também desenvolvido um método para gerar uma solução inicial para o problema. Na superestrutura, foi permitido utilizar água limpa para diluir os efluentes das operações para reduzir a concentração de contaminantes sem incluir unidades de tratamento e a possibilidade de reciclo na operação ou no tratamento para reduzir a água de reposição (*make-up*). Entretanto, é muito importante destacar que algumas legislações ambientais vigentes não permitem utilizar água limpa para diluir efluentes, o que torna o fluxograma gerado inviável para aplicação em plantas reais.

CHANG & LI (2005) introduziram modificações no modelo de TSAI & CHANG (2001) como o uso de regras heurísticas para determinar as unidades de tratamento. O procedimento possibilita considerar unidades de tratamento repetidas na superestrutura. O procedimento foi aplicado ao estudo de caso de uma refinaria apresentada no trabalho de KUO & SMITH (1998) com 5 operações e três contaminantes. O procedimento também foi aplicado em um exemplo de TSAI & CHANG (2001) e em um exemplo de WANG & SMITH (1995). Primeiro, no estudo de caso da refinaria KUO& SMITH (1998) e de TSAI & CHANG (2001), a síntese dos fluxogramas foram realizadas por inspeção. Depois ambos foram resolvidos por Programação Não-Linear (PNL). No exemplo de KUO & SMITH (1998), foi determinado o número de técnicas de tratamento e o custo anual total foi reduzido em 71,6% em relação ao resultado original obtido por inspeção. No quarto exemplo, no fluxograma da refinaria TSAI & CHANG (2001) foi obtida uma redução de 22,7%, quando comparada ao resultado original. No quinto exemplo, foi resolvido um problema extraído de WANG & SMITH (1995). Foram consideradas fixas as vazões nas operações com ganho e perda, e apenas um contaminante: SST. O objetivo foi minimizar o consumo de água limpa através de Programação Não-Linear (PNL), sendo obtido o resultado de 90,6 t/h. Foi considerada a possibilidade de reciclo local da vazão na operação para manter a vazão fixa. Sem o reciclo local, a vazão de consumo de água limpa aumentaria para 93 t/h.

Até então a seleção do tratamento era restrita a dois ou três processos identificados para a solução do problema, ou seja, a seleção do tratamento consistia em fazer a combinação de dois ou três tratamentos com os respectivos contaminantes a fim de tratar a menor vazão de efluentes contendo a maior concentração de contaminantes, uma vez que para a maioria dos

tratamentos isto implicaria em menor custo fixo e operacional. Com isso era determinada a localização adequada da regeneração, mas não a sequência e seleção dos processos de regeneração.

ULLMER et al. (2005) consideraram que embora tenha sido obtido considerável progresso na solução de problemas através da programação matemática, esta requer elevado tempo computacional quando são consideradas muitas operações, contaminantes e configurações de rede, além da necessidade de representar o problema de projeto real através de um modelo matemático. Por outro lado, embora a abordagem heurística para fazer a sequência de tratamentos de efluentes permita considerar detalhes de difícil implementação através de programação matemática, apenas algumas estruturas de rede para tratamento de efluentes são obtidas. Assim, os autores propuseram um procedimento híbrido que combina as duas propostas, métodos heurísticos e programação matemática não linear inteira mista. Na primeira etapa deste procedimento, foram utilizadas regras heurísticas (método hierárquico) para: i) análise do problema de síntese: identificar as operações que serão consideradas no problema de síntese; identificar as fontes de água de alta qualidade e seus custos; e, determinar fontes internas de água de processo; ii) identificar oportunidades de reuso e de regeneração com reuso dentro do processo comparando as concentrações de saída da fonte de água de processo com as concentrações de entrada de outras operações, considerando também a vazão; iii) seleção de processos de tratamento a partir das concentrações de entrada e taxas de remoção (eficiência) e comparação entre custo do tratamento e custo da água economizada (DOUGLAS, 1988); iv) definição da superestrutura.

Na segunda etapa foram utilizados métodos e modelos matemáticos para otimização da superestrutura e análise da solução final. O problema de otimização foi resolvido através de um algoritmo de Programação Não-Linear Inteira Mista (PNLIM). Finalmente, para análise foi utilizado o software de simulação *Water Design Optimization* (WADO). O procedimento foi aplicado ao estudo de caso de uma refinaria apresentado anteriormente nos trabalhos de HUANG et al. (1999), TSAI & CHANG (2001) e CHANG & LI (2005) sendo a rede de água obtida com vazão de descarte zero e economia de 4,91 milhões de dólares/ano. Este trabalho demonstra a tendência atual em associar mais de

uma metodologia para solução de problemas de síntese de processos. Foi observado também que a síntese do tratamento distribuído de efluentes deve ser associada à síntese de processos de separação e a síntese simultânea da rede de água da planta industrial. Além disso, foi constatado que os trabalhos mais recentes encontrados na literatura buscam a síntese simultânea da rede com o menor consumo de água através de reuso e regeneração com reuso, considerando também o tratamento final e distribuído de efluentes e a regeneração de correntes dentro do processo.

GUNARATNAM et al. (2005) propuseram a síntese completa do sistema de água, envolvendo a água de processo com reuso ou com reciclo e o sistema de tratamento final de efluentes, com base no modelo matemático desenvolvido por ALVA-ARGÁEZ et al. (1998). O problema de modelagem matemática foi decomposto em duas etapas, sendo a primeira em PLIM (Programação Linear Inteira Mista) e PL (Programação Linear) e a segunda em Programação Não-Linear Inteira Mista (PNLIM), resolvidas usando o *General Algebraic Modeling System* (GAMS). As equações da função custo de investimento incluíram, além das unidades de tratamento, as tubulações e caixas de passagem, sendo necessário determinar as distâncias geográficas para os tubos.

O procedimento foi aplicado ao exemplo de refinaria apresentado em KUO & SMITH (1997) e nos trabalhos de KUO & SMITH (1998) e CHANG & LI (2005). No segundo e terceiro exemplos foi demonstrado que a metodologia proposta é versátil, podendo ser aplicada a problemas focando apenas a minimização de efluentes na planta ou então apenas para a síntese do sistema de tratamento final de efluentes. No problema de minimização do consumo de água com 4 operações e um contaminante, referente ao trabalho de WANG & SMITH (1994a), o mesmo resultado para o consumo mínimo de água limpa (90t/h) foi obtido com apenas uma iteração. No terceiro exemplo, extraído de WANG & SMITH (1994b), o sistema de tratamento distribuído de 3 correntes de efluentes com três contaminantes através de 4 unidades de tratamento foi otimizado obtendo-se um sistema de tratamento com custo anual total 7% menor do que aquele obtido por WANG & SMITH (1994b) através do método gráfico, desenvolvido com base na análise da Tecnologia *Pinch* aplicada para síntese de redes de água.

KARUPPIAH & GROSSMANN (2006) apresentaram um programa de otimização para a síntese do sistema de tratamento de efluentes e minimização do consumo de água fresca simultaneamente. A superestrutura proposta incluiu as possibilidades de reuso de água entre processos, conectados por separadores ou por divisores de correntes, o tratamento final distribuído de efluentes e reciclo do efluente final tratado. O sistema foi resolvido através de Programação Não-Linear (PNL). A otimização utilizou como critério para a função objetivo o mínimo custo para a vazão de consumo de água limpa e de tratamento de efluentes. O procedimento foi demonstrado através de cinco exemplos, com a opção de selecionar a técnica para tratamento de cada efluente. O procedimento proposto é computacionalmente eficiente para solução de problemas de maior dimensão. Porém, em alguns casos, as concentrações máximas limites são violadas.

CASTRO et al. (2007) desenvolveram dois modelos não lineares contendo restrições não lineares referentes a dois termos lineares do produto entre duas variáveis contínuas: vazões e concentrações ou vazões e frações corte. Na solução do primeiro modelo foi aplicado o método de otimização global BARON do GAMS. O segundo modelo foi resolvido através de PL (Programação Linear) conforme sugerido por GALAN & GROSSMANN (1998) após relaxamento das restrições não lineares. Em um terceiro modelo a vazão total no sistema de tratamento ou em um subsistema de unidades de tratamento foi minimizada através de programação matemática, com a remoção de divisores da estrutura de processo. O resultado deste terceiro modelo foi usado como solução inicial para os dois modelos não lineares. Conhecida a sequência de tratamentos (eficiências), foram calculadas as concentrações de entrada máximas nas unidades de tratamento. A solução ótima global foi encontrada em nove exemplos utilizando o método CPLEX 9.1.2 de PL (Programação Linear) do GAMS e três métodos de otimização local Programação Não-Linear (PNL), GAMS/CONOPT 3, GAMS/MINOS 5.51, com resultados similares a solução global através de GAMS/BARON.

Conforme citado anteriormente HUNGARO (2005) e MAGALHÃES (2005) avaliaram o tratamento centralizado e distribuído de efluentes. HUNGARO (2005) desenvolveu um procedimento algorítmico heurístico para determinar as menores vazões de efluentes a serem tratadas. Foram

consideradas como características limitantes dos tratamentos as concentrações máximas e vazões admitidas com objetivo de atender a taxa de remoção (eficiência) especificada. As taxas de remoção foram consideradas constantes. São necessários também dados de concentrações máximas para descarte. Os tratamentos foram selecionados pelo critério de maior eficiência de remoção ou pelo número de contaminantes que poderiam ser removidos. Porém, para selecionar tratamentos com eficiências próximas é necessário fazer estimativas de custo, o que não foi considerado.

Foi desenvolvido procedimento para um e múltiplos contaminantes, com e sem concentrações máximas de entrada nos tratamentos. A maior contribuição deste trabalho foi determinar a sequência de tratamento para um conjunto de correntes de efluentes, a partir de dados de eficiência e concentração de entrada máxima dos tratamentos. Porém, como em todo procedimento heurístico, o trabalho não garante que o fluxograma gerado seja a solução ótima com menor custo. O procedimento foi aplicado a quatro exemplos da literatura e a um efluente real proveniente do laboratório de Bioprocessos da COPPE/UFRJ. Foi observado que o algoritmo obteve uma menor vazão para o tratamento distribuído que para o tratamento centralizado. Os resultados encontrados com o algoritmo desenvolvido por HUNGARO (2005) foram iguais e em alguns casos superiores aos valores da literatura.

MAGALHÃES (2005) comparou o tratamento centralizado no final da planta com o tratamento distribuído de efluentes (regeneração), adotando o Diagrama de Fontes de Águas (DFA). Foram resolvidos três exemplos com eficiência de 90%, 98,79% e 100% para cada tipo de tratamento e considerando apenas um contaminante. A regeneração centralizada com reciclo total de efluentes apresentou o menor custo anual embora possa ocorrer acúmulo de contaminantes indesejáveis não removidos na regeneração. Os custos foram calculados em função da vazão de efluente tratado. Não pôde ser concluído, dentre as correntes de efluentes, quais deveriam ser regeneradas, e também não foi selecionado o processo de regeneração para o contaminante.

BANDYOPADHYAY et al. (2006) desenvolveram um algoritmo para síntese simultânea do sistema de tratamento distribuído de efluentes e do sistema de água com a minimização de consumo de água, considerando

vazões fixas. Os autores argumentam que o procedimento sequencial de síntese gera redes sub-ótimas. Assim a vazão mínima de efluentes é determinada simultaneamente com a vazão mínima de água através da primeira etapa do procedimento algorítmico. Entretanto, não foi considerada a possibilidade de reuso ou de reciclo de efluentes. A segunda etapa do algoritmo determina as concentrações e vazões das correntes finais de efluente a serem tratadas de forma distribuída.

A mínima vazão de efluente a ser tratada para atender a concentração de descarte e a eficiência do tratamento final de efluentes foram determinadas, porém a síntese do sistema de tratamento final de efluentes foi realizada de forma centralizada. BANDYOPADHYAY et al. (2006) argumentam que a síntese dos sistemas de tratamento de efluentes e da rede de água deve ser realizada simultaneamente para atingir as mínimas vazões de água limpa e de efluente, porém seu algoritmo não considera a possibilidade de regeneração e reuso ou reciclo de efluentes dentro da planta (apenas máximo reuso).

Visando considerar a possibilidade de regeneração e reuso ou reciclo de efluentes dentro da planta e o tratamento final de efluentes, NG et al. (2007) apresentaram um procedimento para identificação das correntes de efluentes para descarte final utilizando o procedimento gráfico do Diagrama *Pinch* para recuperação de matérias primas e o Algoritmo de Análise de Água em Cascata. A identificação de efluentes é importante para selecionar aqueles que devem ser regenerados e os que devem ser descartados. No trabalho seguinte, NG et al. (2007) é realizada a integração do processo com a regeneração e tratamento final de efluentes. Entretanto, o procedimento toma como base vazões fixas ao invés de carga mássica fixa. Neste caso a carga mássica a ser removida é minimizada na regeneração e no tratamento final de efluentes. As metas para mínima vazão de efluente a ser tratado e mínimo número de unidades de tratamento são apresentadas para sistemas de tratamento com concentração de saída fixas e sistemas com taxa de remoção (eficiência) fixas, respectivamente.

Visando a minimização simultânea da vazão de água regenerada e de água limpa, FENG et al. (2007) desenvolveram um procedimento gráfico para determinar a mínima vazão de água regenerada e a meta de concentração da água regenerada. A mínima vazão de água regenerada e sua respectiva

concentração de entrada no regenerador foram relacionadas com a forma geométrica da curva composta limite das concentrações da planta e com a concentração da água após a regeneração. A concentração ótima de entrada no regenerador não se baseou na concentração *pinch*.

STATYUKHA et al. (2008) desenvolveram um método híbrido em duas etapas baseado na tecnologia *pinch* WANG & SMITH (1994b) e KUO & SMITH (1997) para síntese do fluxograma. Na segunda etapa, foi empregada Programação Não-Linear (PNL) para minimização do custo total do processo. Foram apresentados resultados de três casos industriais visando o menor custo.

No trabalho de DELGADO (2008), foi desenvolvido um procedimento para a síntese do tratamento final distribuído de efluentes, denominado Diagrama de Fontes de Efluentes (DFE) onde foram consideradas restrições como múltiplos contaminantes, múltiplos tratamentos, tratamentos com concentração de entrada máxima, tratamentos com vazão máxima de entrada. Os algoritmos foram aplicados a diversos exemplos da literatura sendo obtidos resultados satisfatórios. Para cada exemplo alguns cenários foram obtidos com custos semelhantes ou menores que os da literatura.

KUMARAPRASAD & MUTHUKUMAR (2009) empregaram o conceito do Diagrama de Fontes de Águas (DFA) associado ao conceito de fonte principal de água (*water mains*) para simplificar a rede de tubulações e reduzir custos. Um novo procedimento foi desenvolvido para integração do tratamento de efluentes e síntese da rede de tratamento de efluentes. O procedimento envolvido na síntese da rede de tratamento de efluentes consistiu em uma adaptação do procedimento Diagrama de Fontes de Águas (DFA). O procedimento foi aplicado a um exemplo da literatura com múltiplos contaminantes. Os procedimentos Diagrama de Fontes de Águas (DFA) e Rede de Tratamento de Efluentes (sigla ETN em inglês) foram associados e o novo procedimento foi denominado *Water Allocation and Mass Exchange Network* (WAMEN). O estado da arte da superestrutura tem sido o estudo para formular um único modelo com inclusão de uma única etapa no procedimento do projeto para sistemas com um ou múltiplos contaminantes nas correntes. A vantagem desta abordagem seria a possibilidade de incorporar novas modificações ao modelo.

LIU et al. (2012) apresentaram um novo procedimento para síntese de sistemas de tratamento de efluentes com um único contaminante. Para sistemas com um tratamento o procedimento propõe a determinação da concentração *pinch*. Para sistemas com múltiplos tratamentos, a sequencia de tratamentos foi determinada com base nas restrições para a concentração de entrada no tratamento. A síntese da rede foi obtida por otimização da quantidade de massa transferida no processo. Foi constatado que quando o tratamento é trocado o custo do tratamento se altera e, portanto, com a finalidade de obter a rede de menor custo deveriam ser considerados dois fatores: redução da vazão de tratamento e redução do número de unidades de tratamento.

SOO et al. (2013) aplicaram o método gráfico para determinar a mínima vazão de efluente para tratamento em sistemas com um contaminante, utilizando múltiplos tratamentos distribuído. Foram utilizados tratamentos com concentração de saída e taxa de remoção (eficiência) fixas e foram consideradas restrições adicionais como a localização do tratamento, vazão mínima para tratamento, concentração de entrada máxima no tratamento e limites ambientais para descarte do efluente. O método foi também estendido para problemas com múltiplos tratamentos e dois contaminantes. Foram apresentados estudos de caso para aplicação da metodologia.

2.4. A INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS

A Integração de Processos é uma forma eficiente da indústria aumentar sua produtividade através da redução no consumo de energia, água e matéria-prima, redução em emissões de gases e na geração de efluentes, a partir do emprego de um conjunto de métodos gerais e sistemáticos para o projeto de sistemas integrados de produção (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

Surgiu nos anos 1980 e tem sido extensivamente utilizada desde os anos 1990 para descrever certas atividades orientadas para um sistema, no contexto dos processos químicos. Este termo pode assumir diversos significados. Pode ser aplicado para um simples trocador de calor que recupera energia de uma corrente de produto em um processo, para a recuperação de calor rejeitado de uma turbina as gás, para a campanha ótima do uso de um

reator, para a integração de um número de unidades de produção em uma refinaria de petróleo ou para integração completa de um complexo industrial (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

A Integração Energética, ou seja, a recuperação de calor, foi o foco inicial da Integração de Processo. Durante os últimos anos da década de 1980 e ao longo dos anos 1990, o seu escopo foi expandido consideravelmente, passando a cobrir os diversos aspectos da Engenharia de Processos. O fator chave desta expansão foi o uso dos conceitos básicos utilizados na Integração Energética em outras áreas, por analogia. Um exemplo é o uso destes conceitos para estudar redes de equipamentos de transferência de massa em geral e, em particular, no gerenciamento de sistemas de água em plantas de processo (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

A Tabela 2.4-1 contém as áreas típicas de aplicação da Integração de Processos.

Tabela 2.4-1 – Áreas típicas da Integração de Processos. Fonte: (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

Áreas
Planejamento, projeto e operação de processos e sistemas de utilidades
Planejamento de campanha a curto prazo e estratégico a longo prazo
Novos projetos e vários projetos de melhoramento de processo (retrofit)
Melhoria da eficiência (matéria-prima e energia) e produtividade (desegargalamento)
Processos contínuos, bateladas e semi-contínuos
Todos os aspectos do processo, como reatores, separadores e rede de trocador de calor
Integração entre o processo e o sistema de utilidades
Integração entre os complexos industriais, estações de energia e sistema de aquecimento/resfriamento das cidades
Características operacionais de processo (flexibilidade, controlabilidade e resiliência)
Minimização de efluentes aquosos e de água em processos
Redução de emissões

2.5. MÉTODOS NA INTEGRAÇÃO DE PROCESSOS

As três principais ferramentas para os métodos de Integração de Processos, citados a seguir, são as regras heurísticas, embasadas na experiência sobre projeto e economia, os conceitos da termodinâmica e a utilização de técnicas de otimização matemática (QUEIROZ & PESSOA, 2005).

- Regras heurísticas:

- Análise hierárquica de sistema;

- Termodinâmica:
  - Análise *Pinch* e Análise de Exergia;
- Técnicas de otimização:
  - Métodos determinísticos (Programação matemática);
  - Métodos não-determinísticos (Métodos de Busca Estocástica, como o Algoritmo Genético).

Há uma sobreposição significativa entre os vários métodos e a tendência atual é para a utilização conjunta. A grande variedade de cenários alternativos que surgem nas fases iniciais é significativamente reduzida pela aplicação das regras heurísticas e conceitos termodinâmicos, permitindo a determinação dos compromissos que minimizam os custos totais utilizando os métodos matemáticos de otimização (GNIP, 2013).

Mais recentemente, os métodos de Integração de Processos também foram aplicados com sucesso para reduzir os efluentes aquosos e em projetos que incluíam sistemas de tratamento de efluentes líquidos. Esta evolução deveu-se às analogias estabelecidas entre a transferência de calor e de massa que permitiram a aplicação da Integração de Processos em equipamentos de transferência de massa, tais como, as colunas de absorção ou de *stripping* (GNIP, 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MÉTODO DO DIAGRAMA DE FONTES DE ÁGUA (DFA)

O método do Diagrama de Fontes de Água (DFA) é um procedimento algorítmico desenvolvido por GOMES (2002), através do aperfeiçoamento dos procedimentos de CASTRO et al. (1999) e GOMEZ et al. (2000). Ele permite uma representação simplificada das operações e das correntes de água, além de possibilitar o cálculo da meta de consumo de água externa e fornecer a estrutura do sistema simultaneamente.

O grande diferencial deste método é a sua flexibilidade, pelo fato de poder ser utilizado em todos os tipos de processo, e facilidade de manuseio, podendo ser até mesmo manual para sistemas simples, o que o torna extremamente útil para o engenheiro de processos.

Para melhor análise e entendimento de sua aplicação, o mesmo será detalhado etapa por etapa, utilizando os exemplos de processos apresentados por WANG & SMITH (1994a), considerando que a água primária será utilizada para a remoção de uma carga constante de contaminantes dentro dos seguintes cenários:

- Único contaminante:
  - máximo reuso;
  - múltiplas fontes externas de água;
  - regeneração com reuso; e
  - regeneração com reciclo.
- Múltiplos contaminantes.

3.1.1. ÚNICO CONTAMINANTE

3.1.1.1. MÁXIMO REUSO

A Tabela 3.1.1.1-1 contempla os dados limites para as correntes de processo de cada operação (k), tais como as vazões (f_k), as respectivas

concentrações máximas de entrada ($C_{ik,max}$) e de saída ($C_{fk,max}$) e as cargas de contaminantes (Δm_k) de um problema proposto por WANG & SMITH (1994a).

Tabela 3.1.1.1-1 – Dados limites do problema exemplo de máximo reuso e único contaminante. Fonte: WANG & SMITH (1994a).

Operação (k)	f_k (t/h)	$C_{ik,\ max}$ (ppm)	$C_{fk,\ max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1	20	0	100	2
2	100	50	100	5
3	40	50	800	30
4	10	400	800	4

- **Etapa 1:** ***Divisão por intervalos de concentração***

Dividir o problema em intervalos de concentração (i), que são limitados pela concentração da fonte externa de água (fonte de água primária) e as concentrações máximas de entrada e saída de cada operação. As concentrações além das fontes externas são denominadas de fontes internas de água.

Para o exemplo em questão, estas concentrações são mostradas na Figura 3.1.1.1.1.

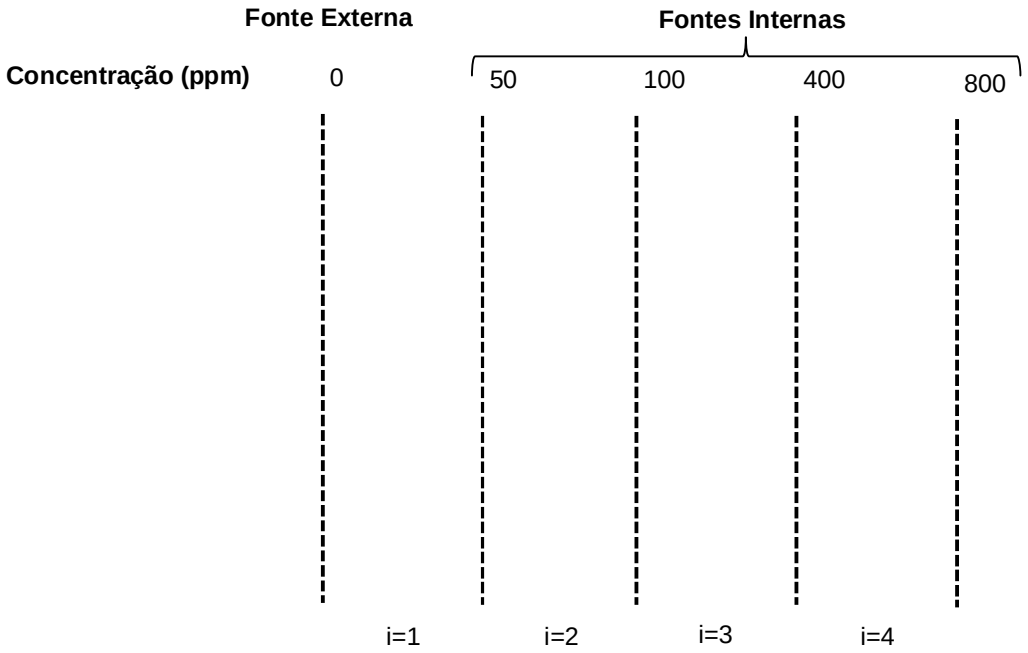

Figura 3.1.1.1.1 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso)

- **Etapa 2*: Representação das operações no DFA***

Cada operação é representada por uma seta, com a origem posicionada na concentração máxima de entrada ($C_{ik,max}$) e o fim na concentração máxima de saída ($C_{fk,max}$). A identificação da operação é inserida em um retângulo na origem de cada seta. A ordem de posicionamento é de cima para baixo, por ordem crescente de concentração máxima de saída (GOMES et al., 2007).

Por fim, insere-se a vazão máxima (f_k) de cada operação, ao lado esquerdo do diagrama, conforme mostrado na Figura 3.1.1.1.2:

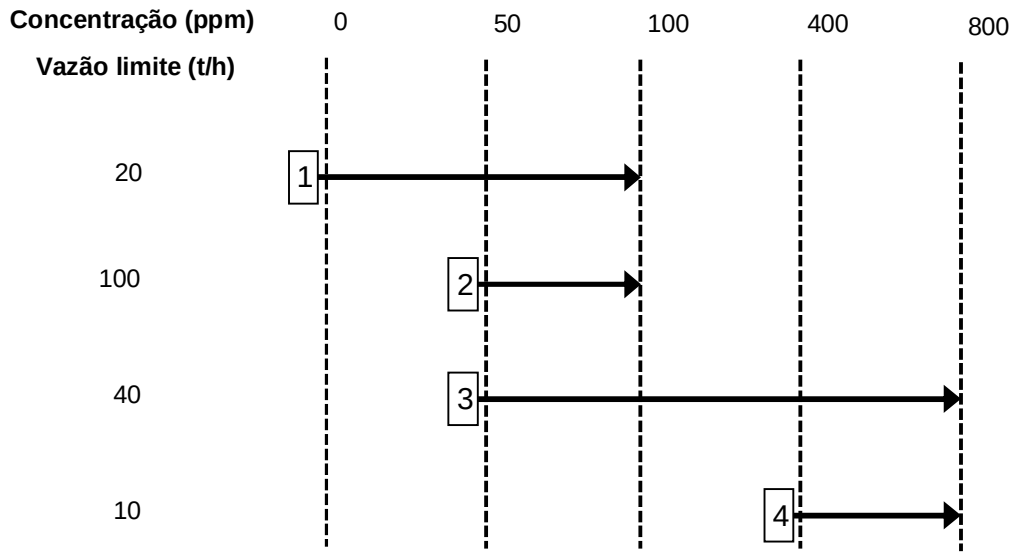

Figura 3.1.1.1.2 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso)

- **Etapa 3: *Cálculo da quantidade de contaminantes em cada operação e em cada intervalo***

Calcular a quantidade de contaminante a ser transferida em cada operação (k) e em cada intervalo (i) através da equação abaixo:

Equação 1: $\Delta m_{k,i} = f_k x(C_{fi} - C_{ii})$

Na qual:

$\Delta m_{k,i}$ = Quantidade de contaminante a ser transferida na operação k e no intervalo i;

f_k = vazão limite da operação k;

C_{fi} = Concentração final no intervalo i;

C_{ii} = Concentração inicial no intervalo i;

k = 1, ..., N_{OP};

N_{OP} = Número de operações;

i = 1, ..., N_{int};

N_{int} = Número de intervalos.

Os resultados obtidos são colocados sobre as setas de cada operação, conforme o intervalo considerado (Figura 3.1.1.1.3).

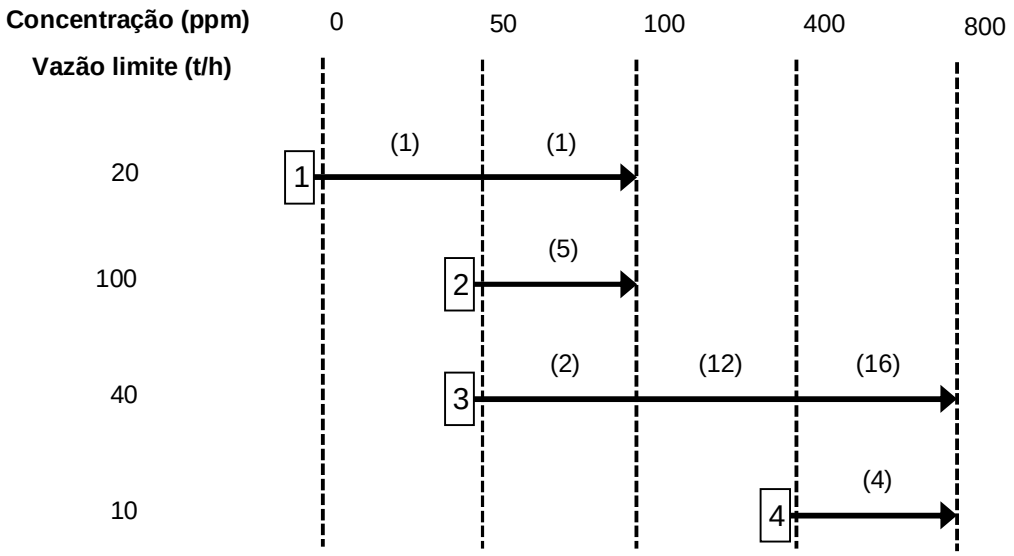

Figura 3.1.1.1.3 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso)

- **Etapa 4: *Construção da rede***

Na construção da rede, para garantir o mínimo consumo de água primária, quatro regras devem ser satisfeitas no momento de seleção da fonte de água a ser alocada em cada operação e cada intervalo de concentração. São elas:

i. Utilizar fonte externa de água somente quando não houver disponibilidade das fontes internas, seja em qualidade e/ou quantidade;

ii. Transferir a maior quantidade de contaminantes possível em cada intervalo de concentração. Isto assegura que as concentrações máximas de entrada e de saída não sejam violadas;

iii. Para as operações que estiverem presentes em mais de um intervalo, ao mudá-lo, a corrente precisa continuar na mesma operação até o final, ou seja, na disponibilidade de fonte interna, usar preferencialmente a oriunda da mesma operação. Esta heurística evitará a divisão de operações;

iv. Quando houver mais de uma fonte disponível, a de maior concentração deverá ser utilizada primeiro.

Em cada intervalo, primeiramente, é necessário identificar todas as fontes de água disponíveis. Elas podem ser:

- Fontes de água primária (fontes externas);
- Fontes internas provenientes de outras operações localizadas nos intervalos de concentração anteriores.

O número de fontes externas de água para cada intervalo i ($N_{fea,i}$) é igual ao número de fontes externas com concentrações iguais ou menores que a menor concentração do intervalo. O número de fontes internas para cada intervalo i ($N_{fia,i}$) é dado pelo número de operações presentes nos intervalos precedentes. Além disto, $N_{OP,i}$ é o número de operações no intervalo i. Para o exemplo em questão, observa-se que as quantidades de fontes externas, internas e de operações para cada intervalo são dadas pelos conjuntos abaixo:

$$N_{fea} = \{1,1,1,1\} \;/\; N_{fia} = \{0,1,3,3\} \;/\; N_{OP} = \{1,3,1,2\}$$

isto é, há sempre uma fonte externa de água primária disponível em cada intervalo. Além disto, só existem fontes internas disponíveis a partir do segundo intervalo.

A vazão necessária para transferir a carga de contaminante de cada operação e intervalo ($\Delta m_{k,i}$), calculada previamente pela Equação 1, é determinada pela equação a seguir (GOMES et al., 2007):

Equação 2: $f^{e}_{fea,k,i} = \Delta m_{k,i} / (C_{fi} - C^{*}_{ifea})$

onde:

$f^{e}_{fea,k,i}$ = Vazão da fonte externa de água (*fea*) alocada na operação k no intervalo i;

$C^{*}_{i\,fea}$ = Concentração da fonte externa de água (*fea*).

Desta forma, no **primeiro intervalo de concentração (i =1)** só existe uma operação e não há outra possibilidade de fonte de água, senão a de água primária (fea = 1). Com isto, a fonte de água primária será alocada na operação 1 (k=1), cuja vazão necessária para transferir a carga de contaminante ($\Delta m_{1,1}$) será de $f^{e}_{1,1,1}$ = 20 t/h, calculada a partir da Equação 2.

No **segundo intervalo de concentração (i =2)**, existem três operações e duas fontes de água: uma externa, com 0ppm (fea = 1) e outra interna de 20t/h com 50 ppm, proveniente da operação 1 (fia = 1). Atendendo às três regras estabelecidas, primeiramente, é necessário verificar se a fonte interna disponível é capaz de transferir a carga de contaminantes presentes no intervalo 2 da operação 1. Para isto, deve-se calcular a vazão necessária através de uma equação muito similar à Equação 2:

Equação 3: $f^{i}_{fia,k,i} = \Delta m_{k,i} / (C_{fi} - C^{*}_{ifia})$

onde:

$f^{i}_{fia,k,i}$ = Vazão da fonte interna de água (fia) alocada na operação k no intervalo i;

$C^{*}_{i\,fia}$ = Concentração de entrada da fonte interna de água (fia).

Ressalta-se que $C^{*}_{i\,fia}$ não é necessariamente igual a $\mathrm{C_{ii}}$, a menor concentração do intervalo i. Ao calcular a vazão necessária da fia= 1, proveniente da operação 1 no intervalo 1, a 50 ppm ($\mathrm{C^{*}_{i1}}$), obtém-se $\mathrm{f}^{i}_{1,1,2}$ = 20t/h, que é exatamente a vazão disponível. Conclui-se que toda a vazão da fia = 1 será utilizada na transferência da carga de contaminantes presente no intervalo 2 da operação 1, não sendo necessário utilizar nenhuma outra fonte. Desta forma, a mesma não estará mais disponível para as demais operações neste intervalo, apenas para as operações no intervalo 3, com $\mathrm{C^{*}_{i1}}$ = 100 ppm.

Com a indisponibilidade de fia para as operações 2 e 3 no intervalo 2, a água primária ($\mathrm{C^{*}_{i\,fea}}$ = 0 ppm) precisará ser utilizada para tais operações. A partir da Equação 2, obtém-se: $\mathrm{f}^{e}_{1,2,2}$ = 50 t/h e $\mathrm{f}^{e}_{1,3,2}$ = 20 t/h. Tal uso pode ser visualizado através das linhas tracejadas na Figura 3.1.1.1.4

As duas correntes ficam então disponíveis como fia = 2 e fia = 3 a 100 ppm para as operações do intervalo 3.

No **terceiro intervalo de concentração (i = 3)**, existem quatro fontes disponíveis: a externa, com 0ppm (fea = 1) e três internas, todas com 100 ppm ($\mathrm{C^{*}_{i1}}$ = $\mathrm{C^{*}_{i2}}$ = $\mathrm{C^{*}_{i3}}$ = 100 ppm), fia = 1 com 20t/h da operação 1, fia = 2 com 50t/h da operação 2 e fia = 3 com 20 t/h da operação 3. Apenas a operação 3 está

presente neste intervalo e a vazão necessária é calculada pela Equação 3, obtendo-se $f^{i}_{3,3,3}$ = 40t/h.

Como a operação 3 neste intervalo não pode ser suprida totalmente pela mesma operação do intervalo anterior ($f^{e}_{1,3,2}$ = 20 t/h). A vazão adicional pode vir tanto da operação 1 quanto da 2, o que gerará diferentes redes com diferentes *CAPital EXpenditure* (CAPEX) e *OPerational EXpenditure* (OPEX). Para este exemplo, como a concentração de ambas é igual, escolheu-se a operação 1 como fornecedora ($f^{i}_{1,3,3}$), que pode ser visualizado na Figura 3.1.1.1.4 através da linha traço-ponto e do símbolo ●. Isto fez com a fia = 1 se esgotasse.

No **quarto intervalo de concentração (*i* = 4)**, existem três fontes disponíveis: a externa, com 0ppm (fea = 1) e duas internas, uma proveniente da operação 2 de 50 t/h a 100 ppm (C^{*}_{i2}) e outra da própria operação 3 com 40 t/h a 400 ppm (C^{*}_{i3}), após a mistura com a fia = 1 no intervalo anterior. Além disto, duas operações estão presentes: a 3 e a 4.

Para a operação 3, seguindo a regra de que havendo a disponibilidade de um fia da mesma operação, a mesma deve ser usada, calculou-se a vazão necessária para transferir a massa de contaminante da operação neste intervalo, obtendo-se $f^{i}_{3,3,4}$ = 40t/h a 400 ppm, que são exatamente as características da corrente da operação 3 no intervalo anterior. Tal utilização está representada na Figura 3.1.1.1.4 pelo símbolo ◆.

Já para a operação 4, só restaram duas fontes disponíveis: a externa, com 0 ppm (fea = 1) e a proveniente da operação 2 de 50 t/h a 100 ppm (C^{*}_{i2}). Calculando-se a vazão necessária da fia = 2, $f^{i}_{2,4,4}$ = 5,7 t/h a 100 ppm, representado pelo símbolo ✚ na Figura 3.1.1.1.4.

Neste exemplo, WANG & SMITH (1994a) mostraram que ao se misturar correntes de água, é possível remover a mesma massa de contaminantes, com uma concentração menor ou igual a concentração máxima de entrada da operação. Com isto, uma fia pode ser misturada com uma fea ou outra fia de concentração menor.

Na parte inferior do DFA, há uma linha que apresenta a vazão de água total necessária para cada intervalo de concentração. A concentração no ponto de *pinch* é identificada no momento em que a vazão total diminui de um

intervalo para outro, como é possível notar do segundo para o terceiro intervalo, nos quais as vazões são iguais a 90 t/h e 45,7 t/h, respectivamente. Pode-se dizer que o ponto de *pinch* ocorre na concentração de 100 ppm. Na prática, a localização do *pinch* assume a importante função de apontar as correntes e as operações que necessitam de uma qualidade maior de análise.

A vazão mínima da fonte de água primária pode ser obtida pela seguinte equação:

Equação 4: $f_{fea}^{e} = \sum_{k=1}^{N_{OP}} \sum_{i=1}^{N_{int}} f_{fea,k,i}^{e}$

Neste caso, como só há uma fea (fea = 1), obtém-se f_1^e= 90 t/h, que equivale ao somatório das vazões calculadas no primeiro intervalo de concentração.

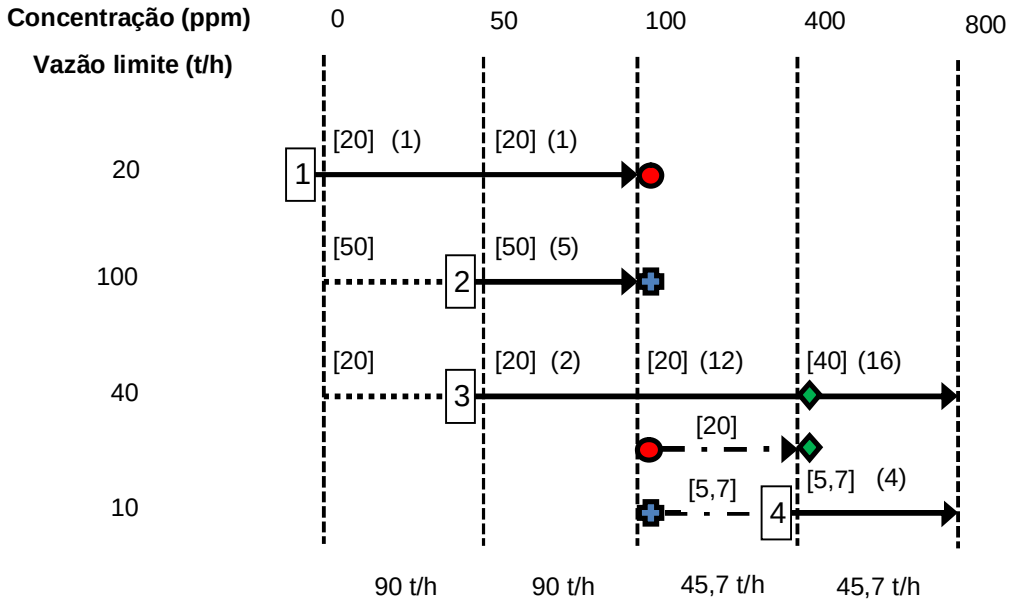

Figura 3.1.1.1.4 – Construção do DFA (único contaminante e máximo reuso)

A partir do DFA completo (Figura 3.1.1.1.4), a rede para o mínimo consumo de água primária é montada, conforme a Figura 3.1.1.1.6. Para isto, foram adotadas as seguintes simbologias:

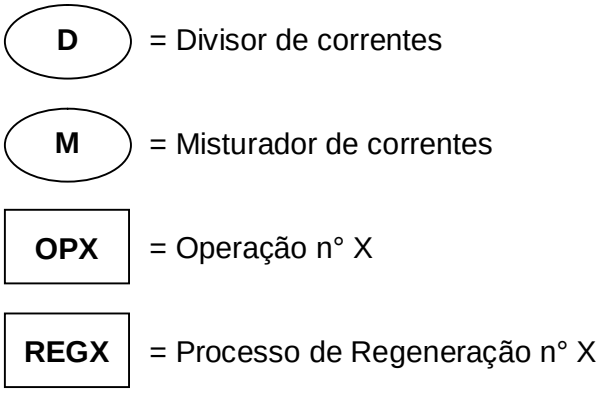

Figura 3.1.1.1.5 – Simbologia a ser utilizada na síntese da rede

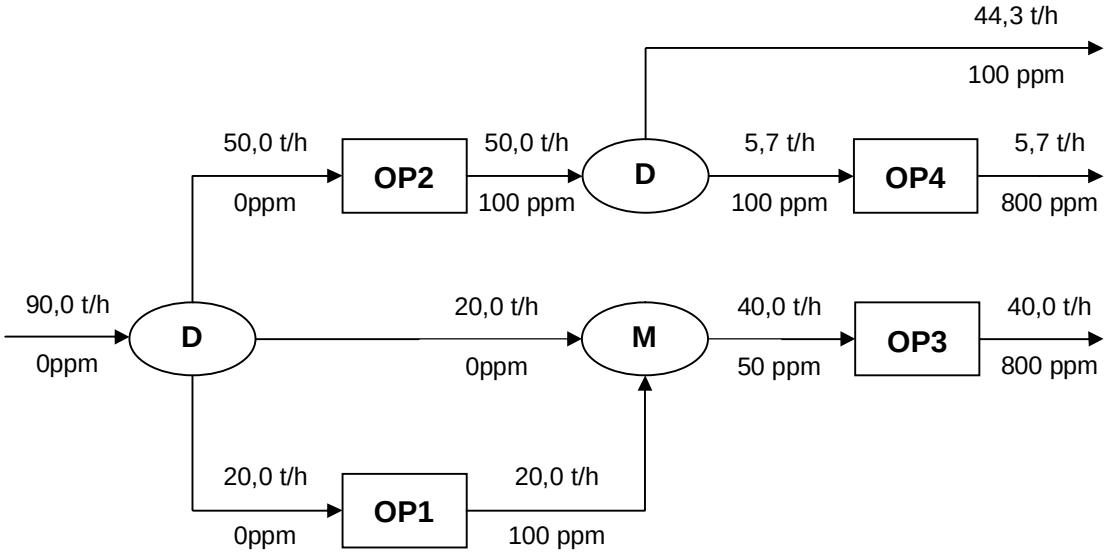

Figura 3.1.1.1.6 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.1.4

3.1.1.2. MÚLTIPLAS FONTES EXTERNAS DE ÁGUA

Este caso trata situações quando o suprimento de água de uma planta industrial possui várias origens. Para este problema-exemplo, será considerado que existem duas fea: água primária sem contaminantes (fea = 1, C^*_{i1}= 0 ppm) e uma corrente de água com 25 ppm (fea = 2, C^*_{i2}= 25 ppm) no exemplo mostrado no item anterior (3.1.1.1).

O procedimento é similar ao apresentado no item 3.1.1.1, sendo que a concentração da fea = 2 também deverá ser incluída no DFA e ser considerada como possível fonte a ser alocada nas operações em cada intervalo de concentração. A prioridade continua sendo da utilização das fia disponíveis, de preferência a proveniente da mesma operação para evitar a divisão na operação. Neste caso, é necessário incluir um novo critério para a escolha das fea disponíveis, que será o custo. Quanto maior a concentração de contaminantes menor o valor comercial da mesma. Mediante isto, pelo fato da fea = 2 não ser primária, considerou-se que a mesma tem menor custo e que deverá ser utilizada prioritariamente em relação à fea = 1 (GOMES et al., 2007).

Para a construção do DFA, as mesmas etapas descritas no item 3.1.1.1 são cumpridas.

Desta forma, o DFA completo e a Rede de Transferência de Massa (RTM) correspondente para este exemplo podem ser vistos na Figura 3.1.1.2.1 e na Figura 3.1.1.2.2, respectivamente.

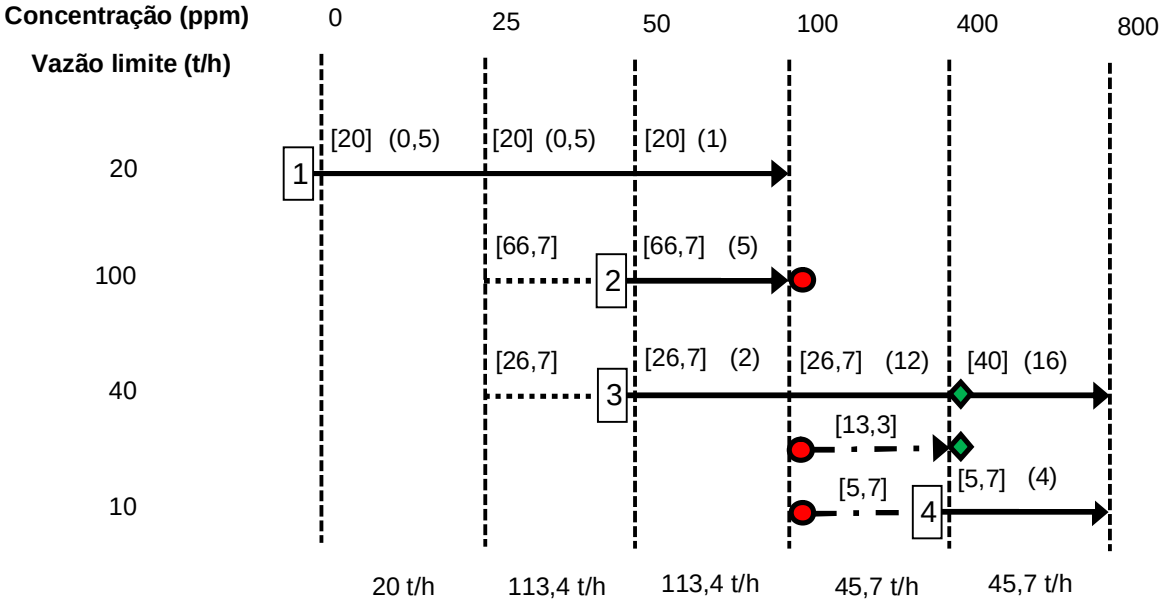

Figura 3.1.1.2.1 – DFA (único contaminante e múltiplas fontes)

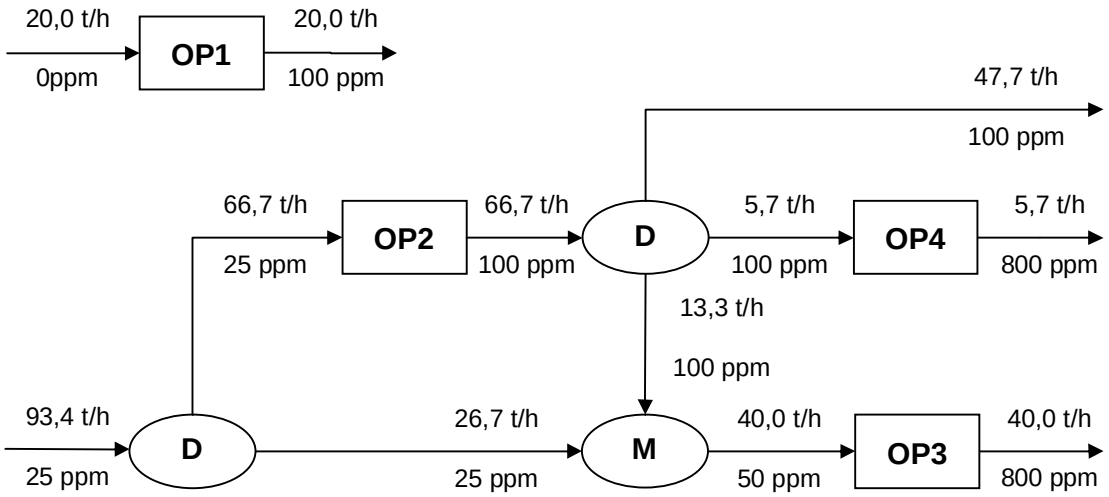

Figura 3.1.1.2.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.2.1

3.1.1.3. REGENERAÇÃO COM REUSO

A possibilidade de inserir um processo de regeneração dentro de uma Rede de Transferência de Massa (RTM) cria uma opção para se reduzir o consumo de água. Portanto, existe um *trade-off* entre o menor consumo de água e os custos do processo de regeneração, que precisa ser analisado para cada caso. Aqui apenas o cenário de menor consumo é considerado.

O desempenho de um processo de regeneração pode ser representado por diversos parâmetros, tais como: razão de remoção e/ou máxima concentração de saída. Por simplicidade, este último será utilizado no exemplo a seguir. Para qualquer concentração de contaminantes na entrada de um processo de regeneração, sua performance será indicada pela concentração máxima de saída após a regeneração (C_{reg}). Também será assumido que a vazão mássica através do processo de regeneração é constante (f_{reg}).

WANG & SMITH (1994a) *apud* (GOMES et al., 2007) mostraram que o mínimo consumo de água em um processo que permita a utilização de regeneração com reuso é alcançada quando o processo de regeneração é localizado na primeira concentração de *pinch*. CASTRO et al. (1999) *apud* GOMES et al (2007) provaram que o método de WANG & SMITH (1994a) não

funciona para todos os problemas e apresentaram um algoritmo alternativo para ser considerado em casos de regeneração com reuso. Entretanto, este algoritmo é muito complexo e gera Redes de Transferência de Massa (RTM) com divisão de operações.

Segundo MIRRE (2007), GOMES et al. (2007) consideram que o processo regenerativo deve ser posicionado abaixo ou na própria concentração de *pinch*. Seguindo esta orientação, o mais conveniente seria regenerar até uma concentração que permita o seu reuso ao maior número possível de operações. Por outro lado, regenerar até o *pinch* limita o reuso às operações cuja entrada seja maior ou igual a este ponto, destituindo as operações que requerem uma qualidade mais nobre. Entretanto, é certo que todas as ponderações devem levar em conta os aspectos econômicos, pois o aumento dos custos vincula-se à maior eficiência de remoção de um dado contaminante. Assim, caso existam duas ou mais correntes passíveis de serem regeneradas, sugere-se escolher a mais contaminada, como forma de preservar o uso de água limpa.

Com o intuito de se obter uma maneira mais simples e fácil de avaliar os casos de regeneração com reuso, o procedimento a seguir é uma extensão do DFA para o cenário de máximo reuso, considerando-se a disponibilidade de um processo de regeneração com C_{reg} igual a 5 ppm.

Na etapa 1 da construção do DFA, discutida no item 3.1.1.1, a C_{reg} pode ser tratada como um terceiro set de concentração. Esta concentração pode ser vista como uma fonte de água externa com vazão limitada, ou seja, a vazão da corrente de uma operação já satisfeita é igual à vazão das correntes disponíveis para regeneração.

Seguindo então o algoritmo já apresentado, obtém-se um consumo de água da fonte externa igual a 51,1 t/h, e o de água regenerada igual a 62,7 t/h, sendo 20 t/h da operação 1 e 42,7 t/h da operação 2. Comparando-se com o caso de máximo reuso, observa-se que a inclusão do processo de regeneração economizou 39 t/h de água primária. Em contrapartida, foi necessário arcar com os custos para a regeneração de 62,7 t/h.

O DFA completo e a rede correspondente para este exemplo podem ser vistos na Figura 3.1.1.3.1 e na Figura 3.1.1.3.2, respectivamente.

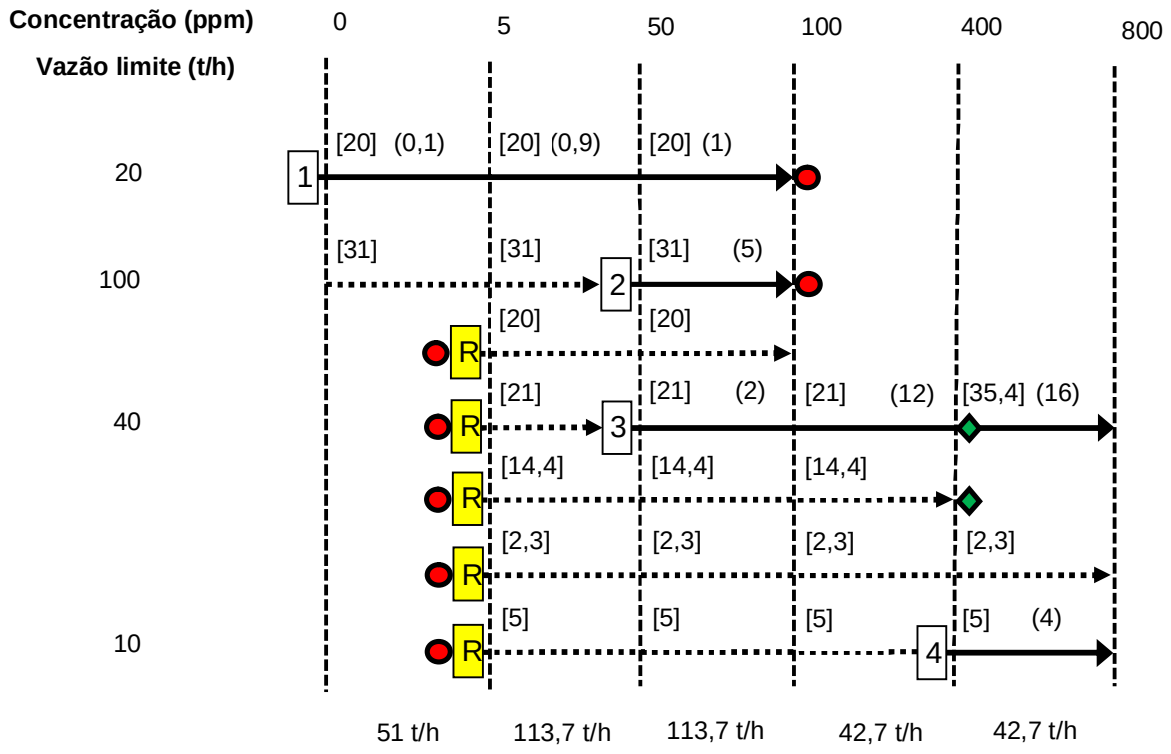

Figura 3.1.1.3.1 –DFA (único contaminante e regeneração com reciclo)

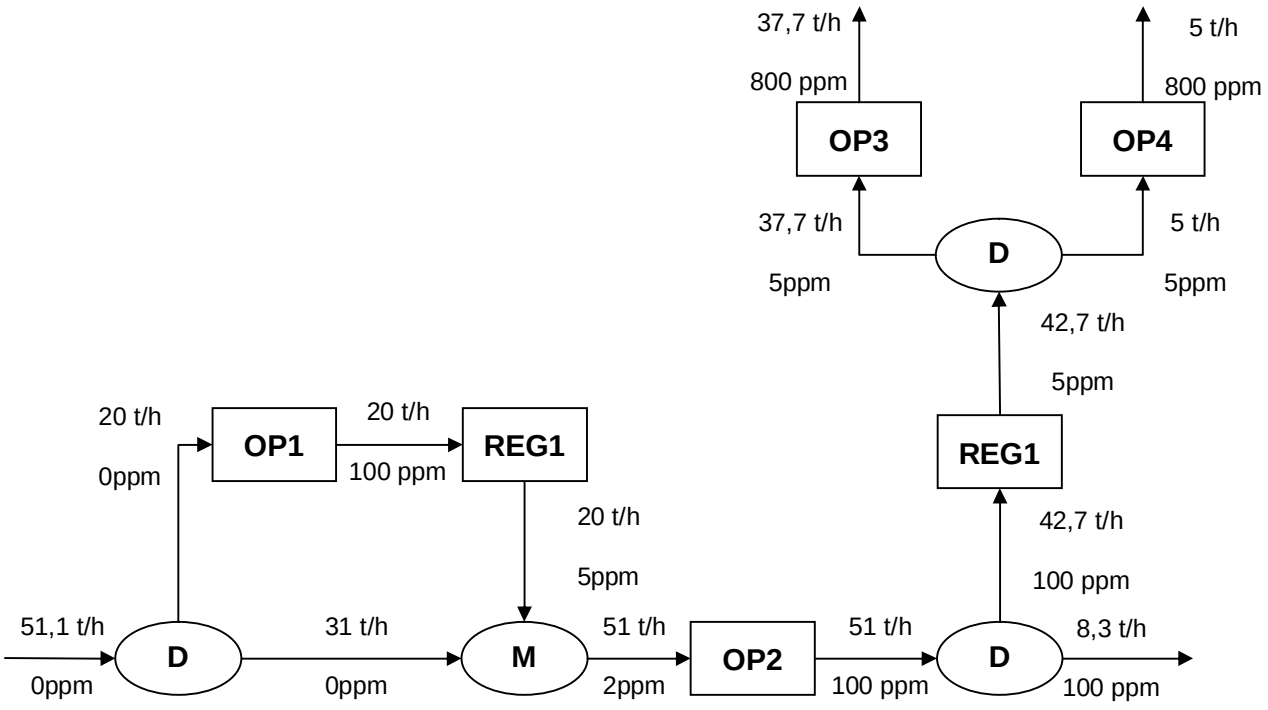

Figura 3.1.1.3.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.3.1

3.1.1.4. REGENERAÇÃO COM RECICLO

Neste cenário, o reciclo das correntes provenientes do processo de regeneração é permitido. Assim como no item 3.1.1.3, a fonte regenerada pode ser considerada como uma fonte externa nas regras de seleção para a construção do DFA. A diferença é que para este caso, a vazão das correntes regeneradas é considerada como ilimitada quando reciclada. Com isto, o algoritmo passa a ser similar ao caso de múltiplas fontes externas, demonstrado no item 3.1.1.2.

O DFA completo obtido e a Rede de Transferência de Massa (RTM) correspondente para este exemplo podem ser analisados na Figura 3.1.1.4.1 e na Figura 3.1.1.4.2, respectivamente.

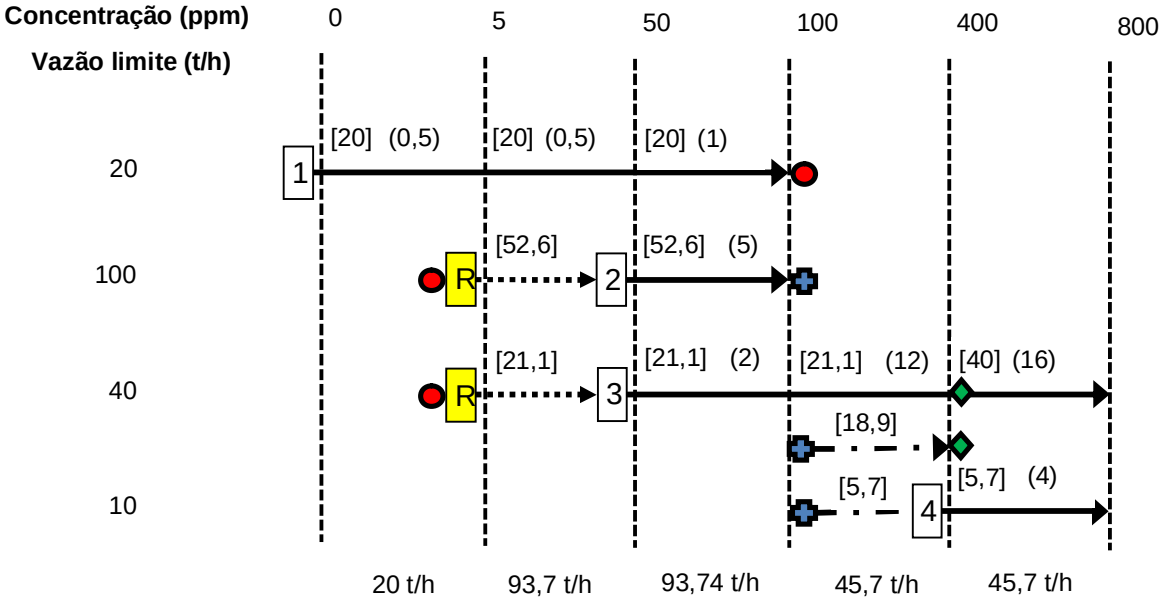

Figura 3.1.1.4.1 – DFA (único contaminante e regeneração com reciclo)

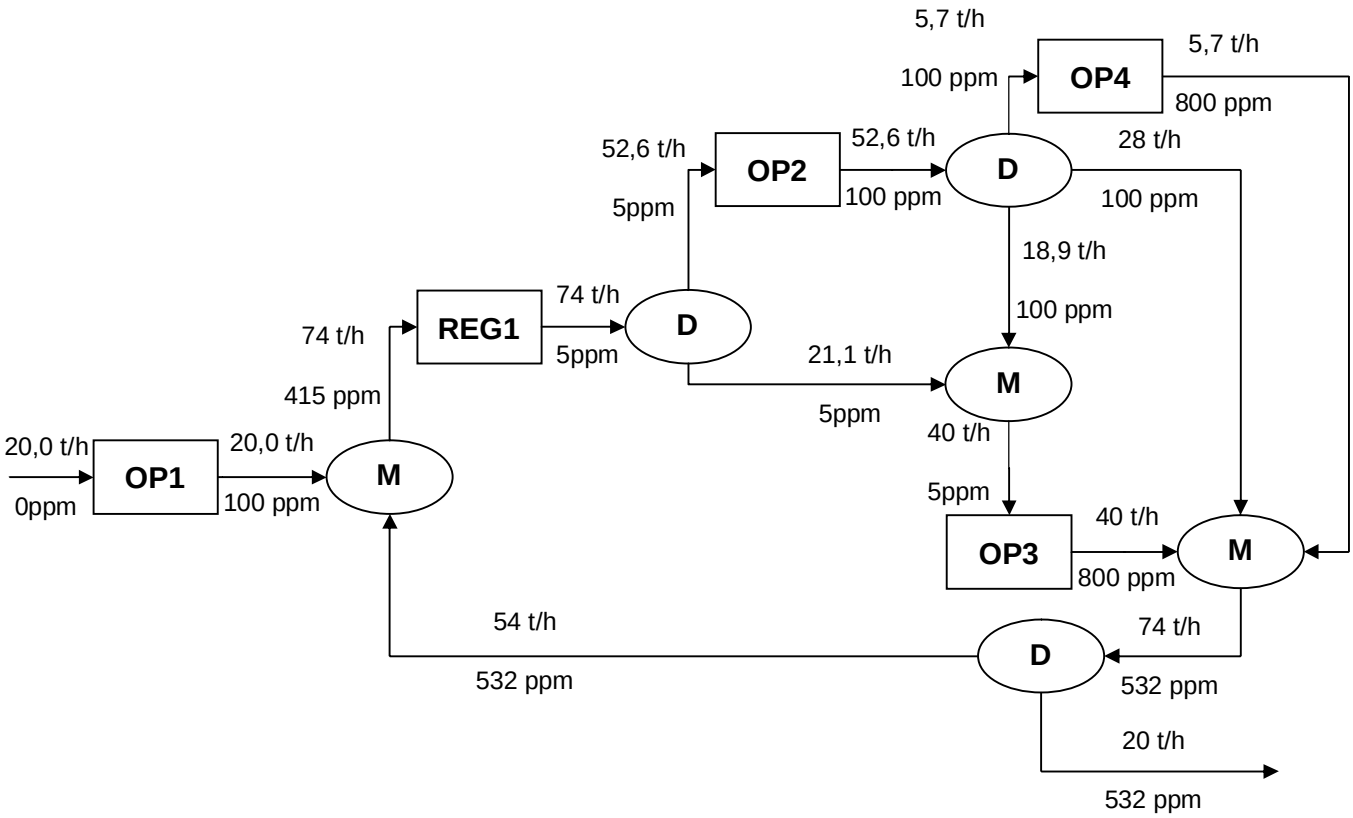

Figura 3.1.1.4.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.1.4.1

3.1.1.5. RESULTADOS CONSOLIDADOS

Após a aplicação do algoritmo DFA nos quatro cenários analisados, a Tabela 3.1.1.5-1 consolida os consumos de água para cada um deles.

Tabela 3.1.1.5-1 – Consolidado do consumo de água para único contaminante

Cenário	Vazão de água primária (t/h)	Vazão de água a 25 ppm (t/h)
Máximo Reuso	90	-
Múltiplas Fontes Externas	20	93,4
Regeneração com Reuso	51	-
Regeneração com Reciclo	20	-

Pode-se notar que o menor consumo de água primária para o caso de máximo reuso foi de 90 t/h. Com a presença de outra fonte externa de água de menor valor comercial em virtude de estar contaminada, consumiu-se 78% menos água primária, mas o consumo total foi 26% superior (113,4 t/h). Já com a adoção de um processo de regeneração na Rede de Transferência de Massa

(RTM), o consumo de água primária para os casos de reuso e reciclo foram 43% e 78% menores, mas o *OPerational EXpenditure* (OPEX) foi aumentado para que 62,7 t/h e 73,7 t/h, respectivamente, fator que deve ser considerado no momento de avaliar a viabilidade econômica da Rede de Transferência de Massa (RTM) sugerida, fato aqui não contemplado.

3.1.2. MÚLTIPLOS CONTAMINANTES: MÁXIMO REUSO

Na indústria de petróleo, o caso de múltiplos contaminantes é o mais aplicável e a avaliação do mesmo é bastante complexa. Os algoritmos desenvolvidos até o momento, baseados em modelagem matemática, possuem complexa formulação e são difíceis de serem implementados, visto que fornecem soluções rigorosas com problemas de convergência, a presença de múltiplos ótimos locais e a necessidade de condições iniciais adequadas.

Entretanto, caso as funções objetivos dos problemas envolvam custos e números de conexões, eles são recomendados em detrimento dos algoritmos, cujo objetivo principal é na otimização do consumo de água (GOMES et al., 2013).

No presente item é apresentada a extensão para múltiplos contaminantes do algoritmo DFA para único contaminante apresentado no item 3.1.1 (GOMES et al., 2013), tendo como objetivo o máximo reuso.

Esta extensão contempla a inclusão de uma etapa de identificação do contaminante de referência, a partir do qual a transferência simultânea de todos os contaminantes em cada operação é tratada, através da adoção de uma relação de transferência linear, outra envolvendo o acerto de concentrações com base nesta relação de transferência, além de etapas para avaliação e evolução da Rede de Transferência de Massa (RTM) obtida com base no contaminante de referencia.

Para os cenários além do de máximo reuso, a extensão para múltiplos contaminantes é adaptada da mesma forma que foi feito no complemento do item 7.4.1 para um contaminante.

Assim como mostrado no item 3.1.1, a quantidade de contaminante j a ser transferida na operação k é calculada pela equação abaixo:

Equação 5: $\Delta m_{k,j} = f_k x\left(C^k_{fj,MAX} - C^k_{ij,MAX}\right)$

onde:

$\Delta m_{k,j}$ = Quantidade de contaminante j a ser transferida na operação k;

f_k = vazão limite da operação k;

$C^k_{fj,MAX}$ = Concentração máxima de saída do contaminante j na operação k;

$C^k_{ij,MAX}$ = Concentração máxima de entrada do contaminante j na operação k;

k = 1, ..., N_{OP};

N_{OP} = Número de operações.

Segundo GOMES et al. (2013), em operações com múltiplos contaminantes a transferência de massa de cada contaminante ocorre simultaneamente em cada operação seguindo uma determinada relação entre elas. Além disto, a construção da Rede de Transferência de Massa (RTM) baseada em um contaminante de referência sem qualquer outra consideração pode gerar um resultado que não atenda as restrições operacionais impostas por algum outro contaminante.

Nesta extensão é adotada uma relação linear, sugerida por WANG & SMITH (1994a) *apud* (GOMES et al., 2013), conforme Equação 6 a seguir:

Equação 6: $K_{j,ref,k} = \frac{\Delta C_{j,k}}{\Delta C_{ref,k}} = \text{Constante}$

onde:

$K_{j,ref,k}$ = Relação constante entre as quantidades transferidas do contaminante j e o de referência na operação k;

$\Delta C_{j,k}$ = Quantidade de contaminante j transferida na operação k;

$\Delta C_{ref,k}$ = Quantidade do contaminante de referência transferida na operação k.

Mediante a aplicação da razão $K_{j,ref,k}$ para ajustar o limite de concentração de outros contaminantes j com respeito ao de referência e vice-

versa, a construção da Rede de Transferência de Massa (RTM) pode, enfim, ser baseada em um único contaminante.

O algoritmo DFA para este caso pode ser descrito com sete etapas principais, cujos detalhes e regras são mostrados a seguir, com a aplicação em um exemplo retirado do trabalho de WANG & SMITH (1994a) para facilitar a apresentação.

Os dados operacionais limites para o exemplo são mostrados na Tabela 3.1.2-1, considerando-se ainda que uma fonte de água primária, sem contaminantes, está disponível:

Tabela 3.1.2-1 – Dados limites do problema exemplo de máximo reuso e múltiplos contaminantes. Fonte: WANG & SMITH (1994a).

Operação (k)	f_k (t/h)	Cont. (j)	$C_{ik,\ max}$ (ppm)	$C_{fk,\ max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1	40	A	0	100	4
		B	25	75	2
2	35	A	80	240	5,6
		B	30	90	2,1

- **Etapa 1:** ***Determinação da operação e do contaminante de referência***

A construção do DFA para múltiplos contaminantes é realizada a partir da definição de um contaminante de referência, iniciando-se pela operação de referência. Estas referências são determinadas seguindo algumas regras.

O **contaminante de referência** é definido em função do que apresentar a menor concentração máxima de entrada ($C^{k}_{ij,MAX}$) em mais operações. Além disto, considerando um critério sugerido por SAVELSKI & BAGAJEWICZ (2003) *apud* (GOMES et al., 2013) suas concentrações de saída ($C^{k}_{fj,MAX}$) devem ter um crescimento monotônico[1]. No caso de mais de um contaminante apresentar tais características, escolhe-se um deles.

A **operação de referência** é aquela que necessita de água de maior qualidade, ou seja, a água mais limpa disponível no processo. Ressalta-se que o reuso não é permitido na operação de referência e que o seu efluente é

[1]**Crescimento monotônico**, ou seja, $\frac{\partial}{\partial x}y(x) > 0$ para qualquer x em um intervalo fechado [a, b].

geralmente utilizado em outras operações. Ademais, na operação de referência, o contaminante de referência terá sua concentração máxima de entrada igual à sua concentração na água externa mais limpa. No DFA, a operação de referência será a primeira. As demais operações serão arranjadas daquela de menor concentração de saída do contaminante de referência até a de maior, respeitando a regra de crescimento monotônico.

Pela Tabela 3.1.2-1, nota-se que ambos os contaminantes, A e B, podem ser considerados como de referência, pois na primeira e segunda operações, os contaminante A e B possuem a menor ($C^{k}_{ij,MAX}$), respectivamente. Já a única operação que pode ser de referência é a primeira, pois é a que necessita de água de melhor qualidade. Como para tal operação o contaminante de referência deve ter a $C^{k}_{ij,MAX}$ igual a da fonte externa mais limpa (0 ppm), conclui-se que o contaminante de referência para este exemplo é o A. Logo, tem-se:

Contaminante de referência: A

Operação de referência: k = 1

- **Etapa 2: *Ajustes na concentração de entrada na operação de referência***

Nesta etapa, a concentração de entrada de todos os contaminantes na operação de referência é ajustada aos valores na fonte externa de água. As alterações nas concentrações de entrada gerarão a necessidade de alterações nas concentrações de saída, para que a transferência de massa seja mantida. Por isso, a constante $K_{j,ref,k}$ utilizada neste procedimento é baseada na transferência de massa na operação de referência, neste caso k = 1. Estas novas concentrações de saída em k = 1 serão utilizadas nos testes que serão definidos na Etapa 3.

No exemplo em questão, como a concentração do contaminante B em k = 1 é diferente de 0 ppm, este valor será assumido e a respectiva concentração de saída deverá ser ajustada.

Como o contaminante A é o de referência, a constante $K_{j,ref,k}$ pode ser obtida através da Equação 6:

Equação 7: $K_{B,A,1} = \frac{\Delta C_{B,1}}{\Delta C_{A,1}} = \frac{75-25}{100-0} = 0{,}5$

Considerando a concentração de entrada do contaminante B em k = 1 como 0 ppm, a concentração de saída ajustada pela $K_{B,A,1}$ é igual a 50 ppm. ATabela 3.1.2-2 mostra as novas concentrações ajustadas deste contaminante entre colchetes na operação de referência, abaixo das concentrações correspondentes do contaminante de referência.

Tabela 3.1.2-2 – Concentrações ajustadas do contaminante B em k = 1 com o contaminante A como referência

Contaminante	**Concentração em ppm**			
A **(referência)**	0	80	100	240
B (k=1)	[0]		[50]	

Nota-se que a Tabela 3.1.2-2 está em forma matricial, onde a primeira linha representa as concentrações originais do contaminante de referência e, as demais linhas, as concentrações correspondentes dos demais contaminantes ajustadas na operação de referência ou então as originais das demais operações que promovem ajustes no contaminante de referência.

- **Etapa 3:** ***Identificação da necessidade de ajustes baseados nas demais operações***

Com a definição do contaminante de referência, o foco desta etapa passa a ser o comportamento dos demais contaminantes nas demais operações ($k \neq 1$). O objetivo é assegurar que as possibilidades de reuso do efluente da operação de referência estejam presentes no DFA baseados apenas no contaminante de referência.

Os demais contaminantes podem apresentar dois comportamentos:

i. Contaminante j possui uma concentração de saída na operação de referência menor que todas as suas concentrações de entrada nas demais operações. Isto é, para todas as demais operações ($\forall\, k, \ni k \geq 2$), a condição $C_{j,out/1} \leq C_{j,in/k}$ é verdadeira;

ii. Existe uma ou mais operações ($k \geq 2$), em que a concentração de entrada do contaminante j não satisfaz a condição estipulada no item i.

No caso i, não são necessários ajustes de concentração baseados no contaminante j. No caso ii, um ajuste baseado na concentração do contaminante j para cada operação k onde a condição do caso i é falsa será necessário. Tal ajuste será descrito na etapa 4.

Quando em alguma operação k ($k \geq 2$), mais de um contaminante não satisfazer a condição do caso i, o ajuste deverá ser feito baseado somente no contaminante que apresentar a pior situação.

No exemplo em questão, conforme a Tabela 3.1.2-1 e Tabela 3.1.2-2, observa-se que a concentração de entrada do contaminante B na operação 2 ($C_{B,in/2}$), 30 ppm, é menor que a concentração de saída ajustada na operação de referência ($C_{B,out/1}$), que é de 50 ppm, não satisfazendo a condição estabelecida no caso i ($C_{j,out/1} \leq C_{j,in/k}$). Desta forma, um ajuste do contaminante de referência baseado na $C_{B,in/2}$ precisará ser realizado na próxima etapa.

- **Etapa 4:** ***Correção na concentração do contaminante de referência para possibilitar o reuso***

Esta etapa tem por objetivo o ajuste dos valores das concentrações do contaminante de referência baseado nas concentrações dos demais contaminantes, para manter a compatibilidade entre as concentrações e permitir a avaliação da possibilidade de reuso das correntes de saída da operação de referência.

Na operação k, onde foi previamente identificado a necessidade de ajuste baseado no contaminante j, o processo pode ser dividido em duas etapas:

i. Determinação da concentração do contaminante de referência correspondente à concentração de entrada do contaminante j na operação k, baseado na constante de transferência de massa na operação de referência ($K_{j,ref,1}$);

ii. Determinação da concentração do contaminante de referência correspondente à concentração de saída do contaminante j na operação k, desta vez baseado na constante de transferência de massa na operação k ($K_{j,ref,k}$).

Portanto, neste exemplo, a concentração do contaminante de referência A na operação de referência 1 (k = 1) correspondente à concentração de entrada do contaminante B na operação 2 ($C_{B,in/2}$ = 30 ppm) é calculada a partir da razão $K_{B,A,1}$ obtida na Equação 7, obtendo-se 60 ppm de A.

Com o valor da concentração ajustada do contaminante de referência A correspondente à $C_{B,in/2}$, calcula-se a sua concentração de saída mediante a aplicação da razão de transferência de massa utilizada na operação 2 ($K_{B,A,2}$), calculada com a Equação 8 abaixo:

$$\text{Equação 8: } K_{B,A,2} = \frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{A,2}} = \frac{90-30}{240-80} = 0{,}375$$

A concentração de saída do contaminante de referência A é então determinada com o conhecimento das concentrações de entrada e saída do contaminante B, 30 e 90 ppm, respectivamente, a nova concentração de entrada do contaminante A (60 ppm) e $K_{B,A,2}$, obtendo-se 220 ppm de A. As novas concentrações ajustadas de A constam entre colchetes na Tabela 3.1.2-3, sendo que as concentrações ajustadas do contaminante B na etapa anterior estão destacadas em negrito e vermelho.

Tabela 3.1.2-3 – Matriz de concentrações ajustadas

Contaminante	**Concentração em ppm**					
A **(referência)**	0	[60]	80	100	[220]	240
B (k=1)	**0**			**50**		
B (k=2)		30			90	

- **Etapa 5:** ***Geração do DFA baseado nas concentrações ajustadas do contaminante de referência***

Nesta etapa, sem qualquer alteração especial, o DFA é construído com a aplicação das etapas discutidas no item 3.1.1.1.

Com isto, a especificação do consumo de água, a concentração de *pinch* e a Rede de Transferência de Massa (RTM) são obtidas simultaneamente.

Antes de iniciar o procedimento, os valores das concentrações ajustadas do contaminante de referência A são consolidados na Tabela 3.1.2-4.

Tabela 3.1.2-4 – Dados limites do problema exemplo de máximo reuso e múltiplos contaminantes com concentrações ajustadas

Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	$C_{ik,\ max}$ (ppm)	$C_{fk,\ max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1	40	A	0	100	4
2	35	A	60	220	5,6

Ressalta-se que as concentrações máximas e a carga de contaminante transferida em cada operação não foram violadas.

O procedimento de síntese descrito no item 7.4.1.1 é então aplicado, obtendo se o DFA mostrado na Figura 7.4.2.1.

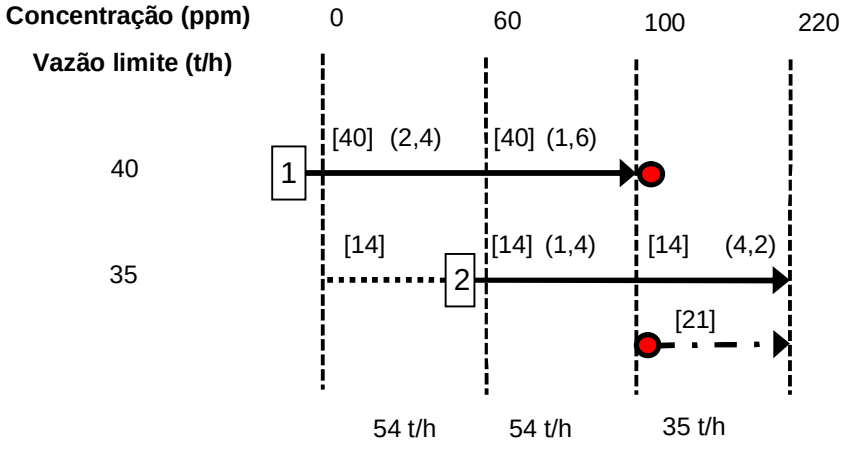

Figura 3.1.2.1 – DFA (múltiplos contaminantes e máximo reuso)

No DFA da Figura 3.1.2.1, conclui-se que o consumo mínimo de água primária com base no contaminante de referencia é de 54t/h a 0ppm. Este valor deverá ser validado na etapa seguinte, na qual a análise é realizada envolvendo todos os contaminantes. Além disto, a concentração de *pinch* é igual a 100 ppm, visto que é onde ocorre uma abrupta queda do consumo global de água, de 54 t/h para 35 t/h.

- **Etapa 6:** ***Construção da rede e verificação das concentrações dos demais contaminantes***

A Figura 3.1.2.2 representa a Rede de Transferência de Massa (RTM) construída a partir do DFA da Figura 3.1.2.1. Com a estrutura da rede e as equações de balanço de massa é feita a determinação da concentração de entrada e saída de todos os demais contaminantes em cada operação. Após isto, as concentrações limites originais (Tabela 3.1.2-1) podem ser verificadas e caso qualquer violação seja identificada, a rede precisará ser ajustada na próxima etapa. Por outro lado, não havendo qualquer violação, conclui-se que a rede obtida é um dos possíveis resultados finais do algoritmo, visto que pode haver uma outra configuração mais otimizada.

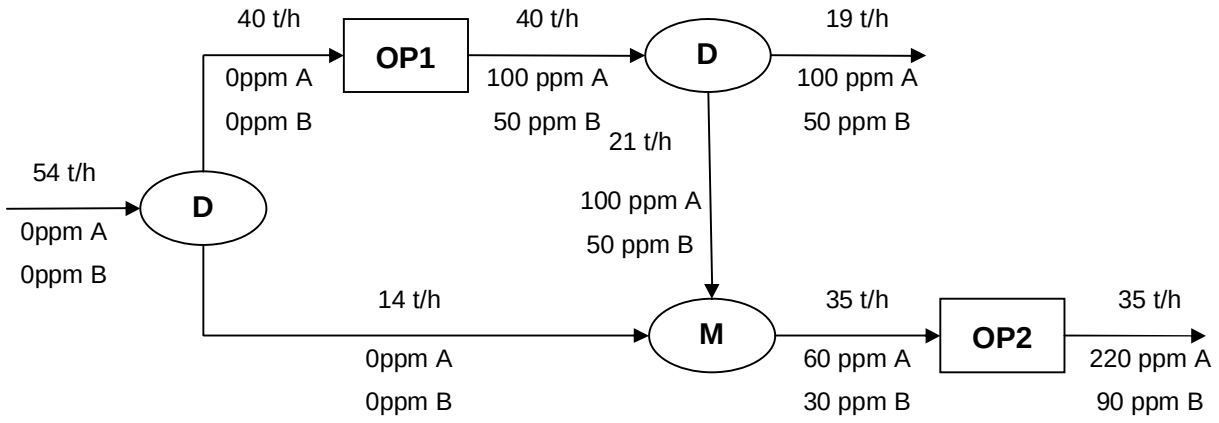

Figura 3.1.2.2 – Síntese da rede para o DFA da Figura 3.1.2.1

Pela Figura 3.1.2.2, nota-se que nenhuma concentração limite foi violada e conclui-se que a mesma representa o resultado final do algoritmo DFA para este exemplo (GOMES et al., 2007). O consumo mínimo de água primária de 54 t/h é igual ao obtido pelo método gráfico proposto por WANG & SMITH (1994a).

- **Etapa 7:** ***Evolução da rede para remoção de violações dos limites de concentração***

Quando ocorrer uma violação de uma concentração limite, ela precisará ser removida, visto que as concentrações máximas originais precisam ser respeitadas na rede final obtida.

Tais violações podem ser eliminadas aumentando o consumo de água externa ou redirecionando a saída de alguns divisores de correntes que alimentam a operação onde ocorre a violação. Quando necessário, a alimentação imediata de água externa é realizada. Já a opção de desvio da saída de alguns divisores de corrente pode remover as violações sem a necessidade de aumentar o consumo de água externa quando as operações não a recebem.

Outra possibilidade para reduzir o consumo de água no decorrer das etapas aparece quando outra operação, ao invés da de referência, recebe água primária. Processos com esta característica podem apresentar um menor consumo de água. Esta outra operação consumidora de água primária pode ser tratada como uma operação independente. Seu consumo de água primária é então recalculado independentemente e o reuso da corrente de saída é considerado.

Com as violações removidas, o balanço material é realizado na rede para recalcular as novas concentrações. Após isto, se alguma violação se mantiver, o processo de eliminação é repetido até que todas elas sejam removidas (GOMES et al., 2007).

3.1.3. SOFTWARE MINEA

Para tornar a construção do DFA e das respectivas redes mais ágeis e otimizada, SANTOS (2007) automatizou os algoritmos discutidos nos itens anteriores em uma planilha do *Microsoft Excel*®, denominando o resultado obtido como *software MINEA* (***Min***imização de ***E***fluentes ***A***quosos). Este trabalho foi realizado no Departamento de Engenharia Química da Escola de Química da UFRJ.

Ele permite que os dados operacionais limitantes de entrada do problema sejam inseridos, além de se escolher a operação e o contaminante de referência. Caso o problema contenha cenários de perda ou ganho de vazão nas operações, é possível considerá-los.

O software não foi utilizado neste trabalho.

3.2. MÉTODO DO DIAGRAMA DE FONTES DE EFLUENTE (DFE)

Os trabalhos analisados no item 2.3 apresentaram diversas propostas de metodologias para síntese simultânea do sistema de tratamento distribuído de efluentes e da rede com menor consumo de água. Desta forma há uma indicação para o uso do DFA associado ao DFE. Neste item é apresentado o DFE que posteriormente será usado em conjunto com o DFA nos estudos de casos no próximo capítulo.

O método algorítmico DFE tem como base regras heurísticas apresentadas por HUNGARO (2005) e o procedimento algorítmico DFA.

O algoritmo DFE também se baseia em intervalos de concentração. Embora vários artigos indiquem a realização da síntese simultânea do fluxograma com regeneração e reuso/reciclo de água e do sistema de tratamento final de efluentes, o algoritmo DFE é apresentado aqui como uma etapa independente para a síntese de redes de tratamento de correntes de efluentes em forma de tratamento distribuído.

A descrição está dividida em sistemas com um contaminante e um tratamento, e em sistemas com múltiplos contaminantes e múltiplos tratamentos.

O método DFE é algorítmico e apresentado aqui na forma de etapas sequenciais. Para facilitar o entendimento do algoritmo e suas extensões, é apresentado o exemplo de WANG & SMITH (1994b). Para sistemas com múltiplos contaminantes, é adotada uma etapa inicial para escolha do contaminante de referência para o qual o DFE é aplicado como se fosse um único contaminante, de forma análoga ao que ocorre no DFA. No fluxograma obtido são então inseridos os demais contaminantes e verificada a ocorrência de violações, as quais são corrigidas com ajustes da vazão tratada ou com o realinhamento de correntes.

3.2.1. SISTEMAS COM UM CONTAMINANTE E UM TRATAMENTO

O objetivo do procedimento algorítmico é minimizar a vazão total de efluente tratada nos processos de tratamento disponíveis, gerando correntes

em condições de descarte. No DFE é determinada a menor vazão a ser tratada que atenda a concentração máxima de descarte dos contaminantes.

A seguir, são apresentadas as etapas do DFE:

- **Etapa 1:** ***Identificação das correntes de efluentes e cálculo da carga de contaminante***

São identificadas as correntes de efluentes aquosos que devem ser tratadas, obtendo-se os valores das concentrações do(s) contaminante(s) em cada corrente e as suas vazões. Com isto, pode-se calcular a quantidade de contaminante em cada operação ($M_k, em\ g/h$).

- **Etapa 2:** ***Pesquisa das concentrações de descarte dos contaminantes***

Pesquisar na legislação a concentração limite para descarte dos contaminantes em cursos d´água. Para este estudo, as concentrações serão obtidas nas referências normativas citadas no item 0.

- **Etapa 3:** ***Cálculo da quantidade de massa a ser removida (Δm_k)***

A quantidade de massa de cada contaminante a ser removida em cada operação é calculada através da Equação 9:

Equação 9: $\Delta m_{jk} = f_k\ x\ (C_{jk} - C_{desc,j})$

onde:

Δm_{jk} = quantidade de massa do contaminante j a ser removida na operação k em g/h;
f_k = vazão da corrente de efluente, em t/h;
C_{jk} = concentração do contaminante j na operação k em ppm;
$C_{desc,j}$ = concentração de descarte do contaminante j em ppm.

- **Etapa 4:** ***Escolha do contaminante de referência***

O critério normalmente utilizado considera como contaminante de referência aquele com a maior carga de efluentes (M_k) e a maior carga a ser removida (Δm_k). Além disto, é preciso observar se o contaminante de referência escolhido está presente em todas as correntes de efluente.

- **Etapa 5:** ***Escolha da unidade de tratamento e obtenção da Razão de Remoção (RR)***

Com o conhecimento dos contaminantes presentes nos efluentes, as unidades de tratamento disponíveis para cada um deles deverão ser pesquisadas na literatura para a obtenção da Razão de Remoção (RR) e, quando possível, dos valores de *CAPital EXpenditure* (CAPEX) e *OPerational EXpenditure* (OPEX) de cada uma delas, para que possam ser utilizadas na avaliação econômica.

- **Etapa 6:** ***Definição dos intervalos de concentração para construção do DFE***

Os intervalos de concentração do DFE são formados pelas concentrações originais de cada efluente, as concentrações de descarte do contaminante de referência e as concentrações de efluente tratado, que são obtidas através do conhecimento da razão de retirada (eficiência de remoção) do efluente j (RR) no regenerador, conforme a Equação 10:

Equação 10: $C^{e}_{kt} = C_{kj} x (1 - RR_j)$

onde:

C^{e}_{kt} = concentração do efluente tratado;
C_{jk} = concentração final do contaminante j na operação k;
RR_j = eficiência do tratamento para remoção do contaminante j.

A equação é aplicada sequencialmente até que seja obtida uma concentração de efluente tratada **menor ou igual** à concentração limite para descarte.

- **Etapa 7:** ***Representação de cada operação no DFE***

Cada operação é representada no DFE por uma seta com a origem na concentração de descarte e o fim na concentração original do contaminante de referência do efluente, por ordem crescente de concentração. A vazão de cada corrente (f_k) é disposta no lado esquerdo do diagrama.

- **Etapa 8:** ***Cálculo da carga de contaminante em cada intervalo***

A carga de cada contaminante em cada intervalo das operações é calculada com a utilização da Equação 1, descrita no item 3.1.1.1.

- **Etapa 9:** ***Cálculo da vazão de efluente tratado em cada intervalo***

O objetivo é minimizar a vazão de efluente tratado usando o tratamento distribuído de efluentes, priorizando a mistura com efluente mais sujo disponível. Se não for possível a mistura de efluentes empregar a maior concentração de efluente tratada anterior ao intervalo.

Para calcular a vazão de efluente a ser tratado, o procedimento inicia-se no intervalo de menor concentração e duas regras devem ser satisfeitas:

i. Realizar o cálculo da vazão de efluente a ser tratado através de tratamento externo somente quando não houver efluente “interno” com concentração menor que a do efluente a ser tratado disponível para mistura. Na disponibilidade de efluente interno, usar preferencialmente o proveniente da mesma corrente.
ii. Para uma determinada corrente de efluente, a vazão de efluente a ser tratado em um determinado intervalo de concentração deve remover a quantidade de massa do respectivo intervalo.

Com o objetivo de tornar a construção do DFE mais simples e de fácil compreensão, sugere-se que o cálculo da vazão de efluente a ser tratado seja feito baseado nos intervalos de tratamento de cada operação ao invés de ser pelos intervalos de concentração, como realizado normalmente.
Desta forma, a vazão seria determinada pela seguinte equação:

Equação 11: $\boldsymbol{f_T} = \frac{\sum \Delta \boldsymbol{m_{jk}}}{(\boldsymbol{C^e_{kin}} - \boldsymbol{C^e_{kout}})}$

onde:

f_T = vazão do efluente a ser tratado, em t/h;
$\sum \Delta m_{jk}$ = somatório das cargas de contaminantes a serem removidas no intervalo de tratamento, em g/h;
C^e_{kin} = concentração de entrada da unidade de tratamento, em ppm;
C^e_{kout} = concentração de saída da unidade de tratamento, em ppm.

Com o intuito de melhorar a representação gráfica do DFE, propõe-se neste trabalho que as correntes de *by-pass* por uma determinada unidade de tratamento sejam representadas por uma seta no sentido contrário, de preferência com uma cor destacada, e com o símbolo ● na concentração de origem, na qual ocorrerá o by-pass. O destino desta seta mostraria qual seria a concentração da corrente a ser misturada, para que a concentração de descarte seja exatamente à especificada. Esta estratégia será melhor visualizada na resolução do problema a seguir.

- **Etapa 10: *Síntese do fluxograma de tratamento distribuído de efluentes***

A síntese do fluxograma do sistema de tratamento distribuído de efluentes é iniciada a partir do último intervalo de cada operação no DFE.

- **Etapa 11:** ***Inserção dos demais contaminantes***

Com a realização dos balanços de massa nas operações, misturadores e divisores de corrente, além das eficiências dos tratamentos, os demais contaminantes são inseridos no DFE.

- **Etapa 12:** ***Eliminação das violações***

Após a inserção das concentrações dos demais contaminantes no fluxograma, verifica-se se a concentração de descarte satisfaz a especificada. Caso não satisfaça, deve-se ajustar a vazão do efluente tratado.

Se a concentração obtida for inferior à concentração limite de descarte, pode-se reduzir a vazão de efluente a ser tratado (f_T). Caso seja superior, deve-se aumentar a vazão de efluente a ser tratado ou incluir mais um tratamento no fluxograma.

A adoção de tratamentos em série permite que a concentração do efluente tratado seja menor ou igual a do descarte. A concentração de efluente a ser tratado para tratamentos em série é calculada várias vezes em relação à concentração do contaminante após o tratamento até que este atinja concentração inferior ao limite para descarte.

- **Etapa 13:** ***Geração de outras redes***

A partir do fluxograma final podem ser gerados fluxogramas vizinhos através da substituição do tratamento empregado, caso haja mais de um disponível. Se o problema apresentar dados econômicos para calcular o custo anual total, deve ser estimado o custo de cada fluxograma gerado para comparação.

Para demonstrar a aplicação da metodologia proposta, será resolvido um exemplo de simples contaminante (A) e um tratamento (T), cujos dados iniciais de concentração e vazões de efluentes foram extraídos de WANG & SMITH (1994b), conforme Tabela 3.2.1-1. Nela é possível observar a

quantidade de contaminante A (M_k,) em cada operação, de acordo com a etapa 1 deste método.

Tabela 3.2.1-1 – Dados das correntes de efluentes e quantidade de contaminante

Efluente	Cont.	Conc. (ppm)	f (t/h)	M (g/h)
1	A	400	60	24000
2	A	800	20	16000

Para a etapa 2, considerou-se a concentração para descarte do contaminante A de **10 ppm**.

Na etapa 3, as quantidades de massa a serem resolvidas foram determinadas e consolidadas na Tabela 3.2.1-2:

Tabela 3.2.1-2 – Carga a ser removida por operação

Efluente	Cont.	Conc. (ppm)	Cdesc (ppm)	f (t/h)	Δm_k (g/h)
1	A	400	10	60	23400
2	A	800	10	20	15800

Na etapa 4, por ser um problema de único contaminante, o contaminante de referência é o próprio A.

Para a etapa 5, foi considerada uma eficiência de tratamento de **80%** e sem restrições de concentração máxima de entrada e vazão máxima de entrada para o tratamento.

A Figura 3.2.1.1 representa os intervalos de concentrações do DFE, a partir do cumprimento da etapa 6.

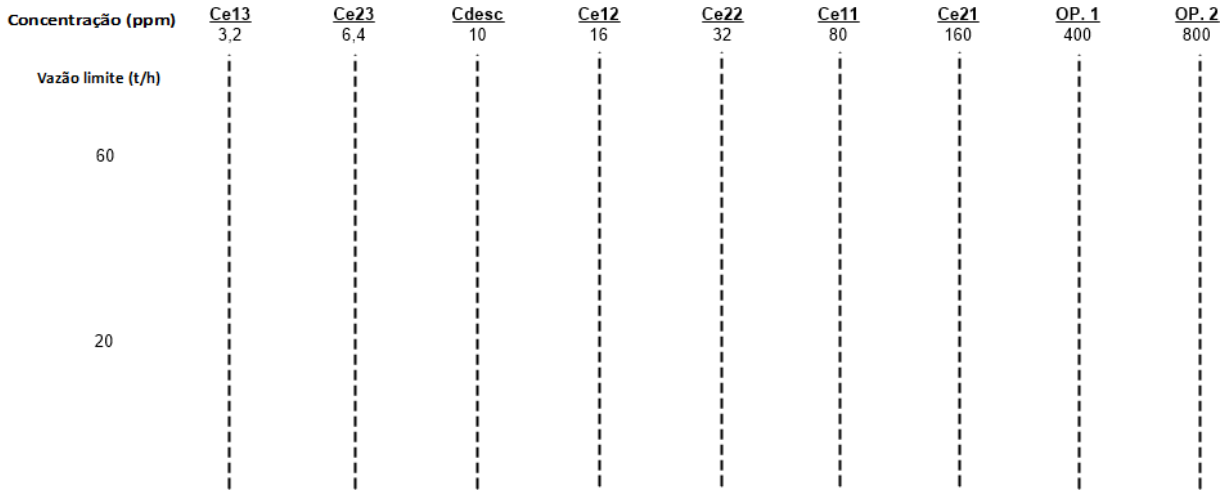

Figura 3.2.1.1 – Intervalos de concentração do DFE do problema exemplo.

A Figura 3.2.1.2 referem-se às etapas 7 e 8, onde pode-se observar a representação das operações e as cargas de contaminantes em cada intervalo.

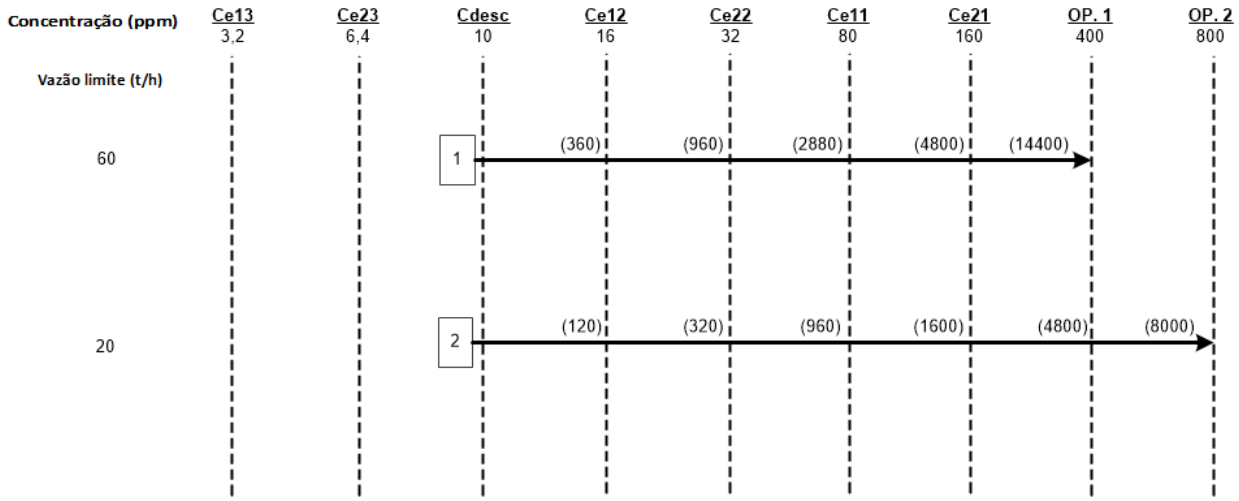

Figura 3.2.1.2 – Representação das operações e cargas de contaminante por intervalo do DFE do problema exemplo.

Pela etapa 9, as vazões de efluentes tratados são calculadas e o DFE final obtido (Figura 3.2.1.3)

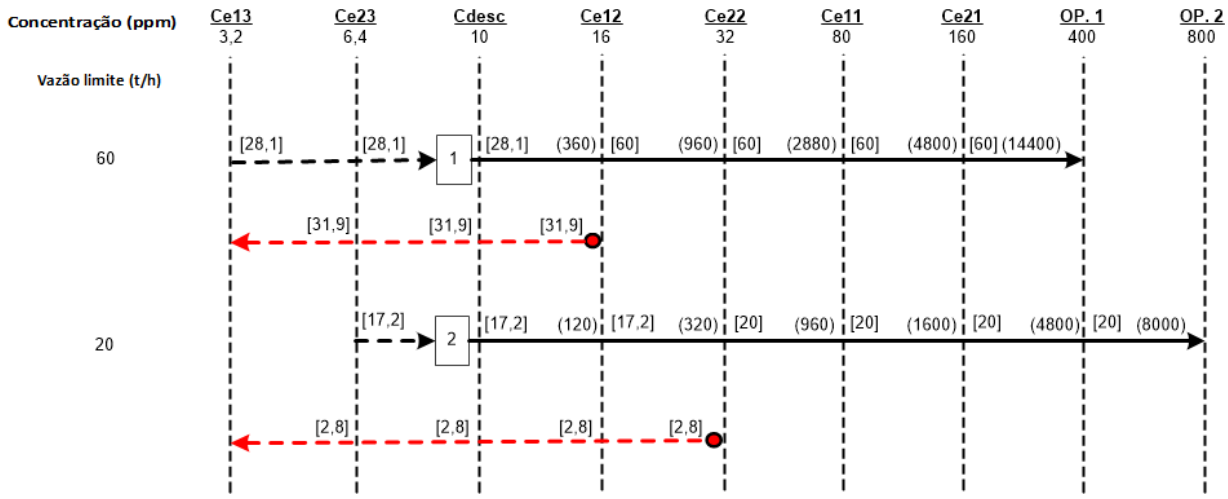

Figura 3.2.1.3 – DFE final para tratamento distribuído do problema exemplo.

O fluxograma do sistema de tratamento distribuído de efluentes, construído na etapa 10, pode ser visualizado na Figura 3.2.1.4.

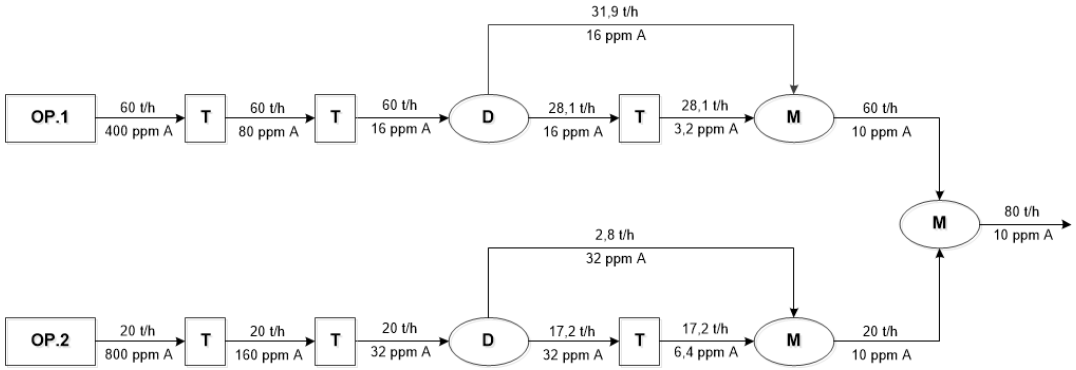

Figura 3.2.1.4 – Fluxograma de tratamento distribuído do problema exemplo.

Conclui-se que a vazão tratada na estrutura da Figura 3.2.1.4 é igual a **205,3 t/h**.

Para que possa ser feita uma comparação com o tratamento de efluentes do tipo **centralizado**, construiu-se o DFE e o fluxograma, que são representados pela Figura 3.2.1.5 e pela Figura 3.2.1.6, respectivamente. A mistura das duas correntes de efluentes gera uma única corrente com 500 ppm e vazão de 80 t/h.

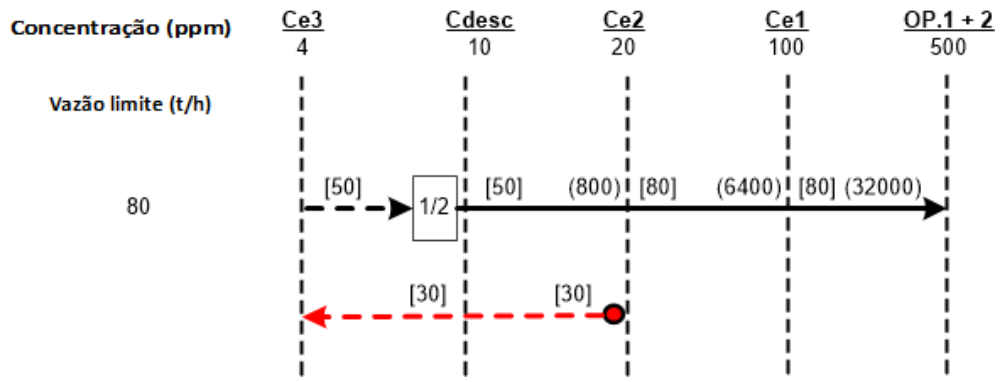

Figura 3.2.1.5 – DFE para tratamento centralizado do problema exemplo.

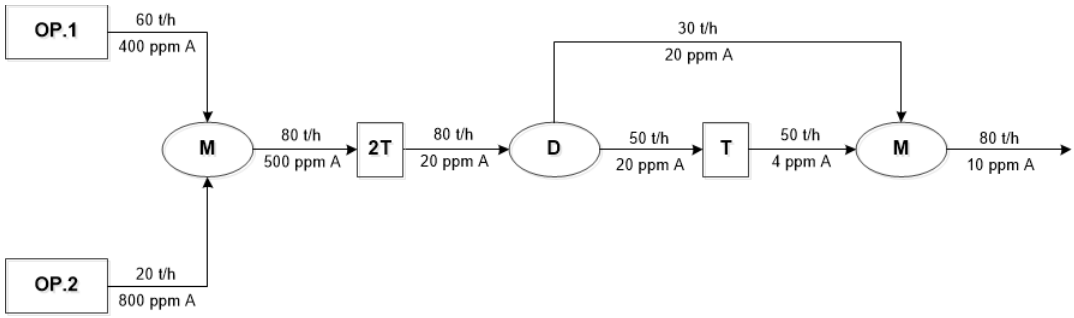

Figura 3.2.1.6 – Fluxograma de tratamento centralizado do problema exemplo.

Note que a vazão de efluente tratado nesta opção é de **210 t/h**.

A etapa 11 não se aplica neste problema e a etapa 12 refere-se a identificação se há violações. Neste exemplo, verifica-se que a concentração de descarte do contaminante A em ambos os tratamentos não foi violada. Mediante isto, não é necessário realizar ajustes e a estrutura obtida é considerada o resultado final do DFE.

3.3. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A avaliação econômica deste trabalho será realizada a partir da Equação 12, adaptada de KARUPPIAH & GROSSMANN (2006):

Equação 12: $\varphi = HC_{FW}FW + AR\sum_{\substack{t \in UT \\ t \in t_{out}}} CAPEX^t + H\sum_{\substack{t \in UT \\ t \in t_{out}}} OPEX^t$

Onde:

H = Horas de operação da planta por ano (h/a)

C_{FW} = Custo com água primária ($/t)

FW = Vazão de água primária (t/h)

AR =Fator anualizado para investimento na unidade de tratamento

UT = Unidade de Tratamento

t = índice da unidade de tratamento

t_{out} = corrente de saída da unidade de tratamento t

$CAPEX^t$ = Custo de investimento da unidade de tratamento t (Tabela 4.2.2-2)

$OPEX^t$ =Custo operacional na unidade de tratamento t (Tabela 4.2.2-2)

A tarifa básica da água da CEDAE é de 1,477773 R$/m^3 e o cálculo do preço é distribuído em faixas de consumo, para a qual são aplicados diferentes fatores, conforme Tabela 3.3-1.

Tabela 3.3-1 – Tarifas da CEDAE por faixa de consumo (DELGADO, 2008)

Vazão de consumo	Fator de diferenciação	Preço (R$/m3)
1 até 20 m^3 / 30 dias	1	1,477773
21 até 30 m^3 / 30 dias	2,2	3,251101
acima de 30 m^3 / 30 dias	3	4,433319

Admitindo-se ainda que as vazões de consumo de água limpa nos processos industriais sejam acima de 30m^3/mês, o custo por m^3 com água primária (C_{FW}) se enquadra na terceira faixa de consumo.

Além disto, será adotado H igual a 8600 h/a e a PTAX $/R$ = 2,41 do dia 12/02/2014.

O fator anualizado para investimento nas unidades de tratamento (AR) pode ser obtido pela equação abaixo:

Equação 13: $AR = \frac{I_{ano\ atual}}{I_{ano\ base}}$

Onde:

$I_{ano\ atual}$ = índice de preço no ano atual

$I_{ano\ base}$ = índice de preço no ano base

Os índices mais recomendados são o *Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)* e o *Marshal & Swift Index (M&S)*, ambos divulgados mensalmente na revista *Chemical Engineering*. Pelo fato de os valores de investimento terem sido obtidos no trabalho de MATIJASEVIC et al. (2010), o ano de 2010 foi escolhido como sendo o de base. Desta forma, os valores do CEPCI para 2010 e 2013 (Outubro) são iguais a 550,8 e 584,6, respectivamente. Com isto, para este caso AR = 1,06.

4. ESTUDOS DE CASOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No presente capítulo, os algoritmos-heurísticos DFA e DFE apresentados no Capítulo 3 serão aplicados em três estudos de casos, cujos dados referem-se à uma refinaria de petróleo e foram retirados dos seguintes artigos acadêmicos:

I. KUO & SMITH, 1998
II. MATIJASEVIC, DEJANOVIC, & SPOJA, 2010
III. MOHAMMADNEJAD, BIDHENDI, & MEHRDADI, 2011

Para contribuir com a avaliação do leitor, os resultados serão discutidos dentro de cada item.

As seguintes premissas foram consideradas:

- Perdas desprezíveis, exceto no terceiro caso;
- Vazão mássica constante em cada operação;
- Vazão total de toda a corrente igual à vazão de água pura na corrente correspondente, em virtude de a vazão individual de cada contaminante ser desprezível (expressas em ppm);
- O preço é determinado com base no consumo de água primária e na vazão que passa através das unidades de tratamento. Os investimentos com tubulação e bombas não foram considerados;
- As tubulações operam sob pressão e temperatura constante;
- Há a disponibilidade de fonte de água primária sem contaminantes.

4.1. ESTUDO DE CASO I – KUO & SMITH (1998)

4.1.1. DESCRIÇÃO

Este primeiro estudo, usando dados de processo de refinaria apresentados por KUO & SMITH (1998) visou a avaliação das interações que

ocorrem entre a minimização do consumo de água e a síntese de sistemas de tratamento de efluentes.

KUO & SMITH (1998) observaram que os métodos desenvolvidos até aquele momento baseavam-se em duas etapas em série: em primeiro lugar, a rede de água era projetada para garantir o mínimo consumo de água, e depois os dados das correntes de saída eram utilizados na síntese do sistema de tratamento de efluente mais adequado. Em sua análise, eles consideraram que o sistema de água é composto por três elementos: reuso de água, sistemas de regeneração e sistema de tratamento de efluentes, e que todos eles precisam ser analisados simultaneamente.

Mediante isto, eles propuseram uma nova metodologia conceitual, baseada em análise gráfica, para que a rede com mínimo consumo de água e o sistema de tratamento mais adequado pudessem ser projetados simultaneamente.

KUO & SMITH (1998) usaram a metodologia por eles proposta em um estudo de caso usando dados de uma refinaria com cinco operações e três contaminantes, que estão apresentados na Tabela 4.1.2-1.

Neste estudo de caso, o algoritmo DFA para o **cenário de máximo reuso** será aplicado e os resultados comparados com os obtidos por KUO & SMITH (1998). Por fim, os dados das correntes de efluentes (vazão e concentração) e as concentrações máximas de descarte de cada contaminante serão utilizados na aplicação do DFE para a síntese de uma rede de tratamento distribuído de efluentes.

4.1.2. DADOS

Na Tabela 4.1.2-1 é possível observar os dados referentes à refinaria que será tratada neste trabalho. Foram consideradas cinco operações (Stripper a vapor, Hidrodessulfurização I e II, Dessalgadora e Ejetor a Vapor para Coluna à Vácuo) e três contaminantes (Teor de Óleos e Graxas – TOG, Ácido Sulfídrico - H_2S e Sólidos Totais em Suspensão - TSS).

Tabela 4.1.2-1 – Dados operacionais limitantes da refinaria (KUO & SMITH, 1998)

Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	$C_{ik, max}$ (ppm)	$C_{fk, max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
Stripper a Vapor (1)	50	TOG [A]	0	15	0,75
	50	H_2S [B]	0	400	20,00
	50	TSS [C]	0	35	1,75
Hidrodessulfurização I (2)	34	TOG [A]	20	120	3,40
	34	H_2S [B]	300	12500	414,80
	34	TSS [C]	45	180	4,59
Dessalgadora (3)	56	TOG [A]	120	220	5,60
	56	H_2S [B]	20	45	1,40
	56	TSS [C]	200	9500	520,80
Ejetor a Vapor para Coluna a Vácuo (4)	8	TOG [A]	0	20	0,16
	8	H_2S [B]	0	60	0,48
	8	TSS [C]	0	20	0,16
Hidrodessulfurização II (5)	8	TOG [A]	50	150	0,80
	8	H_2S [B]	400	8000	60,80
	8	TSS [C]	60	120	0,48

A Tabela 4.1.2-2 apresenta as eficiências e os custos de investimento (CAPEX) e operação (OPEX) de cada uma das unidades de tratamento (Stripper a Vapor - STR, Biológico – BIO e Separador API – API).

Tabela 4.1.2-2 – Eficiência, custos de investimento e operação das unidades de tratamento (KUO & SMITH, 1998)

Unidade de Tratamento	Razão de Remoção (RR) - %			CAPEX ($)	OPEX ($/h)
	TOG [A]	H_2S [B]	TSS [C]		
Stripper a Vapor (STR)	0	99,9	0	$16800 \times f^{0,7}$	1,0 x f
Biológico (BIO)	70	90	98	$12600 \times f^{0,7}$	0,0067 x f
Separador API (API)	95	0	50	$4800 \times f^{0,7}$	0

4.1.3. APLICAÇÃO DO DFA

O DFA foi aplicado a esse exemplo por FRANCISCO et al (2013). De posse dos dados é avaliada a escolha do contaminante e da operação de referência de acordo com as regras do item 3.1.2. O contaminante e a operação de referência são TOG e operação 1, respectivamente. Após aplicação das etapas iniciais do algoritmo, é obtido o DFA, baseado no TOG, que está mostrado na Figura 4.1.3.1.

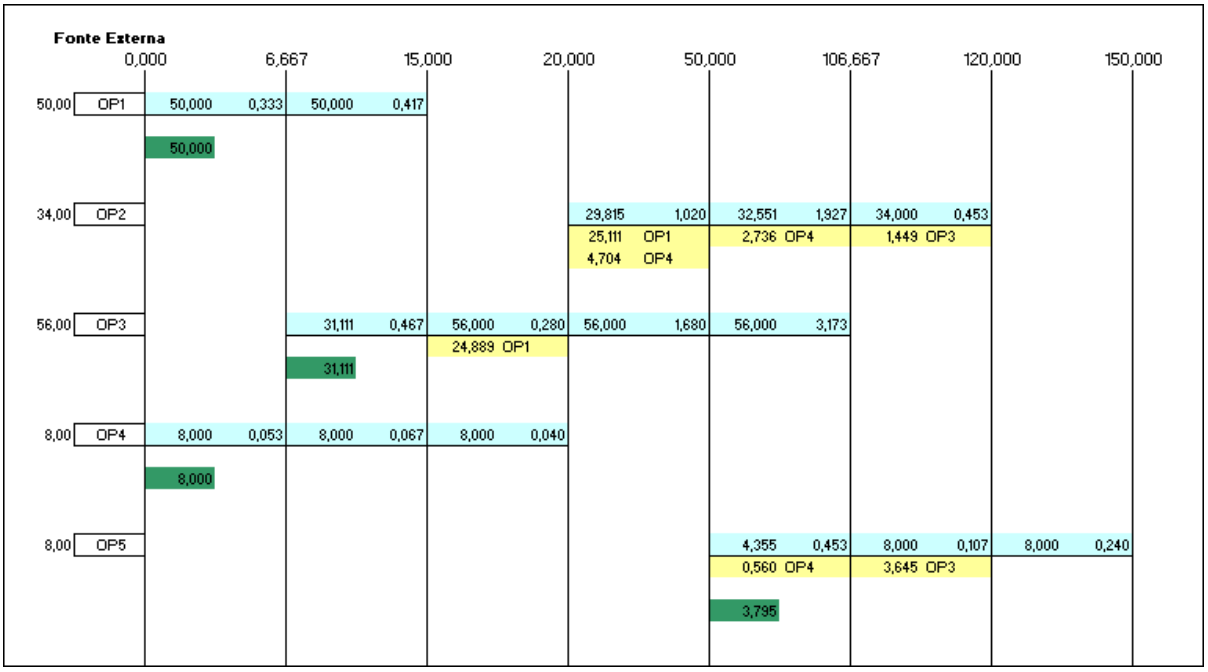

Figura 4.1.3.1 – DFA com base em TOG para a refinaria em análise. Estudo de Caso I.

A partir do DFA obtido é desenhado o fluxograma correspondente do sistema de águas. Esse fluxograma é mostrado na Figura 4.1.3.2, no qual as concentrações dos outros contaminantes estão inseridas, estando representadas em vermelho as concentrações nas quais há violações.

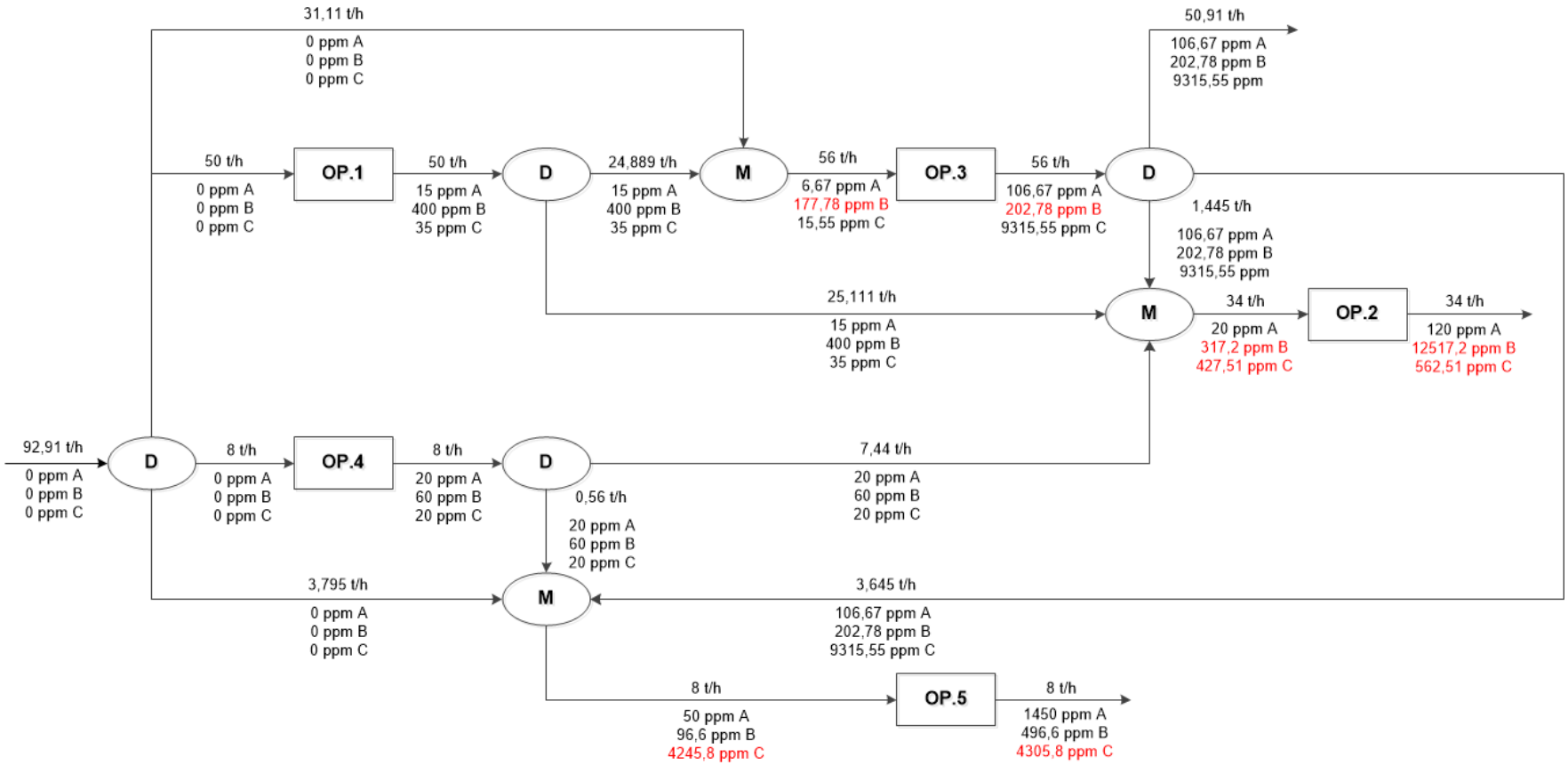

Figura 4.1.3.2 – Síntese da rede obtida pelo DFA da Figura 4.1.3.1

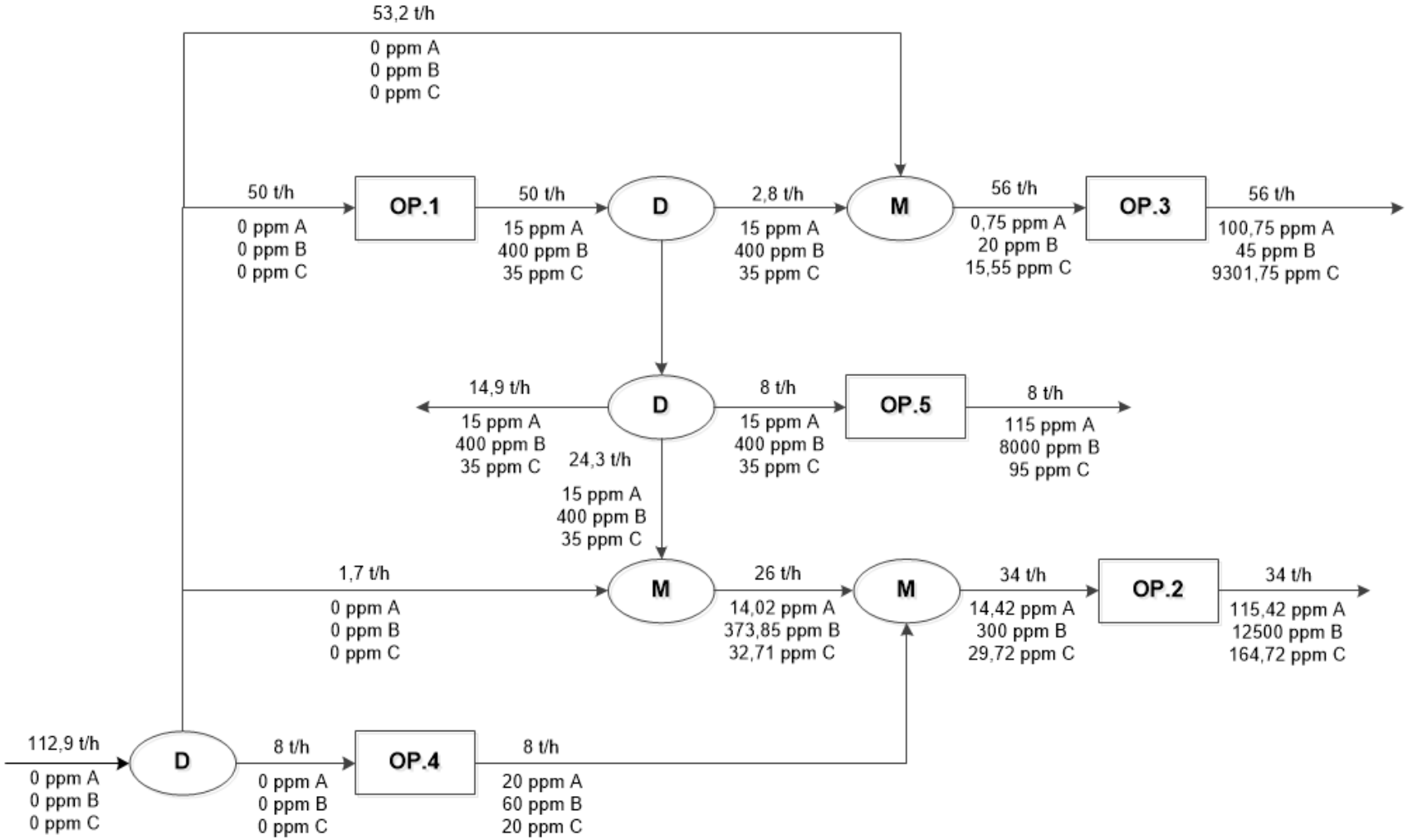

Figura 4.1.3.3 – Rede sem violações

Observam-se que 3 operações sofreram violações de concentração. Para retirarmos tais violações, deve ser usada a última etapa do algoritmo, que na realidade representa um passo evolutivo da rede. Uma forma de se conseguir esta eliminação é através do aumento do consumo de água externa. Na rede gerada optou-se por esta opção, além do remanejamento de determinadas correntes problemáticas que foram identificadas, tais como a corrente de saída da operação k = 1 que alimenta a operação k = 3, a mistura de correntes muito contaminadas a montante da operação k = 2 e a utilização de uma vazão alta da corrente efluente da operação k =3 na operação k = 5. Na Figura 4.1.3.3, é possível observar o novo fluxograma sem nenhuma violação de concentração.

Com objetivo de facilitar comparações, na Tabela 4.1.3-1, é possível observar alguns resultados para o mesmo problema estudado nesse estudo de caso.

Tabela 4.1.3-1 – Comparação dos resultados. Estudo de caso I

Cenário	Método	f (t/h)	Δ	Referência
Somente água primária	-	153,6	-	-
Máximo reuso	DFA	112,9	-26,5%	**-**
Máximo reuso	Gráfico	111,87	-27,2%	(KUO & SMITH, 1998)

O valor encontrado pelo DFA para opção de máximo reuso possibilita uma redução de 26,5 % do consumo de água. O DFA quando comparado com o método gráfico apresenta valores similares. Entretanto, a metodologia do DFA é mais simples tanto em termos de aplicação como também considerando os cálculos necessários para a obtenção do sistema otimizado. O DFA ainda possibilita a obtenção de diferentes cenários, dependo de qual caminho for escolhido para a montagem da rede, quando mais de uma fonte interna estiver disponível.

4.1.4. APLICAÇÃO DO DFE

O sistema de tratamento distribuído de efluentes será projetado com a aplicação do algoritmo DFE, apresentado no item 3.2.

Os dados das correntes de efluentes foram retirados do DFA (Figura 4.1.3.3), possibilitando a montagem da Tabela 4.1.4-1, onde foi determinada a quantidade de contaminante (M_k), em g/h, para cada operação:

Tabela 4.1.4-1 – Concentração dos efluentes do sistema da Figura 4.1.3.3

Efluente da Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	C (ppm)	M_k (g/h)
Stripper a Vapor (1)	14,9	TOG [A]	15	223,50
	14,9	H_2S [B]	400	5960,00
	14,9	TSS [C]	35	521,50
Hidrodessulfurização I (2)	34	TOG [A]	115,42	3924,28
	34	**H_2S [B]**	**12500**	**425000**
	34	TSS [C]	164,72	5600,48
Dessalgadora (3)	56	TOG [A]	100,75	5642
	56	H_2S [B]	45	2520
	56	TSS [C]	9301,75	520898
Hidrodessulfurização II (5)	8	TOG [A]	115	920
	8	H_2S [B]	8000	64000
	8	TSS [C]	95	760

A concentração limite para descarte dos contaminantes em cursos d´água foi extraída da Resolução CONAMA nº 357/2005 e 430/2011 e encontram-se na Tabela 4.1.4-2.

Tabela 4.1.4-2 – Concentração limite para descarte

Contaminante	C (ppm)	Referência
TOG [A]	20	Resolução CONAMA nº 430/2011
H_2S [B]	1	Resolução CONAMA nº 430/2011
TSS [C]	500	Resolução CONAMA nº 357/2005

De posse destes dados, calculou-se a quantidade de massa que deve ser removida de cada contaminante.

Tabela 4.1.4-3 – Quantidade de massa a ser removida em cada operação

Efluente da Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	C (ppm)	Cdesc (ppm)	Δm_k (g/h)
Stripper a Vapor (1)	14,9	TOG [A]	15	20	-
	14,9	H_2S [B]	400	1	5945,10
	14,9	TSS [C]	35	500	-
Hidrodessulfurização I (2)	34	TOG [A]	115,42	20	3244,28
	34	H_2S [B]	**12500**	**1**	**424966**
	34	TSS [C]	164,72	500	-
Dessalgadora (3)	56	TOG [A]	100,75	20	4522
	56	H_2S [B]	45	1	2464
	56	TSS [C]	9301,75	500	492898
Hidrodessulfurização II (5)	8	TOG [A]	115	20	760
	8	H_2S [B]	8000	1	63992
	8	TSS [C]	95	500	-

Para a escolha do contaminante de referência, o critério normalmente utilizado considera aquele com a maior carga de efluentes (M_k) e a maior carga a ser removida (Δm_k). Pela Tabela 4.1.4-1 e Tabela 4.1.4-2, seria o TSS [C].

Ocorre que neste estudo, apenas a operação k = 3 necessitaria ser tratada para remoção do TSS, em virtude de as demais já se enquadrarem no limite imposto pela Resolução CONAMA, considerando apenas este componente.

Desta forma, optou-se pelo contaminante H_2S [B] como de referência, pois além de também possuir uma alta carga de contaminantes, precisa ser tratado em todas as operações, tornando o sistema de tratamento de efluentes a ser projetado mais complexo.

Determinado o contaminante de referência, adotou-se a unidade de tratamento *Stripping* a Vapor (*STR*) para a construção do DFE, visto que a eficiência de remoção do contaminante de referência é de 99,9%, como pode ser visto na Tabela 4.1.2-2.

A Tabela 4.1.4-4 calcula as concentrações de efluentes tratados que serão inseridas no DFE para definir os intervalos de concentração, unindo-se à concentração de descarte e às originais das saídas das operações.

Tabela 4.1.4-4– Determinação das concentrações de efluente tratado de cada operação

Operação (k)	Cont.	C (ppm)	Tratamento	Eficiência (%)	C^e_{k1} (ppm)	C^e_{k2} (ppm)
Stripper a Vapor (1)	H_2S [B]	400	***Stripper a Vapor (STR)***	99,9%	0,40	-
Hidrodessulfurização I (2)		12500			12,5	0,013
Dessalgadora (3)		45			0,045	-
Hidrodessulfurização II (5)		8000			8,0	0,008

As vazões finais para tratamento e as que farão "*by-pass*" no tratamento da corrente de maior concentração do intervalo foram inseridas no DFE representado pela Figura 4.1.4.1.

Conforme explicado no item 3.2.1, a síntese do fluxograma inicia-se pelo último intervalo de cada operação. Com isto, na operação k = 3, 54,8 t/h a 45 ppm são tratados na unidade de tratamento STR, saindo a 0,045 ppm, que serão misturados à 1,2 t/h a 45 ppm (*by-pass*) para que o efluente final seja de 56 t/h a 1 ppm do contaminante de referência B.

Na operação k = 1, 14,878 t/h a 400 ppm são tratados, saindo a 0,4 ppm, que serão misturados à 0,022 t/h a 400 ppm (*by-pass*) para que o efluente final seja de 14,9 t/h a 1 ppm do contaminante H_2S, na aplicação do DFE

Na operação k = 5, 8 t/h a 8000 ppm são tratados no primeiro estágio de tratamento, saindo a 8 ppm. Desta corrente, 7 t/h será tratada no segundo estágio, saindo a 0,008 ppm e misturando-se com 1 t/h a 8 ppm (*by-pass*) para que o efluente final seja de 8 t/h a 1 ppm do contaminante B.

Na operação k = 2, 34 t/h a 12500 ppm são tratados no primeiro estágio de tratamento, saindo a 12,5 ppm. Desta corrente, 31,3 t/h será tratada no segundo estágio, saindo a 0,013 ppm e misturando-se com 2,7 t/h a 12,5 ppm (*by-pass*) para que o efluente final seja de 34 t/h a 1 ppm do contaminante B.

O fluxograma do sistema de tratamento distribuído de efluentes, considerando apenas o contaminante de referência, pode ser visualizado na Figura 4.1.4.2. A partir dele, é possível mensurar que **149,88 t/h** de efluentes são tratados, em comparação com os **322,7 t/h** caso o tratamento fosse centralizado (Figura 4.1.4.3), o que representa uma redução de **53,6%**.

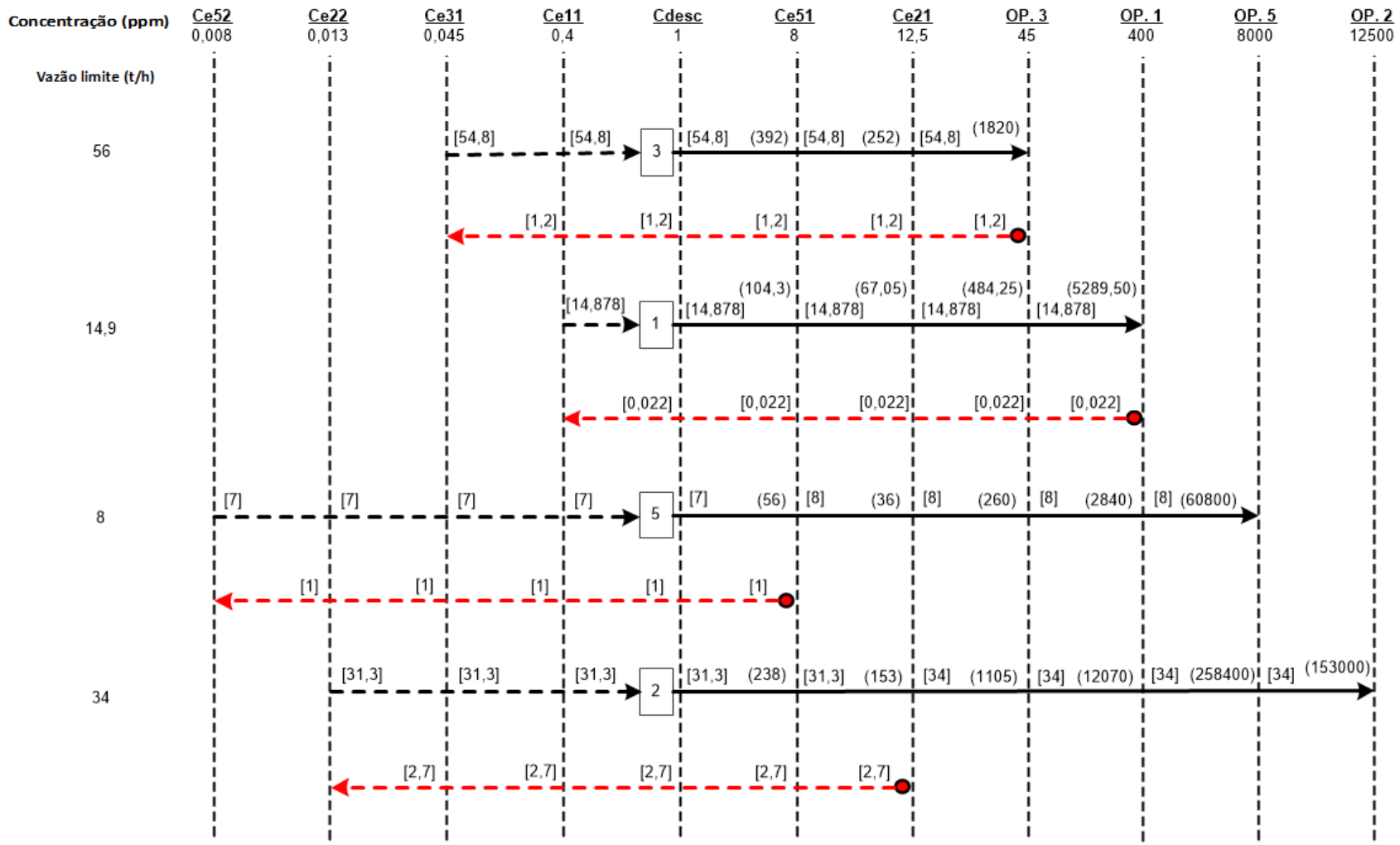

Figura 4.1.4.1 –Construção do DFE: Cálculo das vazões tratadas. Estudo de caso I.

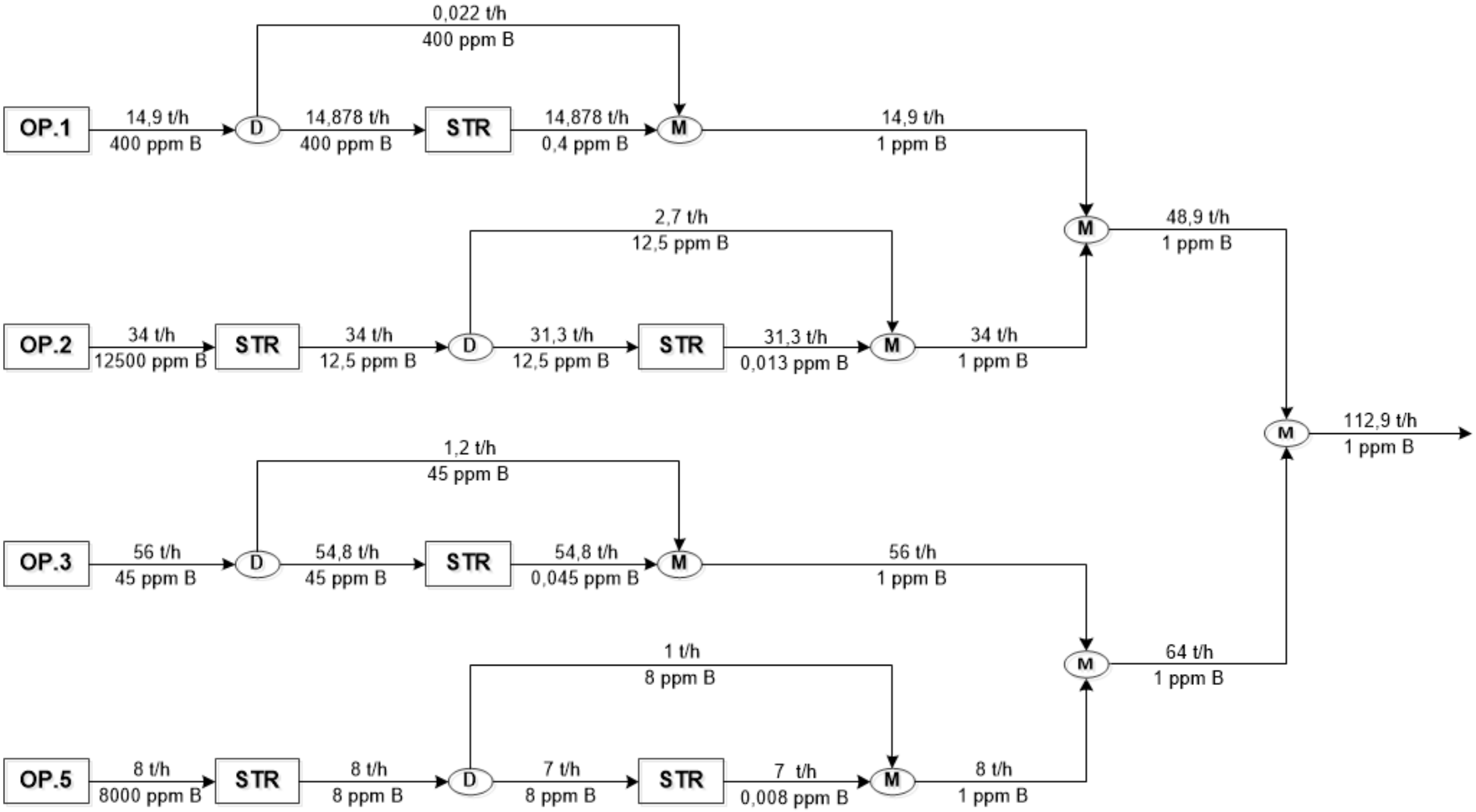

Figura 4.1.4.2 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes (apenas contaminante de referência) . Estudo de caso I.

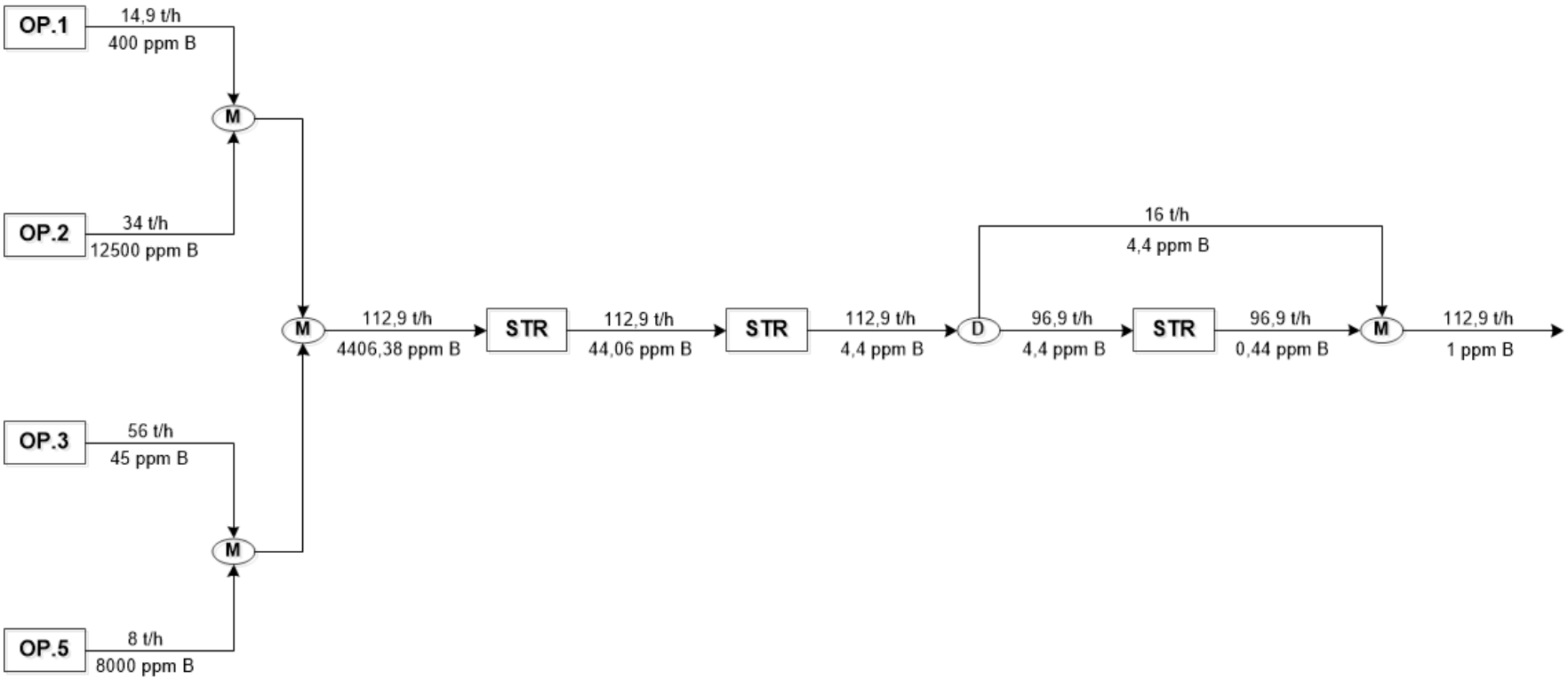

Figura 4.1.4.3 –Sistema de tratamento centralizado de efluentes (apenas contaminante de referência) . Estudo de caso I.

A partir das eficiências dos tratamentos considerados neste estudo (vide Tabela 4.1.2-2), os demais contaminantes, A e C, foram inseridos nos fluxogramas do tratamento distribuído e centralizado.

Observa-se que em ambos os casos, as concentrações deles, destacadas em vermelho, violam as máximas para descarte levantadas na Tabela 4.1.4-2. O principal motivo para que isto tenha ocorrido é que a unidade de tratamento STR escolhida só elimina o contaminante de referência H_2S.

Para que as violações fossem eliminadas, utilizou-se a alternativa de inclusão de novos tratamentos.

Neste caso, quando aplicável, inseriu-se o tratamento *BIO* no fim das correntes de efluentes de cada operação até que as concentrações de descarte se enquadrassem na especificada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

As novas concentrações, obtidas a partir da eficiência de tratamento da unidade *BIO* para cada contaminante e os balanços de massas realizados nos misturadores e divisores de correntes estão destacadas em azul na Figura 4.1.4.6 e na Figura 4.1.4.7, para o tratamento distribuído e centralizado, respectivamente.

A eliminação das violações após a inclusão da unidade de tratamento *BIO* aumentou a vazão de efluente tratado em **120%** e **49,8%** para o tratamento distribuído e o centralizado, respectivamente. A Tabela 4.1.4-5 contempla todos os resultados obtidos.

Destaca-se que em ambos os cenários a vazão do tratamento distribuído de efluentes foi bem inferior ao centralizado, o que gerará redes com custos menores, em virtude de os valores de *CAPital EXpenditure* (CAPEX) e *OPerational EXpenditure* (OPEX) serem diretamente proporcionais à vazão tratada.

Para a escolha do tratamento, alguns pontos devem ser levados em consideração, tais como: critério ambiental e de corrosão, além da confiabilidade. Neste exemplo, a presença de H_2S é uma restrição na escolha do tratamento devido à sua toxidade e corrosividade. O tratamento *BIO* é mais sensível que os demais.

Tabela 4.1.4-5 – Vazões de efluentes tratados por sistema de tratamento

Sistema de Tratamento	Vazão/Unidade de Tratamento (t/h)		Vazão Total (t/h)
	STR	***BIO***	
Distribuído (Contam. de Referência)	149,88	-	149,88
Centralizado (Contam. de Referência)	322,7	-	322,7
Distribuído (Todos Contaminantes)	149,75	180	329,75
Centralizado (Todos Contaminantes)	322,7	160,84	483,54

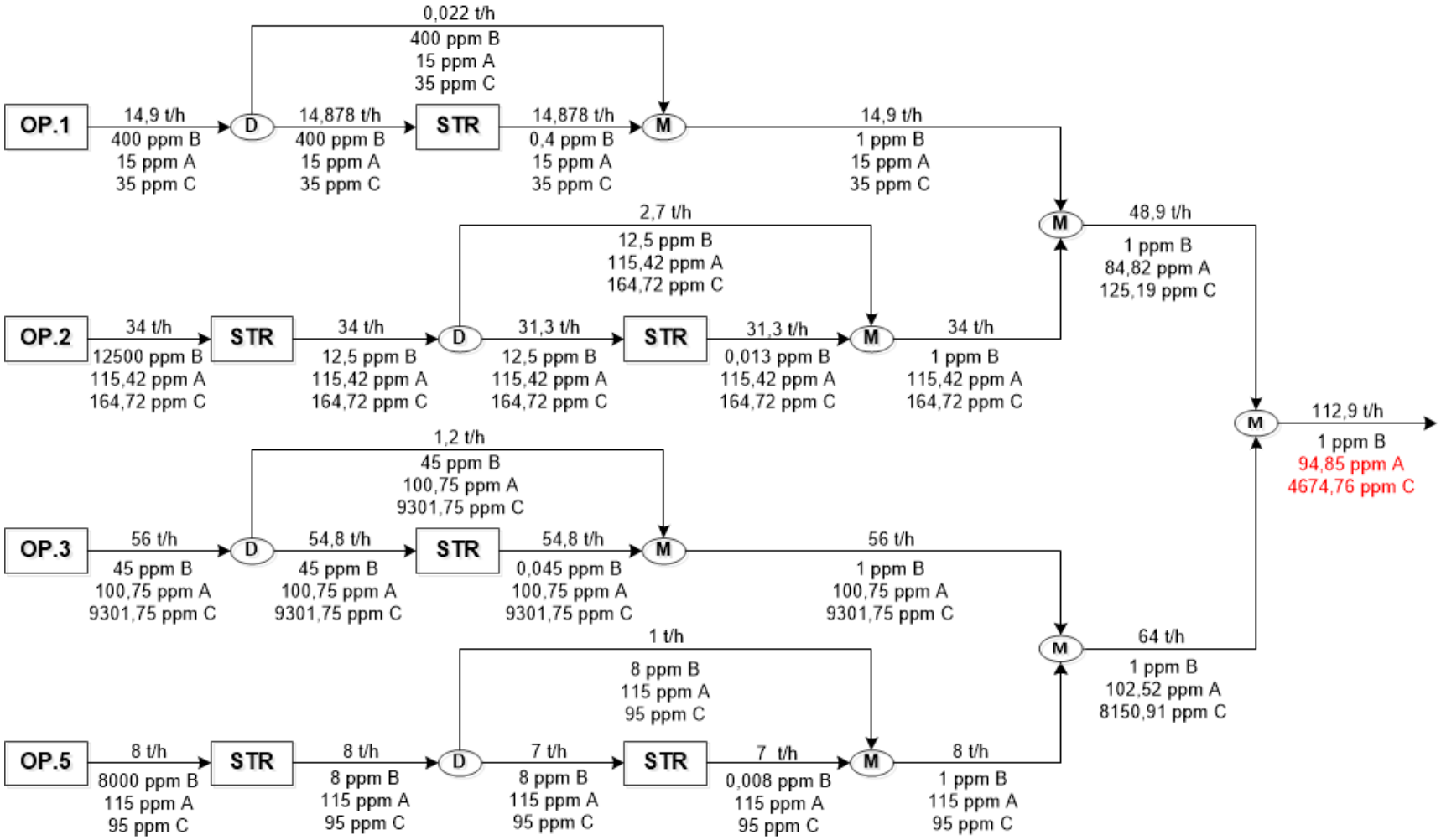

Figura 4.1.4.4 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso I.

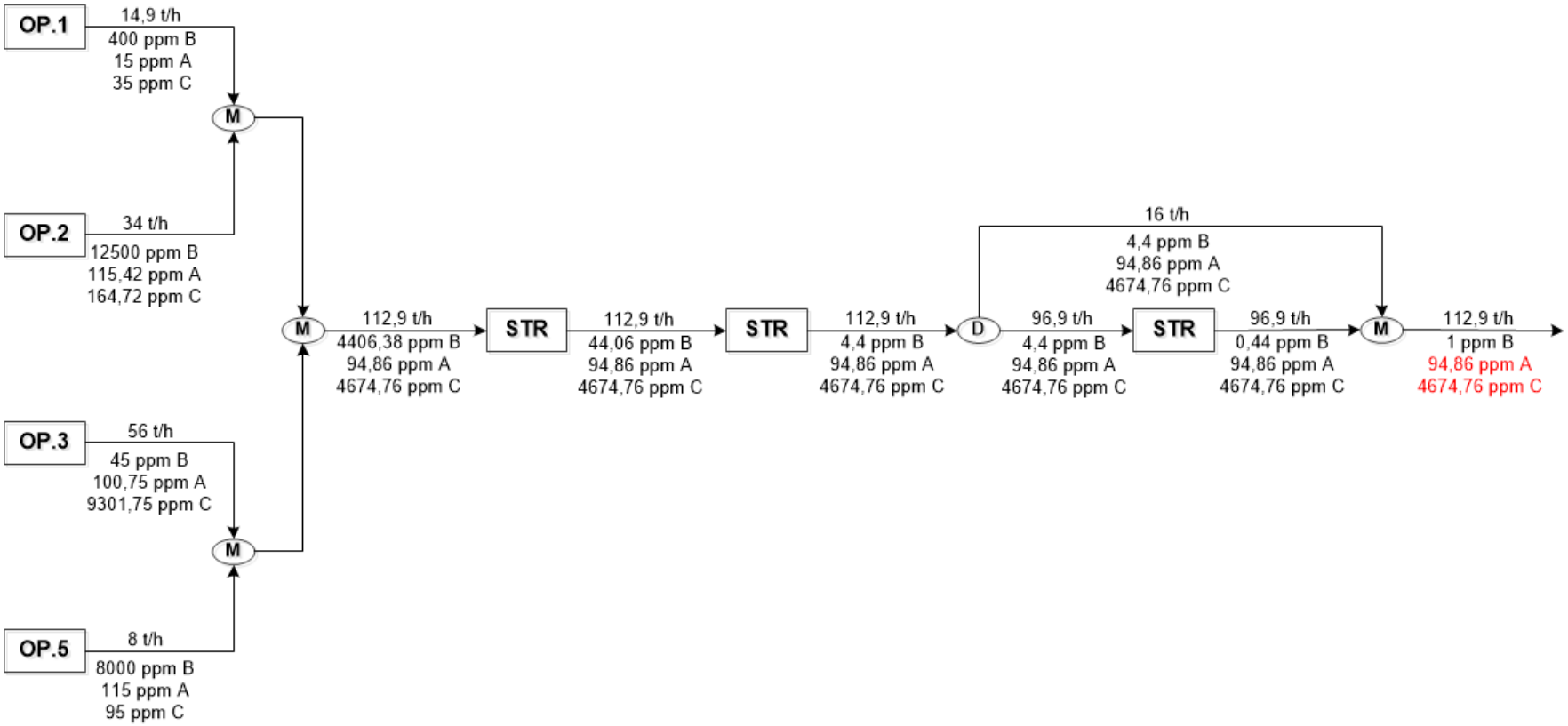

Figura 4.1.4.5 –Sistema de tratamento centralizado de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso I.

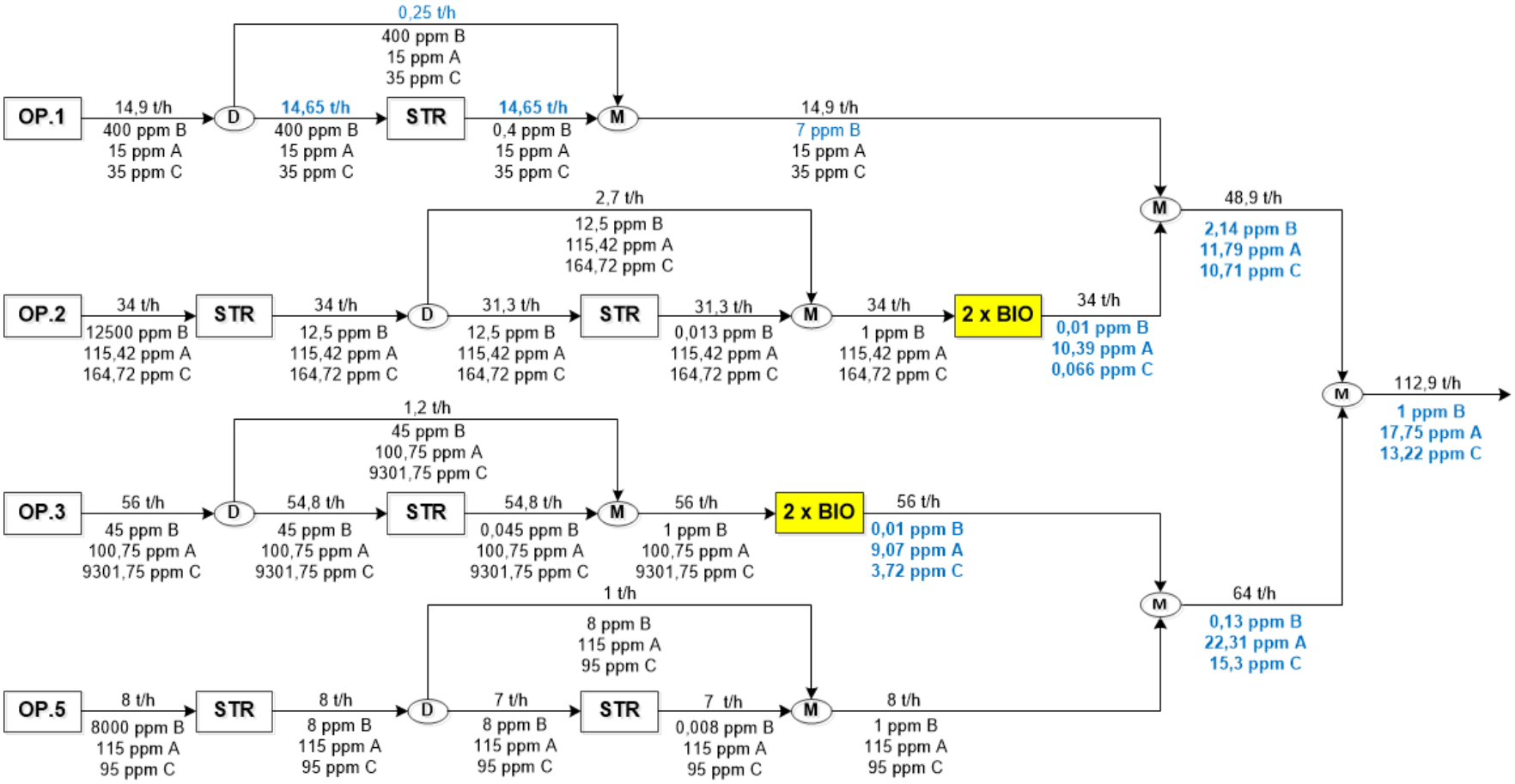

Figura 4.1.4.6 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso I.

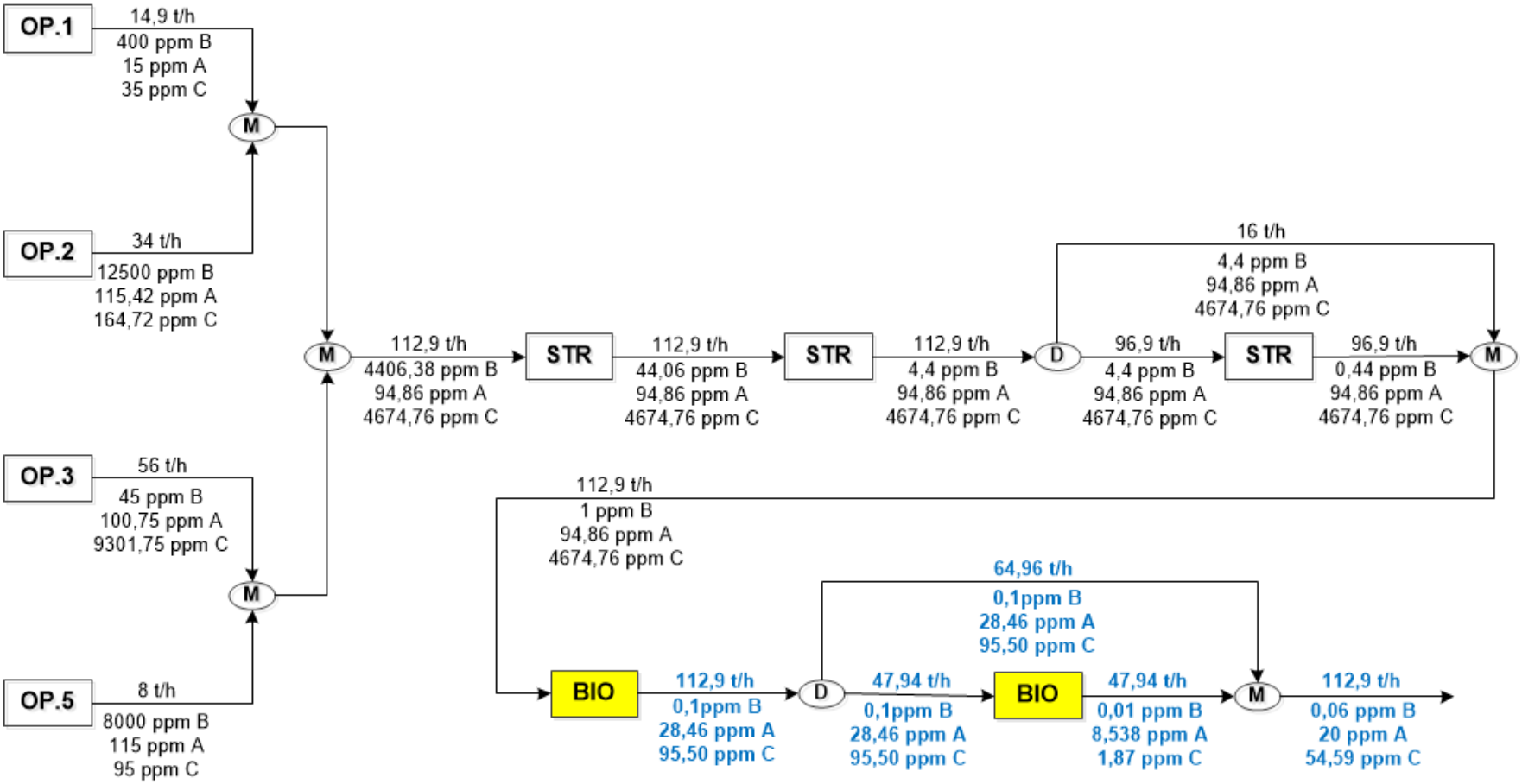

Figura 4.1.4.7 –Sistema de tratamento centralizado de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso I.

4.1.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A avaliação econômica foi realizada utilizando a Equação 12, apresentada no item 3.3.

O custo total com água primária para os cenários sem reuso, máximo reuso pelo DFA e máximo reuso pelo método gráfico de KUO & SMITH (1998) são apresentados na Tabela 4.1.5-1.

Tabela 4.1.5-1 – Custo com água primário para o cenário de máximo reuso

Cenário	Método	FW (t/h)	Custo com água primária (R$/a)	Δ
Sem reuso	-	153,6	5.723.970,66	-
Máximo reuso	DFA	112,9	4.207.267,50	-26,5%
Máximo reuso (KUO & SMITH, 1998)	Gráfico	111,87	4.168.884,10	-27,2%

Considerando o cenário de máximo reuso pelo DFA e com os dados da Tabela 4.1.4-5, o custo total da planta para cada sistema de tratamento analisado foi calculado na Tabela 4.1.5-2.

Tabela 4.1.5-2 – Custo total da planta por sistema de tratamento

Sistema de Tratamento	CAPEX (R$)		OPEX (R$/a)		Custo total da planta (R$/a)
	STR	***BIO***	***STR***	***BIO***	
Distribuído (Cont. de Ref.)	1.431.043,28	-	3.106.412,88	-	8.744.723,66
Centralizado (Cont. de Ref.)	2.447.887,56	-	6.688.280,20	-	13.343.435,26
Distribuído (Todos os Cont.)	1.430.174,31	1.220.068,48	3.103.718,50	24.995,56	9.986.224,34
Centralizado (Todos os Cont.)	2.447.887,56	1.127.636,95	6.688.280,20	22.334,92	14.493.407,13

4.1.6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Segundo a Tabela 4.1.5-1, o resultado obtido neste estudo foi 26,5% menor em comparação ao caso sem reuso e muito próximo ao resultado obtido por KUO & SMITH (1998).

Além disto, os cálculos realizados na Tabela 4.1.5-2 corroboram a conclusão de que o tratamento distribuído de efluentes, por proporcionar uma redução na vazão de efluente a ser tratada, possui um custo menor que o centralizado. Vale lembrar que neste estudo de caso não foram considerados os investimentos com bombas e tubulações.

Destaca-se que a estratégia de misturar as correntes tratadas de efluentes na síntese do tratamento distribuído contribuiu para que uma corrente menos concentrada diluísse uma de maior concentração, evitando assim a necessidade de instalação de uma unidade de tratamento para cada corrente de efluente. Este fato pode ser observado na Figura 4.1.4.6, onde a corrente de efluente da operação k = 5, apesar de estar com a concentração do contaminante A acima do limite, não precisou ser tratada mais uma vez, visto que o efluente da operação k = 3, após passar por duas unidades de tratamento *BIO*, diluiu-a e reduziu a concentração deste contaminante.

4.2. ESTUDO DE CASO II – MATIJASEVIC et al. (2010)

4.2.1. DESCRIÇÃO

O estudo de MATIJASEVIC et al. (2010) envolveu a redução do consumo de água através da otimização da superestrutura do processo. Para isto, a rede de água de uma refinaria de petróleo foi analisada e uma solução foi proposta para minimizar os custos de água primária e tratamento de efluentes.

A rede considerada continha três operações, três contaminantes e três unidades de tratamento, conforme Tabela 4.2.2-1 e Tabela 4.2.2-2.

O procedimento utilizado MATIJASEVIC et al. (2010) baseou-se na relaxação de um problema de programação linear e não convexa em uma PLIM (Programação Linear Inteira Mista). O modelo de PLIM foi simplificado com regras heurísticas e resolvido com o *software Matlab*®.

Mediante isto, o DFA com o **cenário de máximo reuso e regeneração com reuso** será aplicado, considerando os três contaminantes e o processo de regeneração mais adequado. Os resultados foram, então, comparados aos obtidos por MATIJASEVIC et al. (2010).

4.2.2. DADOS

A Tabela 4.2.2-1 apresenta os dados operacionais limitantes para as três operações (Stripper a vapor, Hidrodessulfurização e Dessalgadora) e os três contaminantes considerados (Teor de Óleos e Graxas - TOG, Ácido Sulfídrico - H_2S e Sólidos Totais em Suspensão - TSS).

Tabela 4.2.2-1 – Dados operacionais limitantes. Estudo de caso II (MATIJASEVIC et al., 2010)

Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	$C_{ik, max}$ (ppm)	$C_{fk, max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
Stripper a Vapor (1)	6	TOG [A]	0	10	0,06
	6	H_2S [B]	0	389	2,33
	6	TSS [C]	0	26	0,16
Hidrodessulfurização (2)	5,5	TOG [A]	20	116	0,53
	5,5	H_2S [B]	350	12300	65,73
	5,5	TSS [C]	50	70	0,11
Dessalgadora (3)	14	TOG [A]	120	215	1,33
	14	H_2S [B]	20	30	0,14
	14	TSS [C]	60	115	0,77

A Tabela 4.2.2-2 apresenta as eficiências e os custos de investimento e operação de cada uma das unidades de tratamento (Tratamento de Água Ácida – TAA, Separador API – API e Coagulação, Sedimentação e Filtração – CSF).

Tabela 4.2.2-2 – Eficiência, custos de investimento e operação das unidades de tratamento. Estudo de caso II.(MATIJASEVIC et al., 2010)

Unidade de Tratamento	Razão de Remoção (RR) - %			CAPEX ($)	OPEX ($/h)
	TOG [A]	H_2S [B]	TSS [C]		
Tratamento de Água Ácida (TAA)	0	99,9	0	$16800 \times f^{0,7}$	1,0 x f
Separador API (API)	95	0	20	$12600 \times f^{0,7}$	0,0067 x f
Coagulação, Sedimentação e Filtração (CSF)	90	92	97	$24000 \times f^{0,7}$	0,033 x f

4.2.3. APLICAÇÃO DO DFA

De forma distinta do Estudo de Caso I, nesse segundo estudo a aplicação do DFA é apresentada em detalhes, visto ser este o primeiro trabalho que aplica o DFA neste conjunto de dados.

Conforme a etapa 1 do item 3.1.2, que trata da determinação do contaminante e da operação de referência, tanto o contaminante A quanto o B possuem a menor concentração máxima de entrada em mais operações, mas pelo fato de apenas o A apresentar um crescimento monotônico nas concentrações máximas de saída, este será considerado como contaminante de referência, apesar de o B possuir a maior carga de contaminantes em mais operações.

A operação 1 (k=1) será a de referência, pois é a que requer a água de maior qualidade disponível e onde a concentração máxima de entrada do contaminante de referência é igual a sua concentração na água limpa (0 ppm).

Logo:

Contaminante de referência: A

Operação de referência: k = 1

As constantes de transferência de massa linear ($K_{j,ref,k}$)são calculadas abaixo:

$$K_{B,A,1} = \frac{\Delta C_{B,1}}{\Delta C_{A,1}} = \frac{(389 - 0)}{(10 - 0)} = 38{,}9$$

$$K_{B,A,2} = \frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{A,2}} = \frac{(12300 - 350)}{(116 - 20)} = 124{,}479$$

$$K_{B,A,3} = \frac{\Delta C_{B,3}}{\Delta C_{A,3}} = \frac{(30 - 20)}{(215 - 120)} = 0{,}105$$

$$K_{C,A,1} = \frac{\Delta C_{C,1}}{\Delta C_{A,1}} = \frac{(26 - 0)}{(10 - 0)} = 2{,}600$$

$$K_{C,A,2} = \frac{\Delta C_{C,2}}{\Delta C_{A,2}} = \frac{(70 - 50)}{(116 - 20)} = 0{,}208$$

$$K_{C,A,3} = \frac{\Delta C_{C,3}}{\Delta C_{A,3}} = \frac{(115 - 60)}{(215 - 120)} = 0{,}579$$

A etapa 2 do item 3.1.2, para ajustar as concentrações máximas de entrada de todos os contaminantes na operação de referência, não será necessária, pois as concentrações máximas deles já são iguais às suas respectivas concentrações na fonte de água primária (0ppm). Com isto, as concentrações máximas de saída continuarão iguais.

Na etapa 3 do algoritmo, item 3.1.2, será identificada a necessidade de ajustes nas concentrações do contaminante de referência baseados no comportamento dos demais contaminantes nas demais operações ($k \neq 1$), para assegurar que as possibilidades de reuso do efluente da operação de referência estejam presentes no DFA construído apenas em relação ao contaminante de referência.

Com isto, a Tabela 4.2.3-1 informa se cada contaminante j atende ou não a condição $C_{j,out/1} \leq C_{j,in/k}$ ($\forall\ k, \ni k \geq 2$).

Tabela 4.2.3-1 – Verificação da concentração dos demais contaminantes nas demais operações em relação a de referência. Estudo de caso II.

Contaminante	$\boldsymbol{C_{j,OUT/1} \leq C_{j,IN/k}}$ ($\forall \boldsymbol{k}, \ni \boldsymbol{k} \geq \boldsymbol{2}$)
H_2S [B]	FALSO
TSS [C]	VERDADEIRO

Nota-se que apenas o contaminante B não atende. Há então a necessidade de ajustar a concentração do contaminante de referência A em cada operação k em que a condição não foi verdadeira, ou seja, nas duas outras operações (k = 2 e 3).

Para realizar este ajuste, mantendo a compatibilidade entre as correntes e permitindo a avaliação da possibilidade de reuso das correntes de saída da operação de referência, inicia-se a etapa 4 do algoritmo (item 3.1.2).

Em k = 2, a partir de $C_{B,in/2}$ = 350 ppm e $K_{B,A,1}$ = 38,9, a concentração de entrada correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{B,A,1} = 38{,}9 = \frac{(389 - 350)}{(10 - x)} \rightarrow x = 8{,}997\ ppm$$

Com a nova concentração de entrada do contaminante de referência e a partir de $C_{B,out/2}$ = 12300 e $K_{B,A,2}$ = 124,479, a concentração de saída correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{B,A,2} = 124{,}479 = \frac{(12300 - 350)}{(x - 8{,}997)} \rightarrow x = 104{,}997\, ppm$$

Em k = 3, a partir de $C_{B,in/3}$ = 20 ppm e $K_{B,A,1}$ = 38,9, a concentração de entrada correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{B,A,1} = 38{,}9 = \frac{(389 - 20)}{(10 - x)} \rightarrow x = 0{,}514\, ppm$$

Com a nova concentração de entrada do contaminante de referência e a partir de $C_{B,out/3}$ = 30 e $K_{B,A,3}$ = 0,105, a concentração de saída correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{B,A,3} = 0{,}105 = \frac{(30 - 20)}{(x - 0{,}514)} \rightarrow x = 95{,}752\, ppm$$

A Tabela 4.2.3-2 consolida na primeira linha as concentrações originais e as ajustadas, entre colchetes, do contaminante de referência baseado no comportamento dos outros contaminantes nas outras operações, além da de referência. Nas demais linhas constam as concentrações originais do contaminante B na operação em que foi identificada a necessidade de ajuste.

Tabela 4.2.3-2– Matriz de concentrações ajustadas. Estudo de caso II.

Contaminante	**Concentração em ppm**									
A	0	[0,514]	[8,997]	10	20	[95,7752]	[104,997]	116	120	215
B (k=2)			350				12300			
B (k=3)		20				30				

Os dados operacionais limites em função do contaminante de referência, após o ajuste de concentrações realizado, encontram-se na Tabela 4.2.3-3. Eles serão então utilizados para a construção do DFA com base em A.

Ressalta-se que as concentrações máximas e a carga de contaminante em cada operação não foram violadas.

Tabela 4.2.3-3 – Dados limites para o contaminante de referencia A, no estudo de caso II, com concentrações ajustadas.

Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	$C_{ik,\,max}$ (ppm)	$C_{fk,\,max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
Stripper a Vapor (1)	6	HC [A]	0	10	0,06
Hidrodessulfurização (2)	5,5	HC [A]	8,997	104,997	0,53
Dessalgadora (3)	14	HC [A]	0,514	95,752	1,33

A etapa 5 refere-se à construção do DFA e deve-se seguir as mesmas etapas discutidas no item 3.1.1.1, pois o cenário de máximo reuso será realizado primeiro com o objetivo de determinar a concentração de *pinch*, que será utilizada posteriormente na determinação da concentração de saída do processo de regeneração com os valores de Razão de Remoção (RR) informados na Tabela 4.2.3-1.

Na etapa 1, item 3.1.1.1, identifica-se os intervalos de concentração a partir das concentrações máximas em cada operação e a da fonte externa de água, que são as apresentadas na Tabela 4.2.3-3.

Nas etapas 2 e 3, as operações são inseridas no DFA e calcula-se as massas de contaminantes em cada operação e intervalo a partir da Equação 1.

Na próxima etapa é realizada a síntese da rede, seguindo as regras do DFA. No **primeiro intervalo de concentração (i = 1)**, só existe uma operação (k = 1) e a fea = 1 apenas. Pela Equação 2, calcula-se $f^{e}_{1,1,1}$ = 6 t/h, a vazão de água primária necessária para remover a carga de contaminantes. No **segundo intervalo de concentração (i = 2)**, existem duas operações (k = 1 e 3) e estão disponíveis uma fonte externa (fea = 1 / C^{*}_{i1}= 0 ppm) e uma fonte interna proveniente do intervalo anterior de k = 1 (fia = 1 / C^{*}_{i1}= 0,514ppm). Para k = 1, respeitando as regras estipuladas, calcula-se $f^{i}_{1,1,2}$ = 6 t/h com a Equação 3, que corresponde exatamente à vazão disponível da fia = 1 no intervalo anterior, sendo a mesma consumida integralmente pela mesma operação no intervalo 2. Para k = 3, calcula-se $f^{e}_{1,3,2}$ = 13,23 t/h, pela Equação 2, que corresponde à vazão de água primária necessária para remover a carga de contaminantes. O procedimento é então seguido, até o último intervalo, obtendo-se o DFA que pode ser visto na Figura 4.2.3.1.

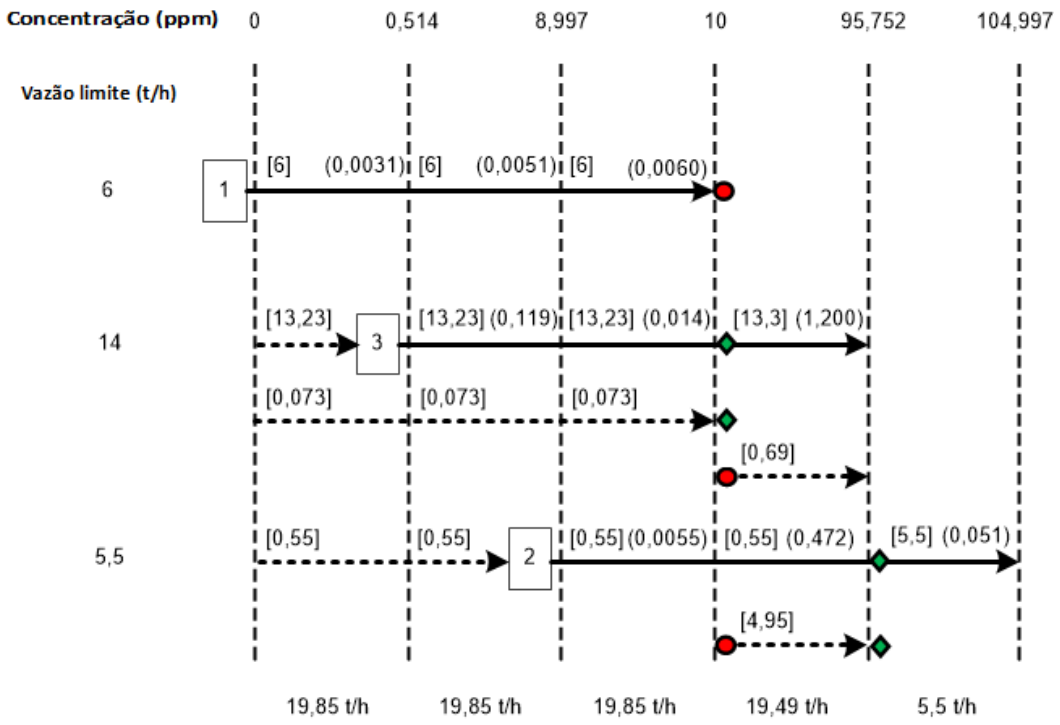

Figura 4.2.3.1 – DFA com base em A, do estudo de caso II (Máximo reuso)

A partir do DFA obtido (Figura 4.2.3.1) pode-se concluir que o consumo mínimo de água primária é de 19,85 t/h a 0ppm de A, após o ajuste das concentrações do contaminante de referência. Além disto, observa-se que a primeira concentração de *pinch* é de 10 ppm e a segunda de 95,752 ppm, visto que ocorre uma queda abrupta do consumo de água global, de 19,85 t/h para 19,49 t/h e de 19,49 t/h para 5,5 t/h, respectivamente, nessas concentrações.

A Figura 4.2.3.2 mostra a estrutura do sistema de água correspondente ao DFA para máximo reuso da Figura 4.2.3.1. Como a estrutura do sistema foi construída a partir do conceito de contaminante de referência, é necessário realizar o balanço de massa dos demais contaminantes nos misturadores, divisores e operações, para determinar as concentrações de cada um deles em cada corrente e avaliar se os limites operacionais originais do problema não foram violados. Para este caso, observa-se que nenhum limite foi violado e, com isto, não há necessidade de cálculos adicionais.

A título de exemplo, é mostrado como foi realizado o balanço do contaminante C na operação 3 para calcular a concentração de saída da mesma. Sendo a vazão de entrada e saída constantes, igual a 14 t/h, com a

carga de contaminante original de 0,77 kg/h e a concentração de entrada de 1,28 ppm, a concentração é determinada pela Equação 14.

$$\text{Equação 14: } C_{C,out,3} = \frac{1000*0,77}{14} + 1,28 = 56,28\ ppm$$

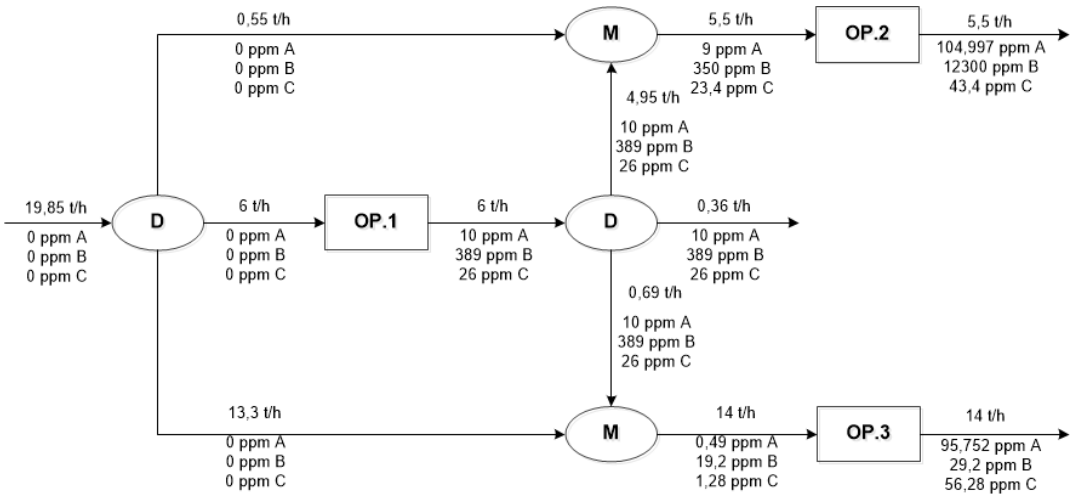

Figura 4.2.3.2 – Estrutura do sistema de água para o estudo de caso II (Máximo reuso)

Conforme comentado anteriormente, o objetivo da montagem do DFA para o cenário de máximo reuso foi de determinar as concentrações de *pinch*, para que as mesmas sejam utilizadas na determinação da concentração de saída do processo de regeneração que será utilizada no cenário de regeneração com reuso a seguir. Os resultados obtidos serão comparados com os do cenário anterior e com os alcançados no trabalho de MATIJASEVIC et al. (2010).

Sabe-se que a concentração de regeneração deve ser menor ou igual à concentração de *pinch* para que haja a viabilidade da redução no consumo de água.

Pelo fato de o contaminante de referência ter sido o A (TOG), o processo de regeneração escolhido será o CFS, pois apesar de a Razão de Remoção (RR) para este contaminante em específico ser menor que a do tratamento API, o CFS atua sobre os demais contaminantes também.

Observando-se o *pinch* e em função de termos no escopo deste trabalho a síntese do DFA com regeneração baseada em uma concentração de saída do regenerador arbitrada, será considerado na montagem do DFA, tendo A

como referência, uma concentração de saída do regenerador de C_{reg} = 0,1 ppm.

Após isto, o método apresentado no item 3.1.1.3 será utilizado, onde a corrente de saída da regeneração é considerada como uma fonte externa alternativa e terá prioridade no uso em relação à fonte de água primária, conforme as regras estabelecidas.

O DFA final obtido após seguir o algoritmo descrito no item 3.1.1.3 está representado na Figura 4.2.3.3. A partir dele, pode-se concluir que o consumo mínimo de água primária, pela Equação 4, é de 19,23t/h a 0 ppm de A, após o ajuste das concentrações do contaminante de referência. Isto representa uma redução de 3,1% em relação ao caso de máximo reuso.

A Figura 4.2.3.4 refere-se ao sistema deste cenário de regeneração com reuso. Assim como foi feito anteriormente, identificou-se que as concentrações originais dos demais contaminantes em cada corrente não foram violadas, não sendo necessário o deslocamento de correntes a montante ou o aumento do consumo de água primária.

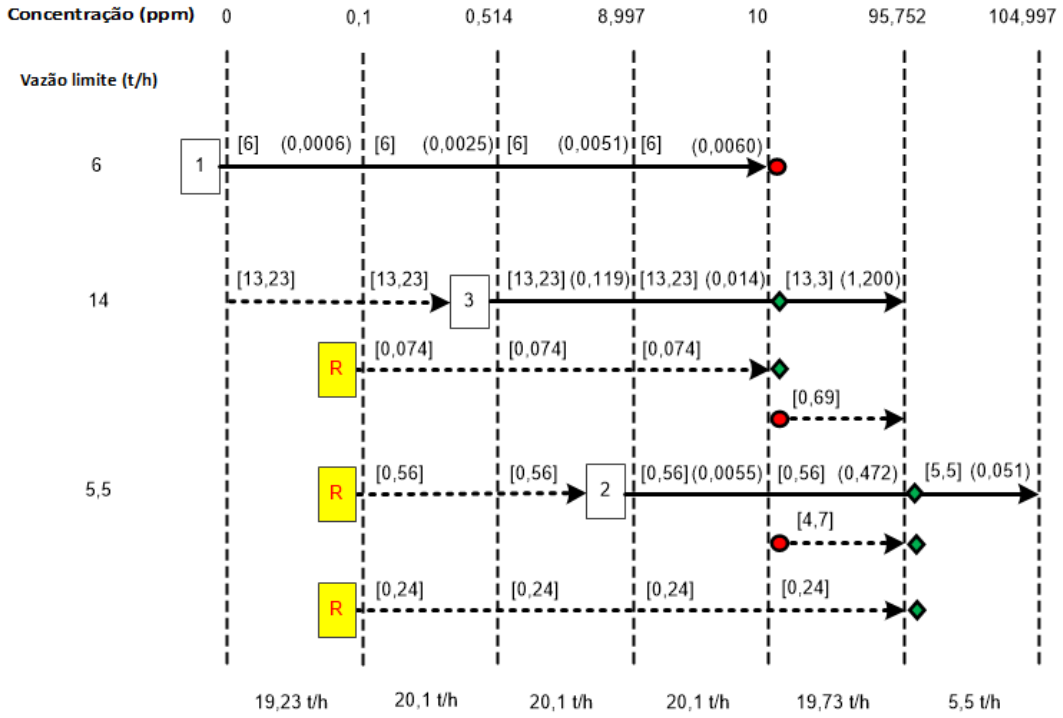

Figura 4.2.3.3 – DFA do estudo de caso II (Regeneração com reuso)

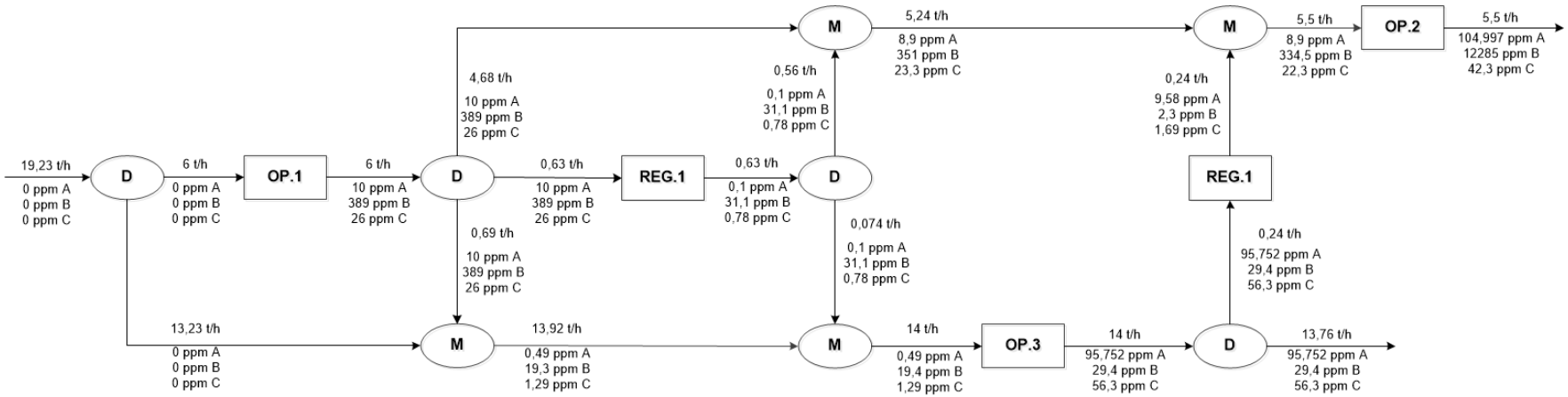

Figura 4.2.3.4 – Rede do estudo de caso II (Regeneração com reuso)

4.2.4. APLICAÇÃO DO DFE

O sistema de tratamento distribuído de efluentes deste estudo de caso será projetado da mesma forma como efetuado no anterior (item 4.1.4).

Primeiramente, montou-se a Tabela 4.2.4-1 com os dados dos efluentes após a aplicação do DFA para o cenário de máximo reuso e determinou-se a quantidade de contaminante em cada corrente (M).

Tabela 4.2.4-1 – Concentração dos efluentes do sistema da Figura 4.2.3.2. Estudo de caso II.

Efluente da Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	C (ppm)	M_k (g/h)
Stripper a Vapor (1)	0,36	TOG [A]	10	3,60
	0,36	H_2S [B]	389	140,04
	0,36	TSS [C]	26	9,36
Hidrodessulfurização (2)	5,5	TOG [A]	104,997	577,48
	5,5	**H_2S [B]**	**12300**	**67650**
	5,5	TSS [C]	43,4	238,70
Dessalgadora (3)	14	TOG [A]	95,752	1341
	14	H_2S [B]	29,2	409
	14	TSS [C]	56,28	788

As concentrações limites para descarte dos contaminantes em cursos d´água são as mesmas pesquisadas para o estudo de caso anterior e informadas na Tabela 4.1.4-2.

De posse desses dados, a quantidade de massa que deve ser removida de cada contaminante em cada operação foi calculada na Tabela 4.2.4-2.

Tabela 4.2.4-2 – Quantidade de massa a ser removida em cada efluente. Estudo de caso II.

Efluente da Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	C (ppm)	Cdesc (ppm)	Δm_k (g/h)
Stripper a Vapor (1)	0,36	TOG [A]	10	20	-
	0,36	H_2S [B]	389	1	139,68
	0,36	TSS [C]	26	500	-
Hidrodessulfurização (2)	5,5	TOG [A]	104,997	20	467,48
	5,5	**H_2S [B]**	**12300**	**1**	**67644,50**
	5,5	TSS [C]	43,4	500	-
Dessalgadora (3)	14	TOG [A]	95,752	20	1060,53
	14	H_2S [B]	29,2	1	394,80
	14	TSS [C]	56,28	500	-

Neste caso, o contaminante **H_2S [B]** é definido como sendo o de referência, pois é o que possui a maior carga de efluentes (M_k) e a maior carga

a ser removida (Δm_k), além de necessitar de tratamento em todas as operações, conforme a Tabela 4.2.4-1 e a Tabela 4.2.4-2.

A partir da Tabela 4.2.2-2, o tratamento escolhido será o *Tratamento de Águas Ácidas* (TAA), que tem uma eficiência de 99,9% na eliminação do H_2S [B].

As concentrações de efluente tratado em cada operação encontram-se na Tabela 4.2.4-3.

Tabela 4.2.4-3– Determinação das concentrações de efluente tratado de cada operação. Estudo de caso II.

Operação (k)	Cont.	C (ppm)	Tratamento	Eficiência (%)	C^e_{k1} (ppm)	C^e_{k2} (ppm)
Stripper a Vapor (1)	H_2S [B]	389	***Tratamento de Águas Ácidas (TAA)***	99,9%	0,39	-
Hidrodessulfurização (2)		12300			12,3	0,012
Dessalgadora (3)		29,2			0,029	-

O DFE para este estudo de caso é mostrado na Figura 4.2.4.1. Pode-se reparar que os intervalos de concentração são definidos a partir da concentração de descarte, dos efluentes tratados e dos efluentes das operações, e que as operações foram representadas através de setas, onde a origem fica na concentração de descarte e o destino na do efluente da operação antes do tratamento.

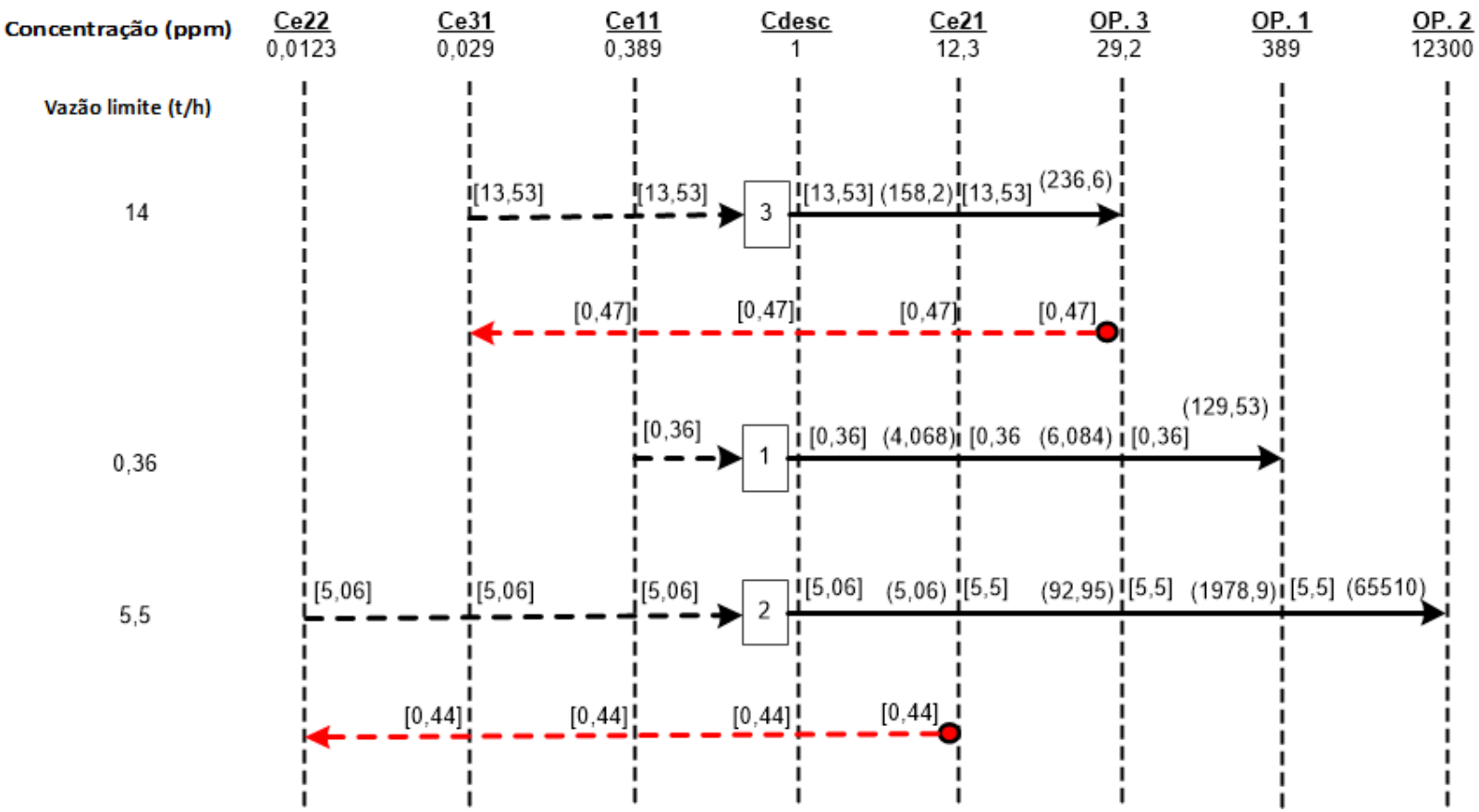

Figura 4.2.4.1 – DFE final. Estudo de caso II.

A Figura 4.2.4.2 e a Figura 4.2.4.3 representam o fluxograma do sistema de tratamento de efluentes distribuído e centralizado, respectivamente, deste estudo de caso, onde é possível verificar as violações nas concentrações de saída do contaminante A apenas, cuja concentração limite de descarte é de 20 ppm, segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). O principal motivo para que isto tenha ocorrido é que a unidade de tratamento *TAA* escolhida só elimina o contaminante de referência B.

Assim como procedido no estudo de caso I, optou-se por incluir mais uma unidade de tratamento para a remoção da violação. Com isto, a unidade de tratamento *API* foi escolhida para que a concentração de saída do contaminante A seja enquadrada na especificação. Tal escolha foi feita em virtude do custo do tratamento *CSF* ser muito superior ao do *API*, sem que haja a necessidade de remover mais contaminantes B e C.

A Tabela 4.2.4-4 mostra que a vazão a ser tratada no tratamento centralizado é **24,2%** superior a do tratamento distribuído. Como o *CAPital EXpenditure* (CAPEX) e o *OPerational EXpenditure* (OPEX) destas unidades são diretamente proporcionais à vazão, conclui-se que os custos do tratamento centralizado serão maiores, conforme será visto mais adiante.

Tabela 4.2.4-4 – Vazões de efluentes tratados por sistema de tratamento. Estudo de caso II.

Sistema de Tratamento	**Vazão/Unidade de Tratamento (t/h)**		**Vazão Total (t/h)**
	TAA	***API***	
Distribuído	24,45	16,24	40,69
Centralizado	33,96	16,58	50,54

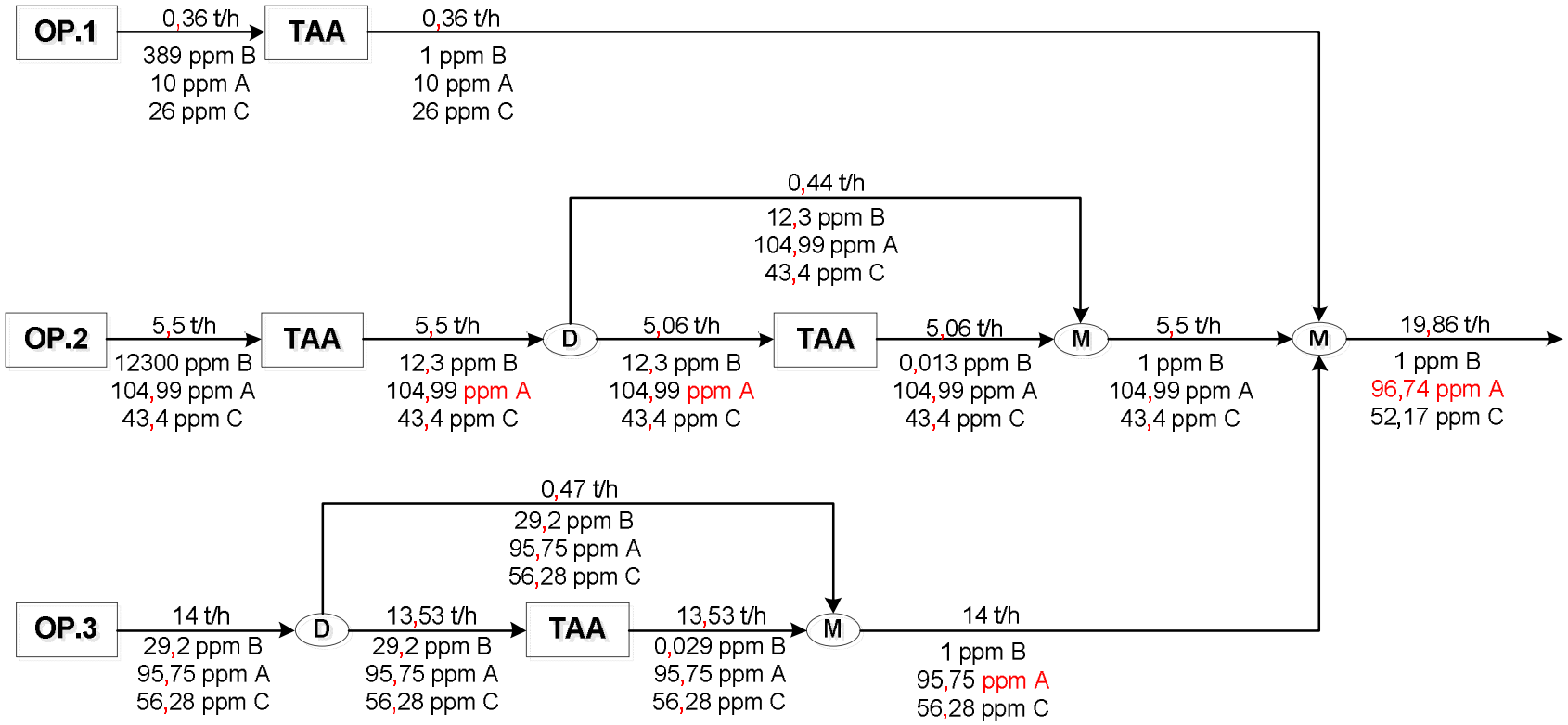

Figura 4.2.4.2 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso II.

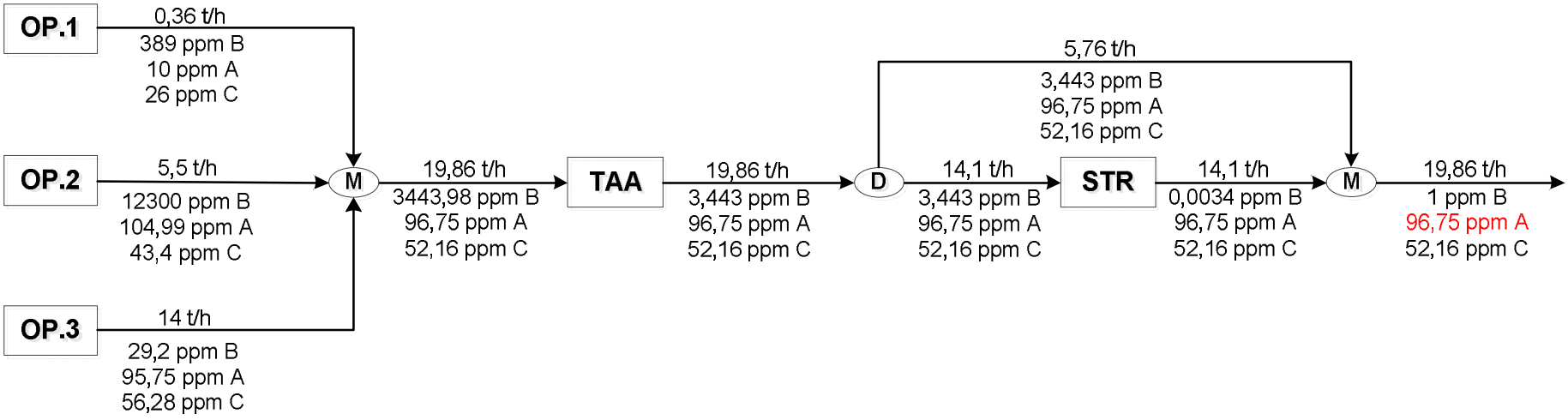

Figura 4.2.4.3 – Sistema de tratamento centralizado de efluentes original (todos os contaminantes) . Estudo de caso II.

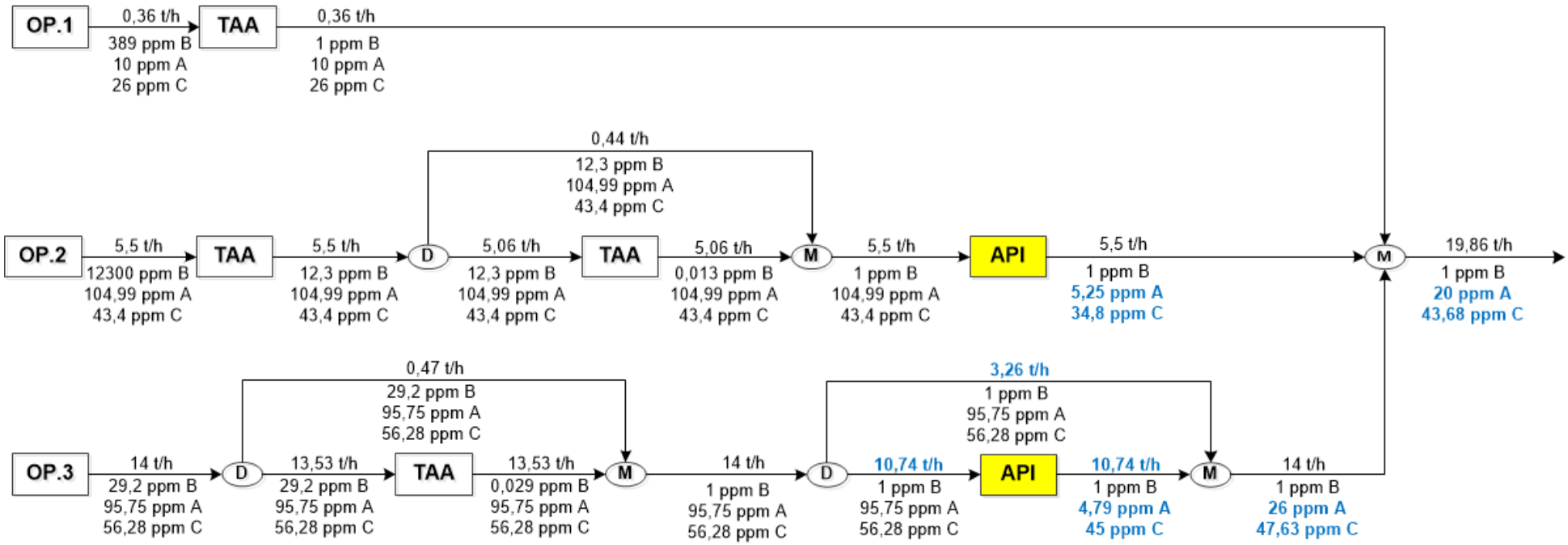

Figura 4.2.4.4 – Sistema de tratamento distribuído de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso II.

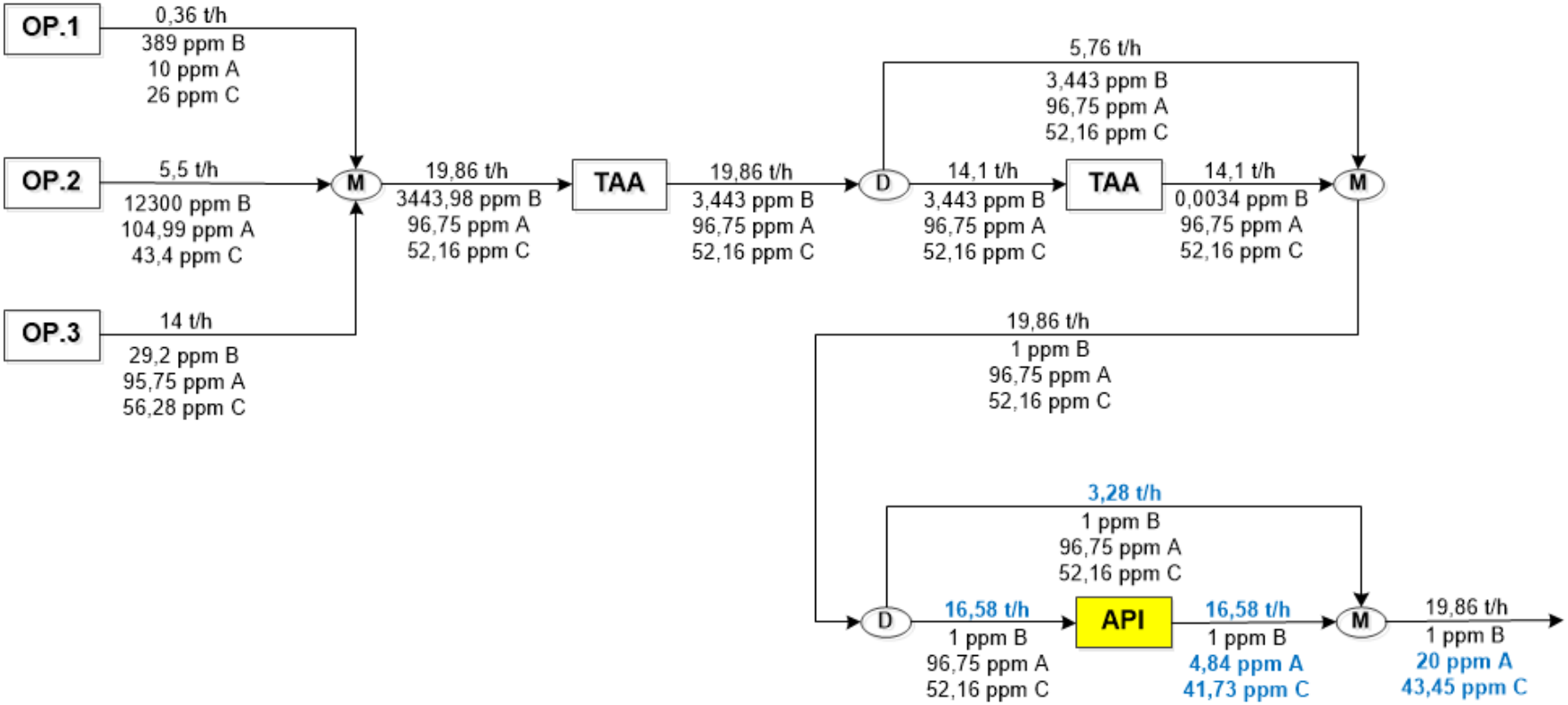

Figura 4.2.4.5 – Sistema de tratamento centralizado de efluentes sem violações (todos os contaminantes) . Estudo de caso II.

4.2.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Do mesmo modo que no estudo de caso anterior, a avaliação econômica foi realizada usando a Equação 12, do item 3.3.

Na aplicação do DFA, apenas a unidade de tratamento *CFS* foi utilizada. Com as vazões de água primária e água regenerada calculadas no item 4.2.3, obteve-se os seguintes custos para cada caso avaliado, conforme Tabela 4.2.5-1.

Tabela 4.2.5-1 – Custos totais para cada cenário do DFA. Estudo de caso II.

Cenário	FW (t/h)	F_{REG} (t/h)	Custo com água primária (R$/a)	Custo de investimento total (R$/a)	Custo operacional total (R$/a)	Custo total da planta (R$/a)
Sem reuso	24,2	-	901823,50	0,00	0,00	901823,50
Máximo reuso	19,85	-	739718,86	0,00	0,00	739718,86
Regeneração com reuso	19,23	0,874	716614,30	55794,60	248,04	772656,93

Considerando o cenário de máximo reuso pelo DFA e com os dados da Tabela 4.2.4-4, o custo total da planta para cada sistema de tratamento analisado foi calculado na Tabela 4.2.5-2.

Tabela 4.2.5-2 – Custo total da planta por sistema de tratamento. Estudo de caso II.

Sistema de Tratamento	CAPEX (R$)		OPEX (R$/a)		Custo total da planta (R$/a)
	TAA	***API***	***TAA***	***API***	
Distribuído	402.186,41	226.518,50	506.750,70	2.255,15	1.877.429,63
Centralizado	506.185,34	229.827,83	703.854,96	2.302,37	2.181.889,37

4.2.6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 4.2.6-1 a seguir consolida os principais resultados obtidos para este estudo de caso.

Tabela 4.2.6-1 – Resultados finais do estudo de caso II

Cenário	FW (t/h)	Δ	F_{REG} (t/h)	Custo total da planta (R$/a)	Δ
Sem reuso	24,2	-	-	901.823,50	-
Máximo reuso	19,85	-18%	-	739.718,86	-18%
Regeneração com reuso	19,23	-21%	0,874	772.656,93	-14%

Observa-se que apesar de a adoção de regeneração com reuso reduzir em 21% o consumo de água primária, o que corresponde a uma economia de R$ 185.206,20, o custo total da planta foi superior ao do cenário de máximo reuso, devido ao custo de investimento e operação com a unidade de tratamento CFS.

Esperava-se que a inclusão da regeneração dentro do sistema fosse reduzir drasticamente o consumo de água, mas isto não ocorreu em virtude da diferença entre a concentração de saída da operação 1 e a de entrada da operação 3. Pela Figura 4.2.3.3, nota-se que se a operação 1 estivesse satisfeita no terceiro intervalo de concentração, ou seja, com uma concentração de saída igual a 8,997 ppm, a corrente de saída já estaria disponível para ser regenerada e poderia ter sido reutilizada na operação 3, o que diminuiria o consumo de água primária.

Esta observação ratifica a necessidade de avaliação e consolidação do critério para a utilização da fonte regenerada, pois, neste trabalho, a mesma só pode ser utilizada no momento em que pelo menos uma operação fique satisfeita e passe a estar disponível para as demais operações no mesmo intervalo. No caso da regeneração com reuso, há uma restrição na vazão disponível para regeneração, conforme discutido no item 3.1.1.3.

No trabalho de MATIJASEVIC et al. (2010), foi considerado na programação matemática a minimização da função objetivo descrita pela Equação 12, considerando todas as unidades de tratamento disponíveis. O consumo de água obtido foi de 16,65 t/h. A diferença entre os resultados

obtidos por eles e os deste trabalho pode ser justificado pelo fato de terem incluído a otimização do tratamento de efluentes, além da minimização do consumo de água na otimização do problema, ou seja, terem feito a otimização simultânea.

Com relação à síntese do sistema de tratamento de efluentes, já havia observado que a vazão total tratada no tratamento centralizado é 24,2% superior a do distribuído. Com a Tabela 4.2.5-2, conclui-se que o custo total, considerando *CAPital EXpenditure* (CAPEX) e *OPerational EXpenditure* (OPEX), do tratamento distribuído é 14% inferior ao do centralizado.

4.3. ESTUDO DE CASO III – MOHAMMADNEJAD et al (2011)

4.3.1. DESCRIÇÃO

O estudo de MOHAMMADNEJAD et al. (2011) foi realizado em uma refinaria de petróleo de Teerã, capital da República Islâmica do Irã, entre 2006 e 2009.

A Figura 4.3.1.1 representa o fluxograma de processo simplificado da rede de água e vapor. Na época, a refinaria consumia cerca de 505 m^3/h de água.

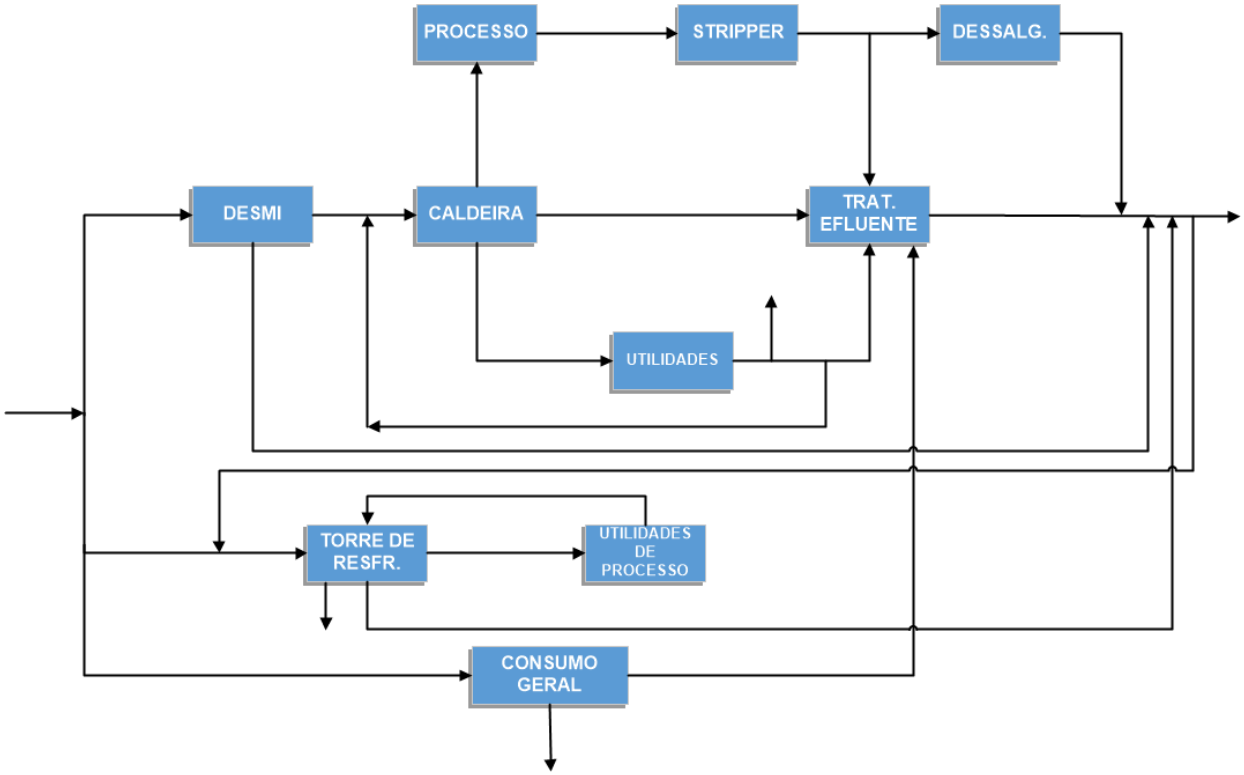

Figura 4.3.1.1 – Rede de água atual na refinaria de Teerã.
Fonte: (MOHAMMADNEJAD et al., 2011)

A partir do balanço material da rede e das restrições de cada corrente, foram escolhidos os três contaminantes chave e as operações que mais consumiam água, conforme a Tabela 4.3.2-1 e a Tabela 4.3.2-2. Ressalta-se que tais operações consomem 340 m^3/h de água, que corresponde a 67,4% do total consumido na refinaria.

Os contaminantes chave foram analisados dois a dois simultaneamente, baseados na transferência de massa de um em relação a do outro. Depois, a análise foi realizada considerando os três contaminantes simultaneamente. Nesse caso, a transferência de massa de um contaminante foi analisada em relação a dos outros dois. A avaliação da viabilidade de inserir a regeneração com reuso e/ou com reciclo na rede através do método gráfico, baseado na análise *pinch*, estudada por WANG & SMITH (1994a).

Por possuir o menor *OPerational EXpenditure* (OPEX) e a melhor Razão de Remoção (RR), o tratamento (*API AB, C*) foi adotado no estudo. A Tabela 4.3.2-3 faz um comparativo entre este tratamento e outros dois que também poderiam ser utilizados: Biológico e *FAD*.

Neste contexto, o algoritmo DFA com o cenário de **máximo reuso e com regeneração com reciclo** será aplicado considerando os três contaminantes e o mesmo processo de regeneração. Os resultados serão, então, comparados aos obtidos por MOHAMMADNEJAD et al. (2011).

4.3.2. DADOS

A Tabela 4.3.2-1 apresenta os dados operacionais limitantes para as três operações (Torre de resfriamento, dessalgadora e consumo geral) e os três contaminantes considerados (Dureza – H, Demanda Química de Oxigênio - DQO e Sólidos Totais em Suspensão - TSS).

A DQO está relacionada à carga orgânica presente no efluente.

Tabela 4.3.2-1 – Dados operacionais limitantes (MOHAMMADNEJAD et al., 2011)

Operação (k)	f_{kIN} (t/h)	f_{kOUT} (t/h)	Cont.	$C_{ik,\,max}$ (ppm)	$C_{fk,\,max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
Torre de Resfriamento (1)	113	37	H [A]	150	1250	40,70
	113	37	DQO [B]	3	10	0,26
	113	37	TSS [C]	1	2	0,037
Dessalgadora (2)	59	59	H [A]	12	160	8,73
	59	59	DQO [B]	2	5	0,18
	59	59	TSS [C]	13	20	0,41
Consumo geral (3)	168	160	H [A]	400	500	16,00
	168	160	DQO [B]	1	4	0,48
	168	160	TSS [C]	1	22	3,36

Observa-se que há perda nas operações k = 1 e k = 3. Sempre quando existem perdas ou ganhos em uma determinada operação, a mesma é dividida em duas partes após a determinação do contaminante e da operação de referência. A primeira com vazão constante e a segunda representando o ganho ou a perda de água.

A Tabela 4.3.2-2 apresenta as eficiências, as concentrações máximas de entrada e o fator *OPerational EXpenditure* (OPEX) das unidades de tratamento (API AB, C – API, Biológico e FAD).

Tabela 4.3.2-2 – Eficiência, concentrações máximas de entrada e fator OPEX das unidades de tratamento (MOHAMMADNEJAD et al., 2011)

Unidade de Tratamento	Razão de Remoção (RR) - %			$C_{e,MÁX.}$ (ppm)			Fator OPEX	CAPEX ($)	OPEX ($/h)
	H [A]	DQO [B]	TSS [C]	H [A]	DQO [B]	TSS [C]			
API AB, C (API)	30%	75%	98%	-	350	500	0,2	$4800 \times f^{0,7}$	0
Biológico	-	61%	80%	-	260	25	0,7	$12600 \times f^{0,7}$	0,0067 x f
FAD	-	3%	80%	-	∞	100	0,5	-	-

Os limites ambientais dos poluentes que podem ser descartados no ambiente por categorias diferentes do receptor natural estão consolidados na Tabela 4.3.2-3.

Tabela 4.3.2-3 – Limites ambientais dos poluentes

Contaminante	C (ppm)	Referência
H [A]	15	Resolução CONAMA nº 430/2011
DQO [B]	10	Resolução CONAMA nº 020/1986
TSS [C]	500	Resolução CONAMA nº 357/2005

4.3.3. APLICAÇÃO DO DFA

Procedendo da mesma maneira que no item 4.2.3, para a determinação do contaminante e da operação de referência, nota-se pela Tabela 4.3.2-1 que tanto o contaminante B quanto o C possuem a menor concentração máxima de entrada em mais operações, mas pelo fato de apenas o C apresentar um crescimento monotônico nas concentrações máximas de saída, este será considerado como contaminante de referência.

A operação 1 (k=1) será a de referência, pois é a que requer a água de maior qualidade disponível.

Logo:

Contaminante de referência: C

Operação de referência: k = 1

As constantes de transferência de massa linear ($K_{j,ref,k}$) são calculadas abaixo:

$$K_{A,C,1} = \frac{\Delta C_{A,1}}{\Delta C_{C,1}} = \frac{(1250 - 150)}{(2 - 1)} = 1100$$

$$K_{A,C,2} = \frac{\Delta C_{A,2}}{\Delta C_{C,2}} = \frac{(160 - 12)}{(20 - 13)} = 21{,}143$$

$$K_{A,C,3} = \frac{\Delta C_{A,3}}{\Delta C_{C,3}} = \frac{(500 - 400)}{(22 - 1)} = 4{,}762$$

$$K_{B,C,1} = \frac{\Delta C_{B,1}}{\Delta C_{C,1}} = \frac{(10 - 3)}{(2 - 1)} = 7$$

$$K_{B,C,2} = \frac{\Delta C_{B,2}}{\Delta C_{C,2}} = \frac{(5 - 2)}{(20 - 13)} = 0{,}428$$

$$K_{B,C,3} = \frac{\Delta C_{B,3}}{\Delta C_{C,3}} = \frac{(4 - 1)}{(22 - 1)} = 0{,}143$$

Pelo fato de ter sido considerada a disponibilidade de água primária isenta de contaminantes (0 ppm), a etapa 2 do item 3.1.2, para ajustar as concentrações máximas de entrada de todos os contaminantes na operação de referência, será necessária, para que a transferência de massa seja mantida.

Como a concentração de entrada de todos os contaminantes em k = 1 é diferente de 0 ppm, este valor será assumido e as respectivas concentrações de saída deverão ser recalculadas, com a aplicação da constante de transferência em relação ao contaminante C.

Equação 15: $K_{A,C,1} = 1100 = \frac{(x-0)}{(2-1)} \rightarrow x = 1100\, ppm$

Equação 16: $K_{B,C,1} = 7 = \frac{(x-0)}{(2-1)} \rightarrow x = 7\, ppm$

Equação 17: $K_{A,C,1} = 1100 = \frac{(1100-0)}{(x-0)} \rightarrow x = 1\, ppm$

Destaca-se que a concentração do próprio contaminante de referência precisou ser ajustada. Para isto, utilizou-se a constante $K_{A,C,1}$ com os valores corrigidos das concentrações de entrada e saída do contaminante A, conforme Equação 17.

A Tabela 4.3.3-1 mostra as novas concentrações ajustadas deste contaminante, entre colchetes, na operação de referência, abaixo das concentrações correspondentes do contaminante de referência.

Tabela 4.3.3-1 – Concentrações ajustadas do contaminante B em k = 1 com o contaminante C como referência

Contaminante	Concentração em ppm				
C	[0]	[1]	13	20	22
A (k=1)	[0]	[1100]			
B (k=1)	[0]	[7]			

Na etapa 3 do item 3.1.2, é identificada a necessidade de ajustes nas concentrações do contaminante de referência baseados no comportamento dos demais contaminantes nas demais operações ($k \neq 1$), para assegurar que as possibilidades de reuso do efluente da operação de referência estejam presentes no DFA montado apenas em relação ao contaminante de referência.

Com isto, a Tabela 4.3.3-2 informa se cada contaminante j atende ou não a condição $C_{j,out/1} \leq C_{j,in/k}$ ($\forall\ k, \ni k \geq 2$).

Tabela 4.3.3-2 – Verificação da concentração dos demais contaminantes nas demais operações em relação a de referência

Contaminante	$\boldsymbol{C_{j,\,OUT/1} \leq C_{j,\,IN/k}}$ ($\forall \boldsymbol{k}, \ni \boldsymbol{k} \geq \mathbf{2}$)
H [A]	FALSO
DQO [B]	FALSO

Nota-se que ambos os contaminantes não atendem ao critério e, consequentemente, haverá a necessidade de ajustar a concentração do contaminante de referência C em cada operação k em que a condição não foi verdadeira, neste caso nas duas outras operações (k = 2 e 3).

Como nestas duas operações os dois contaminantes não satisfizeram a condição da Tabela 4.3.3-2, escolheu-se o contaminante A para ser base do ajuste, em virtude de apresentar a pior situação.

Para realizar este ajuste, mantendo a compatibilidade entre as correntes e permitindo a avaliação da possibilidade de reuso das correntes de saída da operação de referência, inicia-se a etapa 4 do item 3.1.2.

Em k = 2, em relação ao contaminante A, a partir de $C_{A,in/2}$ = 12 ppm e $K_{A,C,1}$ = 1100, a concentração de entrada correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{A,C,1} = 1100 = \frac{(1250 - 12)}{(1 - x)} \rightarrow x = 0{,}01\, ppm$$

Com a nova concentração de entrada do contaminante de referência e a partir de $C_{A,out/2}$ = 160 e $K_{A,C,2}$ = 21,143, a concentração de saída correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{A,C,2} = 21{,}143 = \frac{(160 - 12)}{(x - 0{,}01)} \rightarrow x = 7\, ppm$$

Em k= 3, em relação ao contaminante A, a partir de $C_{A,in/3}$ = 400ppm e $K_{A,C,1}$ = 1100, a concentração de entrada correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{A,C,1} = 1100 = \frac{(1100 - 400)}{(1 - x)} \rightarrow x = 0{,}364\, ppm$$

Com a nova concentração de entrada do contaminante de referência e a partir de $C_{A,out/3}$ = 500 e $K_{A,C,3}$ = 4,762, a concentração de saída correspondente do contaminante de referência é dada por:

$$K_{A,C,3} = 4{,}762 = \frac{(500 - 400)}{(x - 0{,}364)} \rightarrow x = 21{,}36\, ppm$$

A Tabela 4.3.3-3 consolida na primeira linha as concentrações originais e as ajustadas, entre colchetes, do contaminante de referência baseado no comportamento dos outros contaminantes nas outras operações além da de referência.

Na segunda linha constam as concentrações ajustadas do contaminante B em k=1, em negrito e vermelho. Nas demais linhas, as concentrações

originais dos contaminantes A e B na operação em que foi identificada a necessidade de ajuste no contaminante de referência.

Tabela 4.3.3-3– Matriz de concentrações ajustadas

Contaminante	Concentração em ppm								
C	**0**	[0,01]	[0,364]	**1**	[7]	13	20	[21,36]	22
A (k=1)	**0**			**1100**					
B (k=1)	**0**			**7**					
A (k=2)		12			160				
A (k=3)			400					500	

Os dados operacionais limites em função do contaminante de referência, após o ajuste de concentrações realizado anteriormente, encontram-se na Tabela 4.3.3-4. Eles serão utilizados para elaborar o DFA, determinar a concentração de *pinch,* e para gerar a estrutura do sistema de água simultaneamente.

Tabela 4.3.3-4 – Dados limites do estudo de caso com concentrações ajustadas

Operação (k)	f_{kIN} (t/h)	f_{kOUT} (t/h)	Cont.	$C_{ik,\,max}$ (ppm)	$C_{fk,\,max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
Torre de Resfriamento (1)	113	37	TSS [C]	0	1	0,037
Dessalgadora (2)	59	59	TSS [C]	0,01	7	0,41
Consumo geral (3)	168	160	TSS [C]	0,364	21,36	3,36

Ressalta-se que as concentrações máximas de entrada e saída do contaminante de referência e as cargas de contaminantes em cada operação não são violadas.

Como mencionado anteriormente, observa-se que há perda nas operações k = 1 e k = 3. Com isto, deve-se dividi-las em duas partes. A primeira com vazão constante e a segunda representando a perda de água, conforme a Tabela 4.3.3-5.

Tabela 4.3.3-5 – Dados limites do estudo de caso com concentrações ajustadas e divisão das operações com perda de água

Operação (k)	f_k (t/h)	Cont.	$C_{ik, max}$ (ppm)	$C_{fk, max}$ (ppm)	Δm_k (kg/h)
1.1	37	TSS [C]	0	1	0,037
1.2	76	TSS [C]	0	-	0,00
2	59	TSS [C]	0,01	7	0,41
3.1	160	TSS [C]	0,364	21,36	3,36
3.2	8	TSS [C]	0,364	-	0,0029

Do mesmo modo que foi feito no estudo de caso anterior, o DFA foi construído conforme a etapa 5 do item 3.1.1.1, pois o cenário de máximo reuso será realizado primeiro com o objetivo de determinar a concentração de *pinch*, que será utilizada posteriormente na determinação da concentração de saída do processo de regeneração com os valores de Razão de Remoção (RR) informados na Tabela 4.3.2-2, adotado no cenário de **regeneração com reciclo** a ser estudado. A diferença é que para este caso, a vazão das correntes regeneradas é considerada como ilimitada quando reciclada, conforme 3.1.1.4. Com isto, o algoritmo passa a ser similar ao caso de múltiplas fontes externas, demonstrado no item 3.1.1.2.

O DFA para máximo reuso pode ser analisado na Figura 4.3.3.1, onde a concentração de *pinch* é igual a 0,364 ppm. É de suma importância destacar que a corrente regenerada só fica disponível para uso no terceiro intervalo de concentração, em virtude da operação k = 1 tornar-se satisfeita. Neste caso, a mesma foi utilizada nas operações k = 2 e 3. Como no intervalo 2 não havia fonte externa regenerada, foi necessário utilizar água primária para a remoção da primeira carga de contaminantes da operação k = 2. O consumo de água primária para este caso foi de 299,57 t/h, 11,9% inferior aos 340 t/h consumidos atualmente pelas principais operações consumidoras consideradas. Outra observação importante é que para a perda na operação k = 3, representada no DFA pela operação 3.2, escolheu-se o efluente da operação k = 2, a 7 ppm, para ser misturado a 7,58 t/h de água limpa, com o intuito de se evitar mais uma divisão de correntes, caso tivesse sido escolhida a operação k = 3.

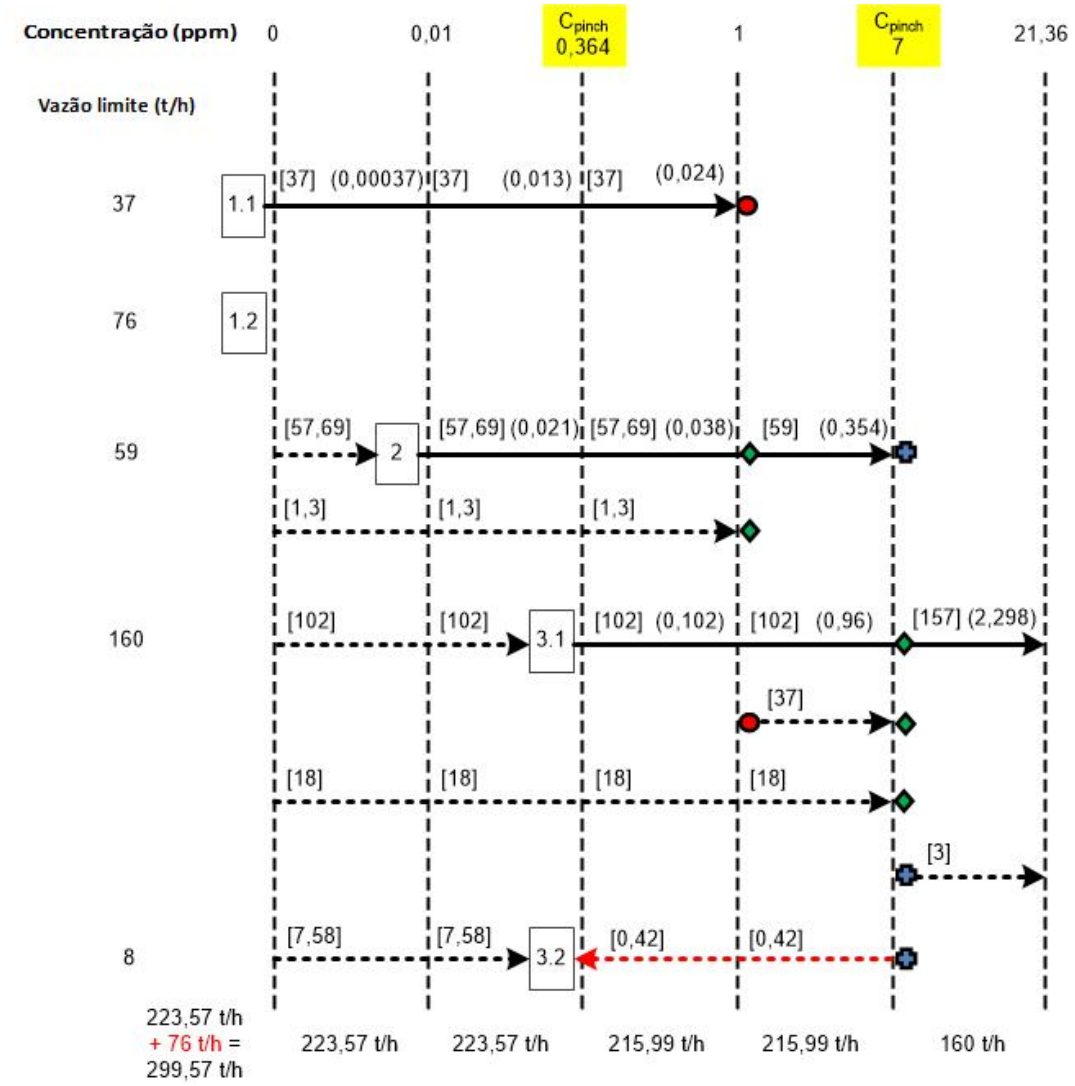

Figura 4.3.3.1 – DFA para máximo reuso. Estudo de caso III.

Para o cenário de regeneração com reciclo, a Figura 4.3.3.2 mostra que o consumo de água primária foi reduzido para 170,42 t/h, 49,9% inferior ao consumo atual da rede e 11,2% menor que os 191,65 t/h da rede obtida por MOHAMMADNEJAD et al. (2011) ao considerarem regeneração com reuso e com reciclo e a transferência simultânea dos três contaminantes. A concentração de regeneração foi obtida aplicando a Razão de Remoção (RR) do processo de tratamento escolhido (API) na concentração de *pinch* (0,364 ppm). Como o contaminante de referência é o TSS e a eficiência do tratamento API para este contaminante é de 98%, a concentração de regeneração foi obtida da seguinte forma:

Equação 18: $C_{reg} = C_{pinch}\ x\ (1 - RR) = 0{,}364\ x\ (1 - 98\%) = 0{,}007\ ppm$

Assim como levantado no cenário de máximo reuso, a fonte externa regenerada só fica disponível no quarto intervalo de concentração, após a operação k = 1 tornar-se satisfeita.

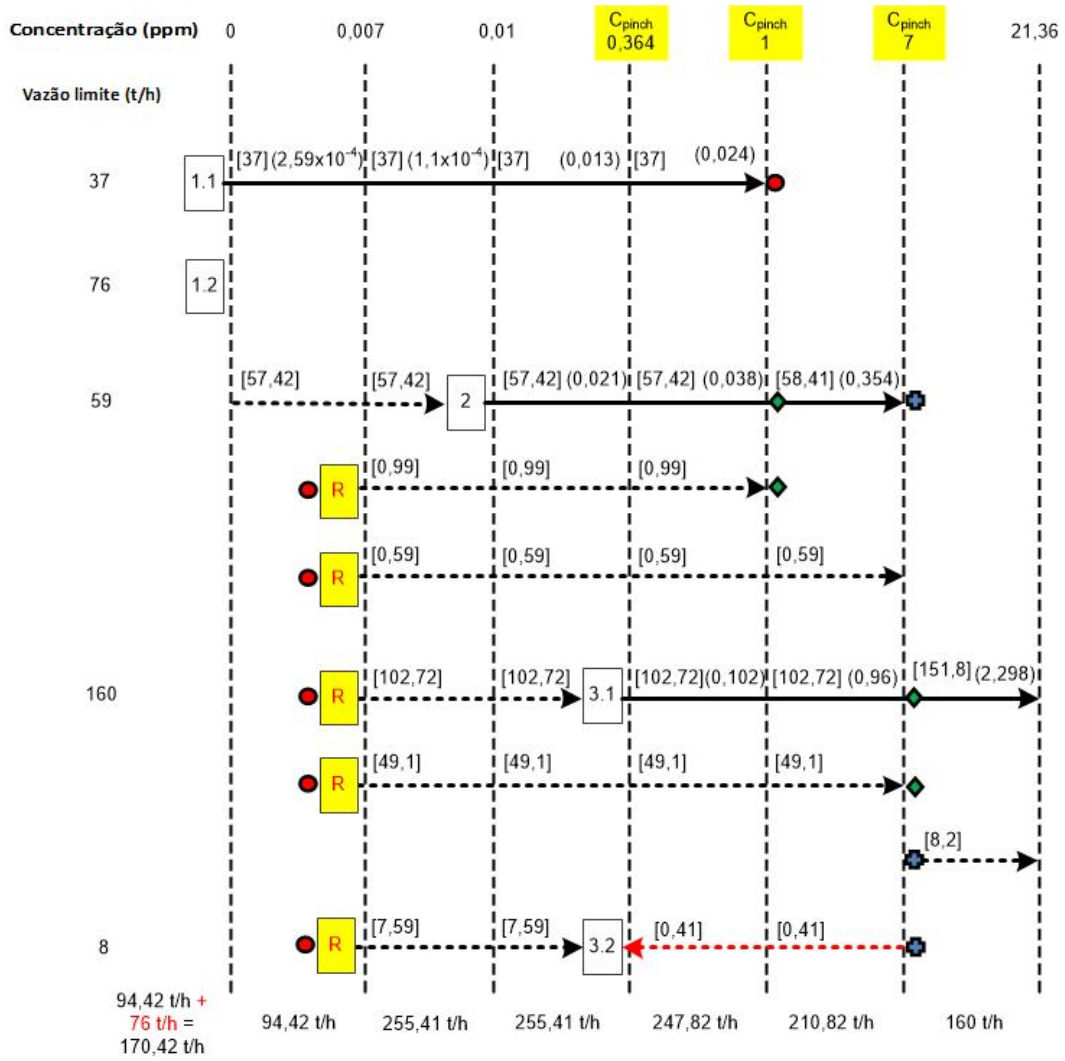

Figura 4.3.3.2 – DFA para regeneração com reciclo. Estudo de caso III.

A Figura 4.3.3.3 representa a estrutura do sistema de água para máximo reuso, correspondente ao DFA da Figura 4.3.3.1. A partir dela, identificou-se que as concentrações de entrada e saída do contaminante B foram violadas. Para solucionar este problema, pode-se aumentar a vazão de água primária ou alterar o balanço para adequar as concentrações aos valores limitantes. Pelo fato da rede sem otimização considerada no trabalho de MOHAMMADNEJAD

et al. (2011) possuir um unidade de tratamento (vide Figura 4.3.1.1), optou-se por incluir uma a montante da operação k = 3, o que foi suficiente para enquadrar as concentrações sem a necessidade de aumentar o consumo de água primária. A nova estrutura pode ser vista na Figura 4.3.3.4.

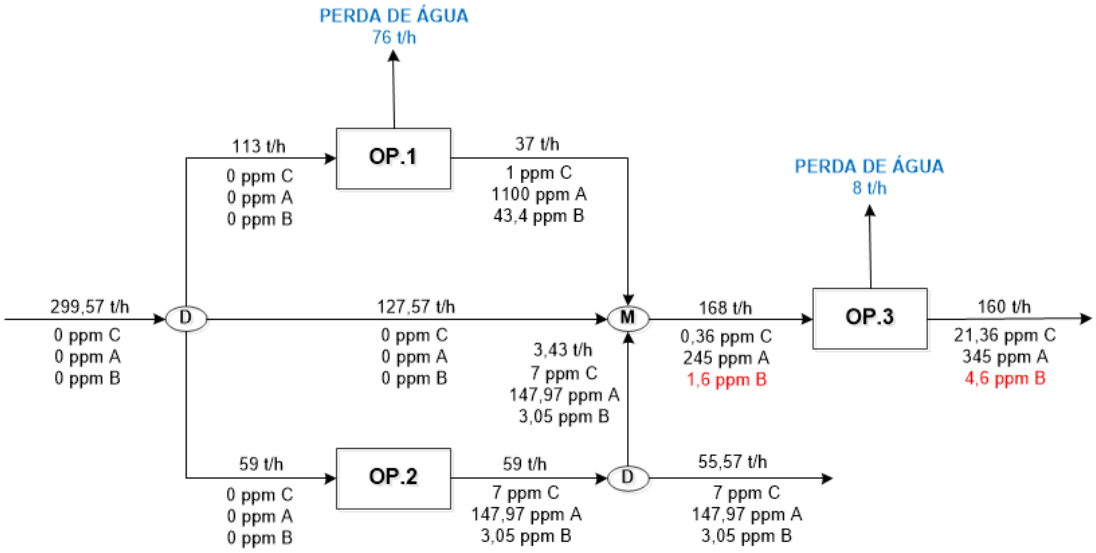

Figura 4.3.3.3 – Estrutura do sistema de água para máximo reuso correspondente ao DFA da Figura 4.3.3.1

Já a estrutura para regeneração com reciclo encontra-se na Figura 4.3.3.5. Dois pontos necessitam ser destacados: o primeiro é que para que o reciclo fosse disponibilizado a 0,007 ppm do contaminante de referência, conforme considerado na construção do DFA, foi necessária a inclusão de duas unidades de tratamento API, sendo que na segunda é possível ter um *by-pass* de 1 t/h. Desta forma, a vazão total a ser regenerada foi de 161 t/h + 160 t/h = 321 t/h. O segundo ponto é que para calcular as concentrações dos demais contaminantes nas operações, misturadores e divisores de correntes após o reciclo, resolveu-se um sistema de equações lineares formados por 9 equações e 9 incógnitas, mediante o pivoteamento de uma matriz 9x9. Tais equações referem-se aos balanços de massas nas operações, misturadores e divisores de correntes.

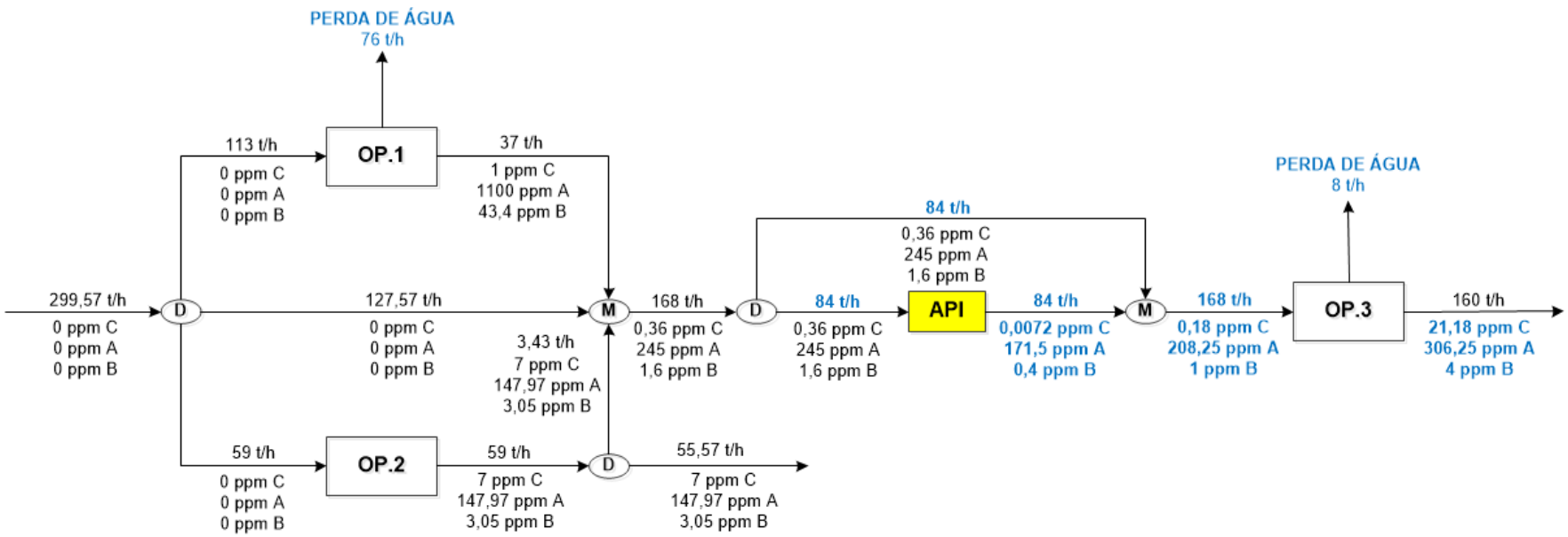

Figura 4.3.3.4 – Estrutura para máximo reuso. Estudo de caso III.

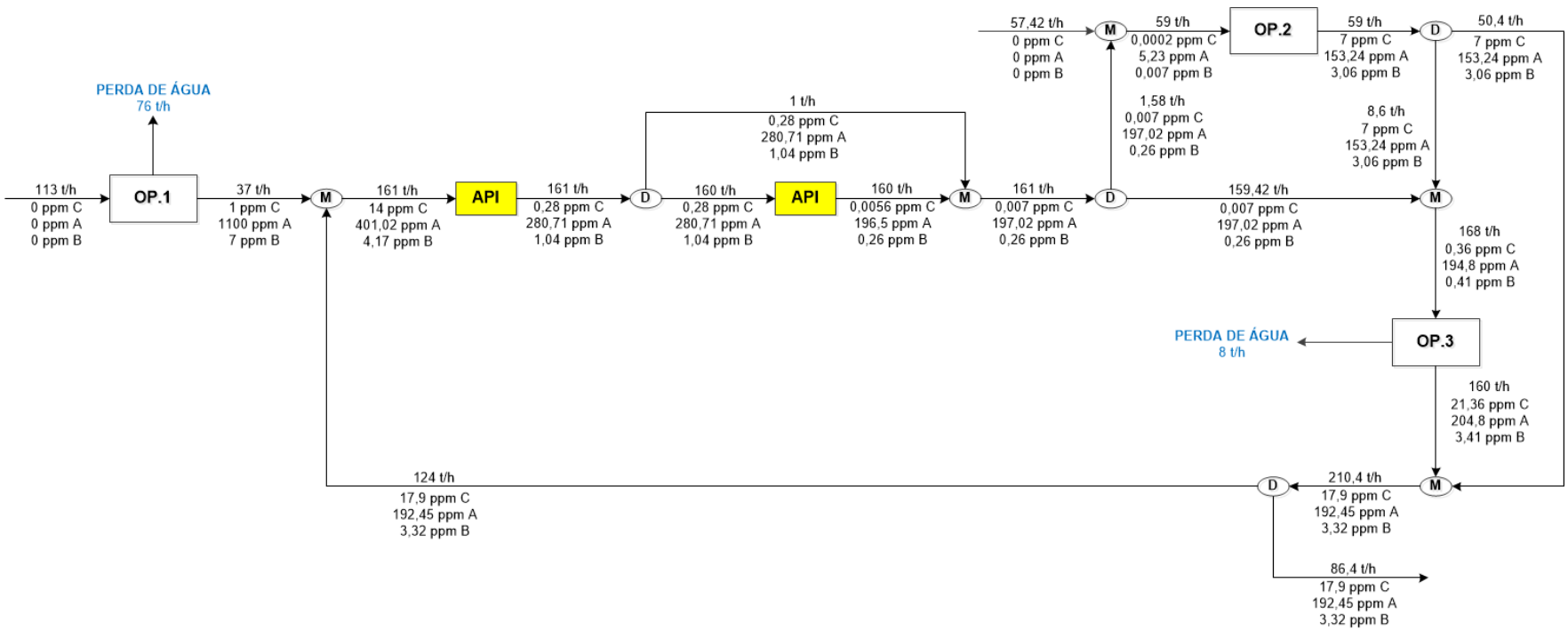

Figura 4.3.3.5 – Estrutura completa para regeneração com reciclo. Estudo de caso III.

4.3.4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Do mesmo modo que no estudo de caso anterior, a avaliação econômica foi realizada com base na Equação 12, do item 3.3.

Na aplicação do DFA, a unidade de tratamento *API* foi utilizada como regenerador. Com as vazões de água primária e água regenerada calculadas no item 4.3.3, obteve-se os seguintes custos para cada caso avaliado, mostrados na Tabela 4.3.4-1.

Tabela 4.3.4-1 – Custos totais da rede. Estudo de caso III.

Cenário	FW (t/h)	F_{REG} (t/h)	Custo com água primária (R$/a)	CAPEX (R$)	OPEX (R$/a)	Custo total da planta (R$/a)
Sem reuso	340	-	12670247,56	0,00	0,00	12670247,56
Máximo reuso	299,57	84	11163606,06	272621,21	0,00	11436227,28
Regeneração com reciclo	170,42	321	6350775,26	696815,28	0,00	7047590,55
Regeneração com reuso e reciclo (MOHAMMADNEJAD et al, 2011)	191,85	178,7	7149373,51	462435,68	0,00	7611809,19

4.3.5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A Tabela 4.3.5-1 compara os resultados obtidos referentes ao consumo de água primária para cada cenário estudado e com relação aos calculados no trabalho de MOHAMMADNEJAD et al. (2011). A partir dela, conclui-se que o método de regeneração com reciclo foi o que apresentou melhores resultados, reduzindo em 49,9 % o consumo de água primária na planta, atendendo às concentrações limites de cada operação considerada.

Tabela 4.3.5-1 – Comparação do consumo de água primária entre cenários

Cenário	Método	FW (t/h)	Δ
Sem reuso	-	340	-
Máximo reuso	DFA	299,57	-11,9%
Regeneração com reciclo	DFA	170,42	-49,9%
Regeneração com reuso e reciclo (MOHAMMADNEJAD et al, 2011)	Gráfico	191,85	-43,6%

Em função do observado na Tabela 4.3.5-1, a Tabela 4.3.5-2 mostra que os custos totais, com água primária, *CAPital EXpenditure* (CAPEX) e *OPerational EXpenditure* (OPEX) do cenário de regeneração com reciclo foram

os menores, contribuindo com uma redução nos custos em 44,4% em relação à rede atual.

Tabela 4.3.5-2 – Comparação do custo total da planta para cada cenário

Cenário	Método	Custo total da planta (R$/a)	Δ
Sem reuso	-	12.670.247,56	-
Máximo reuso	DFA	11.436.227,28	-9,7%
Regeneração com reciclo	DFA	7.047.590,55	-44,4%
Regeneração com reuso e reciclo (MOHAMMADNEJAD et al, 2011)	Gráfico	7.611.809,19	-39,9%

O DFE não foi aplicado para a síntese do tratamento distribuído do cenário de máximo reuso e será proposto como trabalho futuro. Para o cenário de regeneração com reciclo, como só há uma corrente de efluente, o tratamento distribuído não é aplicável.

5. CONCLUSÕES

A aplicação do DFA e do DFE em todos os estudos de casos mostrou a versatilidade, agilidade e simplicidade das ferramentas, podendo contribuir para o projeto de reavaliação das redes de água existentes ou de novas, mais eficientes e com menores custos e da síntese de sistemas de tratamento distribuído de efluentes. Entretanto, há a necessidade de reavaliar o critério para a utilização da fonte de água regenerada, além de aprimorar a representação gráfica do DFE e a definição da unidade de tratamento a ser considerada quando mais de uma está disponível.

Em relação ao critério para a utilização da fonte regenerada, neste trabalho foi considerado que o uso de fontes regeneradas só pode ser realizado no intervalo em que ao menos uma operação tornar-se satisfeita, ou seja, quando toda a carga de contaminantes for transferida. Uma alternativa seria considerar a utilização da fonte regenerada a qualquer momento, desde que o balanço de massa global e por contaminante seja atendido. Estas opções podem impactar diretamente nos resultados, como observado no Estudo de Caso II.

Em relação à consolidação do DFE, concluiu-se que a sua representação gráfica poderia ser aprimorada, visto que atualmente as operações são representadas por setas onde a origem localiza-se na concentração de descarte e o destino na concentração do efluente na saída da respectiva operação. Após a construção do DFE, o sistema de tratamento distribuído de efluentes é construído a partir do último intervalo de concentração. Uma proposta seria inverter a direção das setas, partindo da concentração do efluente para a de descarte, permitindo assim que o fluxograma fosse construído de forma mais fácil e compreensível.

Na disponibilidade de mais de uma unidade de tratamento, além do critério de custo de investimento (CAPEX) e de operação (OPEX), outros critérios devem ser levados em consideração, tais como confiabilidade e restrições à corrosão.

A tendência é de que os problemas de minimização do consumo de água e de síntese do sistema de tratamento distribuído de efluentes sejam tratados de forma concomitante, ao invés de em série como ocorre na

aplicação do DFA e DFE atualmente. Desta forma, é fundamental que seja desenvolvido um algoritmo híbrido, unificando os conceitos do DFA com os do DFE, possibilitando a obtenção simultânea da rede de água e do sistema de tratamento que agreguem ao mínimo consumo de água e a mínima vazão de efluente a ser tratado, de forma que o custo da planta seja também avaliado.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Durante a elaboração deste trabalho, foram surgindo algumas ideias e sugestões para que sejam avaliadas em futuros trabalhos. São elas:

- Utilização da unidade de tratamento biológico no DFE do estudo de caso I para avaliar se a vazão de efluente a ser tratado e o custo da planta serão melhores do que os obtidos com a unidade *STR*;
- Aplicação do DFA e DFE em outros dados de refinarias existentes ou em dados de simulações para refinarias a serem construídas;
- Avaliação de mais redes em um mesmo cenário, levando em consideração questões econômicas, restrições de processo, segurança e arranjo da unidade, ou seja, avaliar melhor a versatilidade em termos estruturais que, principalmente, o DFA oferece;
- Aplicação do DFE à rede do cenário de máximo reuso obtido no Estudo de Caso III;
- Revisão da representação gráfica do DFE, para que o sentido das setas de cada operação seja o da concentração do efluente da planta para a de descarte do contaminante de referência. Esta mudança contribuirá para um melhor entendimento da construção do fluxograma;
- Desenvolvimento do algoritmo DFAE (Diagrama de Fontes de Águas e Efluentes) para a síntese de uma rede com minimização do consumo de água concomitantemente com a proposição de um sistema de tratamento distribuído de efluentes;
- Inserção do algoritmo DFE em Microsoft Excel® para agilizar a análise, trazendo os mesmos benefícios que o *software MINEA* proporcionou;
- Revisão do critério de escolha do contaminante de referência do MINEA, pois foi observado que o mesmo considera o contaminante com a maior carga como sendo de referência e o

critério atual, utilizado neste trabalho, aquele que possuir a menor concentração máxima de entrada em uma maior quantidade de operações e que apresentar um crescimento monotônico nas concentrações máximas de saída;

- Dimensionamento das unidades de tratamento após a aplicação do DFE.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A. C., & SMITH, R. (1998). Wastewater minimisation of industrial systems using an integrated approach. *Computers and Chemical Engineering, 22*, pp. S741-S744.

ANA. (2011). *Conjunto dos Recursos Hídricos do Brasil, Informe 2011, Páginas 22, 41.* Acesso em 29 de Março de 2012, disponível em Site da ANA: http://conjuntura.ana.gov.br/conjuntura/Downloads/2011/1%20-%20RELAT%C3%93RIO%20DE%20CONJUNTURA%20-%20INFORME/Conjuntura_2011.pdf

ANA. (2012). *Atlas Brasil - Abastecimento Urbano de Águas.* Acesso em 26 de Março de 2012, disponível em Site da ANA: http://atlas.ana.gov.br/Atlas/forms/RegioesAdministrativas.aspx

ARGÁEZ, A. A., KOKOSSIS, A. C., & SMITH, R. (2007). The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. *Chemical Engineering Journal, 128*.

BAGAJEWICZ, M. (2000). A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. *Computers and Chemical Engineering, 24*, pp. 2093–2113.

BAGAJEWICZ, M. J., & SAVELSKI, M. (2001). On the use of linear models for the design of water utilization systems. *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, 79*(A).

BANDYOPADHYAY, S., GHANNEKAR, M., & PILLAI, H. (2006). Process Water Management. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 45*, pp. 5287-5297.

BRASIL, N. L., ARAÚJO, M. A., & DE SOUZA, E. C. (2012). *Processamento de Petróleo e Gás - Petróleo e seus derivados / Processamento Primário / Processos de Refino / Petroquímica / Meio Ambiente.* LTC. Páginas 1-7; 23-24; 48-58.

CASTRO, P., MATOS, H., & NOVAIS, A. (2007). An efficient heuristic procedure for the optimal design of wastewater treatment systems. *Resources Conservation & Recycling, 50*, pp. 158-185.

CASTRO, P., MATOS, H., FERNANDES, M. C., & NUNES, C. P. (1999). Improvements for mass-exchange networks design. *Chemical Engineering Science, 54*, pp. 1649-1665.

CHANG, C., & LI, B. (2005). Improved Optimization Strategies for Generating Practical Water-Usage and Treatment Network Structures. *Ind. Eng. Chem. Res., 44*, pp. 3607-3618.

CHEN, C. L., & HUNG, P. S. (2005). Simultaneous synthesis of mass exchange networks for waste minimization. *Computers and Chemical Engineering, 29*, pp. 1561–1576.

DELGADO, B. E. (2008). *Síntese de sistemas de regeneração e tratamento final de efluentes.* Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro: Tese (Doutorado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos).

DENG, C., FENG, X., & WEN, Z. (2013). Optimization of water network integrated with process models. *Clean Techn Environ Policy, 15*, pp. 473–487.

DOUGLAS, J. (1988). *Conceptual Design of Chemical Process.* McGraw-Hill Editions, Chemical Engineering Series, McGraw Hill Book Company.

EPE. (2013). *Balanço Energético Nacional 2013.* Acesso em 23 de Setembro de 2013, disponível em Site da EPE: https://ben.epe.gov.br/

FAN, X. Y., LI, Y. P., LIU, Z., & PAN, C. H. (2012). A new design method fo rwater-using networks of multiple contaminants with the concentration potential concepts. *Chemical EngineeringScience, 73*, pp. 345–353.

FARIA, D. C., & BAGAJEWICZ, M. J. (2010). Comparative Analysis of Different Assumptions for the Design of Single-Contaminant Water Networks. *Chem. Eng. Comm., 197*, pp. 859–880.

FARIA, D. C., DE SOUZA, A. A., & DE SOUZA, S. M. (2009). Optimization of water networks in industrial processes. *Journal of Cleaner Production, 17*, pp. 857–862.

FENG, X., BAI, J., & ZHENG, X. (2007). On the use of graphical method to determine the targets of single-contaminant regeneration recycling water systems. *Chemical Engineering Science, 62*, pp. 2127-2138.

FRANCISCO, F. S., MELLO, F. C., PESSOA, F. L., & QUEIROZ, E. M. (2013). Gerenciamento do consumo de águas em refinarias - Um estudo de

caso utilizando o Diagram de Fontes de Água. *7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (PDPETRO)*.

GALAN, B., & GROSSMANN, I. (1998). Optimal design of distributed wastewater treatment networks. *Ind Chem Res, 37*, pp. 4036-4048.

GIORDANO, G. (1999). *Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos.* Universidade Federal Fluminense. Niterói - RJ: Dissertação de Mestrado.

GIORDANO, G. (1999). *Tratamento e controle de efluentes industriais.* Acesso em 29 de Março de 2012, disponível em http://www.cepuerj.uerj.br/insc_online/itaguai_2011/edital/superior/biologo/Apostila%20-%20Tratamento%20de%20efluentes%20industriais.pdf

GNIP. (2013). Acesso em 15 de Novembro de 2013, disponível em Site do Grupo Nacional para a Integração de Processos: http://gnip.ist.utl.pt/~gnip.daemon/index.php?option=com_content&view=article&id=8&Itemid=110

GOMES, J. F. (2002). *Procedimento para a minimização de efluentes aquosos.* Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado Escola de Química/UFRJ.

GOMES, J. F., MIRRE, R. C., DELGADO, B. E., QUEIROZ, E. M., & PESSOA, F. L. (2013). Water Sources Diagram in Multiple Contaminant Processes: Maximum Reuse. *Ind. Eng. Chem. Res., 52*, pp. 1667-1677.

GOMES, J. F., QUEIROZ, E. M., & PESSOA, F. L. (2007). Design procedure for water/wastewater minimization: single contaminant. *Journal of Cleaner Production, 15*, pp. 474-485.

GOMEZ, J., SAVELSKI, M., & BAGAJEWICZ, M. (2000). On a systematica design procedure for water utilization systems in refineries and process plants. *Chem Eng Commun*.

GUNARATNAM, M., ALVA-ARGÁEZ, A., KOKOSSIS, A., KIM, J., & SMITH, R. (2005). Automated Design of Total Water Systems. *Ind. Eng. Chem. Res., 44*, pp. 588-599.

HUANG, C., CHANG, C., LING, H., & CHANG, C. (1999). A Mathematical Programming Model for Water Usage and Treatment Network Design. *Industrial Engineering Chemistry Research, 38*, pp. 2666-2679.

HUNGARO, L. M. (2005). *Procedimento para avaliação de tratamentos distribuídos para efluentes líquidos.* Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro: Tese .

KARUPPIAH, R., & GROSSMANN, I. (2006). Global optimization for the synthesis of integrated water systems in chemical process. *Computers and Chemical Engineering, 30*, pp. 650-673.

KIM, J. K. (2012). System analysis of total water systems for water minimization. *Chemical Engineering Journal, 193-194*, pp. 304–317.

KOPPOL, A. P., BAGAJEWICZ, M. J., DERICKS, B. J., & SAVELSKI, M. J. (2003). On zero water discharge solutions in the process industry. *Advances in Environmental Research, 8*, pp. 151–171.

KUMARAPRASAD, G., & MUTHUKUMAR, K. (2009). Design of Mass Exchange Network and Effluent Distribution System for effective water management. *Journal of Cleaner Production, 17*, pp. 1580–1593.

KUO, W., & SMITH, R. (1998). Designing for the interactions between water-use and effluent treatment. *Transactions of International Chemical Engineering, Part A, 76*, pp. 287-301.

KUO, W., & SMITH, R. (1997). Effluent Treatment System Design. *Chem Eng Science, 52*(23), pp. 4273-4290.

LIU, Z. Y., LI, Y. M., LIU, Z. H., & WANG, Y. J. (2009). A heuristic design procedure for water-using networks with multiple contaminants. *American Institute of Chemical Engineers , 55*, pp. 374-381.

LIU, Z. Y., LI, Y. M., LIU, Z. H., & WANG, Y. J. (2009). A Simple Method for Design of Water-Using Networks with Multiple Contaminants Involving Regeneration Reuse. *AIChE Journal, 55*(6), pp. 1628-1633.

LIU, Z. Y., YANG, Y., WAN, L. Z., WANG, W., & HOU, K. H. (2009). A heuristic design procedure for water-using networks with multiple contaminants. *American Institute of Chemical Engineers, 55*, pp. 374-381.

LIU, Z., SHI, J., & LIU, Z. (2012). Design of wastewater treatment networks with single contaminant. *Chemical Engineering Journal, 192*, pp. pp. 315-325.

MAGALHÃES, C. (2005). *Minimização de efluentes aquosos em refinarias usando DFA – Análise da utilização de Processos de Regeneração.* Projeto Final de Curso de Graduação, EQ/UFRJ.

MATIJASEVIC, L., DEJANOVIC, I., & SPOJA, D. (2010). A water network optimization using MATLAB—A case study. *Resources, Conservation and Recycling, 54*, pp. 1362–1367.

MIRRE, R. C. (2007). *Recuperação e reuso de água na indústria de petróleo: síntese de redes de transferência de massa.* Dissertação de Mestrado Escola de Química/UFRJ.

MOHAMMADNEJAD, S., ATAEI, A., BIDHENDI, G. R., MEHRDADI, N., EBADATI, F., & LOFTI, F. (2012). Water pinch analysis for water and wastewater minimization in Tehran oil refinery considering three contaminants. *Environ Monit Assess, 184*, pp. 2709–2728.

MOHAMMADNEJAD, S., BIDHENDI, G. R., & MEHRDADI, N. (2011). Water pinch analysis in oil refinery using regeneration reuse and recycling consideration. *Desalination, 265*, pp. 255–265.

NG, D., FOO, D., & TAN, R. (2007). Targeting for Total Water Network. 2. Waste Stream Targeting and Interactions with water system elements. *Ind Eng. Chem. Res., 46*, pp. 9114-9125.

PAN, C., SHI, J., & LIU, Z. Y. (2012). An Iterative Method for Design of Water-Using Networks with Regeneration Recycling. *American Institute of Chemical Engineers, 58*(2), pp. 456–465.

QUEIROZ, E. M., & PESSOA, F. L. (2005). Capítulo 8: Integração de processos: uma ferramenta para minimizar o consumo energético e o impacto ambiental. In: P. A. JR. MELO, *Fronteiras da Engenharia Química I - Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ* (pp. 211-249). Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ.

RAMALHO, R. S. (1977). Introduction to wastewater treatment process. *Laval University Academic Press*.

SANTOS, R. P. (2007). *Extensão e Automatização do Diagrama de Fontes de Água usado no Gerenciamento e Consumo de Água em Plantas Industriais.* Rio de Janeiro, RJ: Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos EQ/DEQ/UFRJ, UFRJ.

SAVELSKI, .. J., & BAGAJEWICZ, M. J. (2003). On the necessary conditions of optimality of water utilization systems in process plants with multiple contaminants. *Chemical Engineering Science, 58*, pp. 5349 – 5362.

SAVELSKI, M. J., & BAGAJEWICZ, M. J. (2000). On the optimality conditions of water utilization systems in process plants with single contaminants. *Chemical Engineering Science, 55*, pp. 5035-5048.

SAVELSKI, M. J., & BAGAJEWICZ, M. J. (2001). Algorithmic procedure to design water utilization systems featuring a single contaminant in process plants. *Chemical Engineering Science, 56*, pp. 1897-1911.

SEINGHENG, H., TAN, R. R., AURESENIA, J., FUCHINO, T., & FOO, D. C. (2007). Synthesis of near-optimal topologically constrained property-based water network using swarm intelligence. *Clean Techn Environ Policy, 9*, pp. 27–36.

Site da ANP. (2013). Acesso em 11 de Novembro de 2013, disponível em ANP: http://www.anp.gov.br/?pg=7854&m=esquemas de refino&t1=&t2=esquemas de refino&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1384218117210

Site da Petrobras. (2013). Acesso em 25 de Setembro de 2013, disponível em Site da Petrobras: http://www.petrobras.com.br/pt/

Site do INEA. (2012). Acesso em 28 de Março de 2012, disponível em Site do INEA: http://www.inea.rj.gov.br/index/index.asp

Site do MMA. (2012). Acesso em 26 de Março de 2012, disponível em Site do MMA: http://www.mma.gov.br/sitio/index.php

SOO, S., TOH, E., YAP, K., NG, D., & FOO, D. (2013). Synthesis of distributed wastewater treatment networks for one- and two-contaminant systems. *Chemical Engineering Research and Design, 91*, pp. 106-119.

STATYUKHA, G., KVITKA, O., DZHYGYREY, I., & JEZOWSKI, J. (2008). A simple sequential approach for designing industrial wastewater treatment networks. *Journal of Cleaner Production, 16*, pp. 215 -224.

SU, W. N., LI, Q. H., LIU, Z. Y., & PAN, C. H. (2012). A new design method for water-using network of multiple contaminants with single internal water main. *Journal of Cleaner Production, 29-30*, pp. 38-45.

TAKAMA, N. K. (1980). Optimal water allocation in a petroleum refinery. *Computers and Chemical Engineering, 4*, pp. 251-258.

TAN, Y. L., MANAN, Z. A., & FOO, D. C. (2007). Retrofit of water network with regeneration using water pinch analysis. *Institution of Chemical Engineers Trans IChemE*(B).

Tratamento de efluentes industriais. (2006). Acesso em 26 de Março de 2012, disponível em Site da PUC Rio: http://www.dcmm.puc-rio.br/cursos/TEI/efluentes2006.pdf

TSAI, M., & CHANG, C. (2001). Water usage and treatment network design using genetic algorithms. *Industrial Engineering Chemistry Research, 40*, pp. 4874-4888.

TUNDISI, T. M., & TUNDISI, J. G. (2005). Folha Explica - A água. *Editora Publifolha, Capítulo 1*(1ª).

ULLMER, C., KUNDE, N., LASSAHN, A., GRUHN, G., & SHULZ, K. (2005). WADO: Water Design Optimization Methodology and Software for the synthesis of process water synthesis. *Journal of Cleaner Production, 13*, pp. 485-494.

ULSON DE SOUZA, A. A., FORGIARINI, E., BRANDÃO, H. L., XAVIER, M. F., PESSOA, F. L., & SOUZA, S. M. (2009). Application of Water Source Diagram (WSD) method for the reduction of water consumption in petroleum refineries. *Resources, Conservation and Recycling, 53*, pp. 149–154.

WANG, Y. P., & SMITH, R. (1994a). Wastewater minimisation. *Chemical Engineering Science, 49*(7), pp. 981-1006.

WANG, Y. P., & SMITH, R. (1994b). Design of distributed effluent treatment systems. *Chemical Engineering Science, 49*(18), pp. 3127-3145.

WANG, Y. P., & SMITH, R. (1995). Wastewater minimization with flowrate constrains. *Trans Inst Chem Eng, 73*(A), pp. 889-904.

ANEXO I - REFERÊNCIAS NORMATIVAS

A legislação brasileira prevê o controle da poluição da água pelo estabelecimento de limites de contaminantes no efluente e pela classificação dos corpos hídricos de acordo com sua qualidade e uso previsto. Uma nova instalação industrial com lançamento de efluentes não deve fazer com que um corpo de água ultrapasse os padrões estabelecidos na classe de água, considerando a soma das contribuições das várias fontes. Também não é permitido que o lançamento desse efluente cause ecotoxicidade ao corpo receptor, com base nos testes de toxicidade aguda e crônica. Desta forma, foram listadas abaixo as principais resoluções e normas federais que regulam o uso dos recursos hídricos e o lançamento de efluentes:

- Lei n° 9443/97 de 8/1/97: institui a Política Nacional de Recursos Hídricos;
- Resolução Conama n° 357 de 17/3/2005: dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências;
- Resolução Conama n° 430 de 16/5/2011: dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução Conama n° 357;
- Decreto Legislativo 204 de 7/5/2004: estabelece que os efluentes não podem conter os compostos orgânicos persistentes listados na Convenção de Estocolmo.